

giebt. Da nun ein solches theilweises Erstarren, ebenso wie das fortwährende Steigen des Siedepunkts, nicht grade als Kriterium einer reinen Substanz angesehen werden kann, so habe ich das schwer lösliche Silbersalz dargestellt und aus diesem die Säure wieder abgeschieden. Die ätherische Lösung gab jetzt beim Verdunsten direct Krystalle; ein beträchtlicher Theil destillirte bei 180° — 185° über und erstarrte sofort krystallinisch; dabei markirte sich der Siedepunkt bei 182° ; eine gewisse Menge höher siedender Producte blieb beim Erkalten flüssig. Die zwischen Papier ausgepressten Krystalle schmolzen bei 72° .

Ein Schmelzversuch mit Kali wurde genau ausgeführt wie bei der Crotonsäure aus Aldehyd. Die mit Wasser überdestillirte Säure wurde zur Hälfte neutralisirt und nochmals destillirt. Der Destillationsrückstand gab ein Silbersalz, welches die charakteristische Form des essigsäuren Silbers besass und 64,1 pCt. Ag lieferte; aus der überdestillirten Säure wurde, genau wie früher, ein klein krystallisirendes Silbersalz erzeugt, von 64,2 pCt. Ag. Dabei waren aus 0,36 Gr. Crotonsäure 0,38 Gr. Essigsäure erhalten worden, während 0,49 Gr. hätten gebildet werden können.

Man wird jetzt wohl zugeben, dass die Formel, durch welche ich die Constitution der festen Crotonsäure ausdrücken zu können glaubte, nicht so ganz unberechtigt gewesen ist; und weiter, dass ich nicht ohne Grund die Ansicht aussprach, dass mir alle theoretischen Betrachtungen, welche die Allylverbindungen als Grundlage benutzen, auf nicht ganz sicherem Boden zu stehen scheinen.

169. F. W. Daube: Ueber Curcumin, den Farbstoff der Curcumawurzel.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Farbstoff der Curcumawurzel ist bisher noch nicht im reinen Zustande dargestellt worden; man bezeichnete mit dem Namen Curcumin einen gelb färbenden, harzartigen Körper von wenig charakteristischen Eigenschaften*).

Es ist mir jetzt gelungen, reines krystallisirtes Curcumin darzustellen, und gebe ich nachstehend die Methode der Darstellung und die Eigenschaften des reinen Körpers.

Die gröblich zerkleinerte Curcumawurzel wird zunächst durch einen starken Dampfstrom von dem ätherischen Oel befreit, mit heissem Wasser gewaschen, so lange sich dieses noch färbt, abgepresst und getrocknet. Die in dieser Weise gereinigte Wurzel wird mit siedendem Benzol ausgezogen; man bedient sich dazu am zweckmässigsten

*) Berzelius, Jahresbericht XXIII (Vogel): Journal für Chemie CIII, 474 (Bolley, Suida und Daube).

eines grössern Mohr'schen Extractionsapparates, der bei einer Temperatur, nahe dem Siedepunkte des Benzols ausgesetzt wird. Die heisse benzolische Lösung scheidet beim Erkalten lebhaft orangerothe Krusten von Rohcurcumin aus. — Eine besondere Schwierigkeit zur Gewinnung des letzteren liegt darin, dass das Curcumin in Benzol nur sehr wenig löslich ist, 1 Theil davon bedarf 2000 Theile Benzol zur Lösung, es ist jedoch die Anwendung des Benzols nicht zu vermeiden, weil nur darin die in der Wurzel noch befindlichen harzigen Körper unlöslich sind. Was man bisher als Curcumin bezeichnete, ist ein Gemenge von einem Curcumin mit mehren Harzen. — Die Krusten von Rohcurcumin werden auf Fliesspapier abgepresst und in kaltem Weingeist aufgenommen, wobei kleine Mengen eines gelben flockigen Körpers zurückbleiben. Die filtrirte Lösung wird mit einer weingeistigen Lösung von Bleiacetat gefällt; dabei löst sich aber ein grosser Theil der Bleiverbindungen der freiwerdenden Essigsäure; zweckmässig setzt man deshalb vorsichtig Bleiessig zu, so aber, dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der ziegelrothe Niederschlag von Bleicurcumin wird mit Weingeist gewaschen, in Wasser vertheilt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff zerlegt. Dem Schwefelblei wird dann der Farbstoff durch siedenden Weingeist entzogen und die weingeistige Lösung langsamem Verdunsten überlassen.

In dieser Weise dargestellt, bildet das Curcumin Krystalle, die, soweit sich über dieselben ohne Messung ein Urtheil abgeben lässt, dem orthorhombischen System angehören. Es sind prismatische Formen, an welchen man die Flächen eines Prismas von ca. 100° stumpfen Winkel wahrnimmt, dessen spitze Ecken durch die Flächen eines steilen Brachydomas abgestumpft sind. Diese Flächen stellen sich zur Hauptaxe unter einem Winkel von ungefähr 42° , zwei Hemiflächen unter sich neigen sich also unter ca. 84° zusammen. An einigen Krystallen, besonders an dünnen, sind diese Dornenflächen nur schwach ausgebildet, so dass ein grosser Theil der scharfen Seitenkanten noch erübrigt, gegen welche sie sich herunterneigen; an anderen Krystallen sind diese Domenflächen länger ausgebildet, und es erscheint der Rest der scharfen Seitenkanten etwas gebogen. Die Krystalle haben scharf ausgebildete Kanten, spiegelglatte, perlmutter- bis diamantglänzende Flächen, sind entweder einzeln oder zu Büscheln gruppiert, haben einzeln bei durchfallendem Licht eine tiefweingelbe bis bernsteingelbe Farbe, die sich jedoch bei auffallendem Licht und dichter gefurchten Krystallen wie orange gelb ausnimmt. Bei auffallendem Lichte nimmt man unter dem Mikroskop einen schön blauen Lichtschein wahr, ähnlich dem des Orthoklas, Mondstein von Ceylon oder des Mikroklin von Frederikswärn. Bei Anwendung der Polarisation zeigt sich während der Kreisdringung des oberen Nicols ausser der gelben Farbe kein Wechsel; dreht man bei ge-

kreuzten Nicols die Krystalle auf dem Objectträger in ihrer eigenen Ebene, so sieht man, dass sie während einer Kreisdrehung viermal hell und viermal dunkel werden. Daraus geht zur Genüge hervor, dass die **auch schon** ohne Polarisation ganz rein aussehenden Krystalle mechanisch homogen sind und jeder einzelne derselben wirklich nur je ein Individuum ist, nicht etwa ein Aggregat, da sonst die Erscheinungen sich so ergeben müssten, wie sie von H. Fischer*) beschrieben werden.

Die bekannten Fluorescenzerscheinungen der Curcuminctur wurden an einer Lösung von reinen Curcuminkrystallen eingehender beobachtet. Bei Untersuchung der Lösung im prismatischen Spectrum zeigte sich das auf der feinen Oberfläche der Lösung aufgefangene Spectrum weit über H hinaus verlängert. Vom rothen Ende des Spectrums bis gegen F hin bleiben die Farben des auffallenden Lichtes unverändert; von da an bildet das durch Curcuminlösung modificirte Spectrum einen graugrünen Streifen, auf welchem die Linien H und die dem ultravioletten Theil des Spectrums angehörigen L, M, N u. s. w. mit grosser Deutlichkeit sichtbar sind. Bei der prismatischen Zerlegung des modificirten Spectrums zeigte sich in der Zusammensetzung des graugrünen Streifens, der an Stelle der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen auftritt, wenig Roth, während das blaue Ende fast ganz verschwindet. Dies secundäre, abgeleitete Spectrum entspricht am meisten dem von Uranglas, während bei der Vergleichung mit einer nach Goppelsröder bereiteten Morinlösung die letztere sich dadurch unterscheidet, dass das Ende deutlicher sichtbar ist.

Das Curcumin ist nicht sublimirbar; bei 165° C. beginnt es zu schmelzen und wird in höheren Temperaturen zersetzt. Die besten Lösungsmittel für Curcumin sind Weingeist und Aether; ein weniger gutes, aber sehr charakteristisches Lösungsmittel ist, wie oben angeführt, das Benzol. Concentrirte Mineralsäuren nehmen wenig Curcumin auf, aber lassen es nicht unverändert. In Alkalien löst sich der Farbstoff mit lebhaft rothbrauner Farbe und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Kalk- und Barytverbindungen erzeugen rothbraune Fällungen.

Die Bleiverbindung, dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Curcuminlösung mit weingeistigem neutralem Bleiacetat, ist ein feurig-rother Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst und durch einen Kohlensäurestrom langsam zersetzt wird, auch schon bei der Darstellung theilweise Zersetzung erleidet. Die übrigen Metallverbindungen ähneln der Bleiverbindung.

*) H. Fischer, Kritische, mikroskopische, mineralogische Studien. Freiburg 1869, pag. 63.

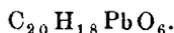
Die Elementaranalysen von, über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneten Krystallen ergaben:

	I	II	III	Mittel
Kohlenstoff	67,90	67,89	67,92	67,90 $\frac{1}{2}$
Wasserstoff	5,66	5,76	5,70	5,70 $\frac{1}{2}$
Sauerstoff	—	—	—	26,40 $\frac{1}{2}$
				100,00 $\frac{1}{2}$

Diese Resultate lassen sich in die Formel $C_{10}H_{10}O_3$ kleiden, welche erfordert:

C_{10}	...	67,42 $\frac{1}{2}$
H_{10}	...	5,62 $\frac{1}{2}$
O_3	...	26,96 $\frac{1}{2}$
		100,00 $\frac{1}{2}$

Von der oben beschriebenen Bleicurcuminverbindung wurden mehrere Bleibestimmungen nach verschiedenen Methoden gemacht; es konnte jedoch nicht mit Sicherheit daraus auf das Moleculargewicht des Curcumins geschlossen werden. Einige Bestimmungen näherten sich der Formel:



Durch Einwirkung verdünnter heisser Salpetersäure auf Curcumin erhält man Oxalsäure. Natriumamalgam entfärbt eine weingeistige Lösung vollständig.

Die mit reinem Curcumin erzeugten Farbenreactionen sind, wie zu erwarten stand, reiner und lebhafter, wie die der Curcumatinctur. Zur Prüfung der bekannten alkalischen Reaction der Curcuma mit den Krystallen bedient man sich am besten eines damit gefärbten (kalkfreien, schwedischen) Papiers. Lösungen von Alkalien erzeugen braunrothe Färbungen, die beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen. Wäscht man die durch Alkali veränderten Papiere mit verdünnten Säuren, so tritt immer, einerlei durch welches Mittel die alkalische Reaction erzeugt wurde, das ursprüngliche Gelb wieder hervor. Es bleibt nicht, wie früher angegeben wurde, eine schmutzig olivengrüne Färbung zurück; die Beobachtung einer solchen mag daher rühren, dass die Curcumatinctur ausser reinem Curcumin noch harzige Körper enthält, die eine derartige, durch Säuren nicht entfernbare Färbung zeigen. Die Farbänderung des Curcuminpapiers durch Borsäure ist durchaus verschieden von der durch Alkalien bewirkten, mehr noch die sie begleitenden Eigenschaften. Befeuchtet man Curcuminpapier mit Borsäure, so tritt, und zwar erst nach dem Trocknen, eine lebhafte rein orangerothe Färbung auf. Hat man das Curcuminpapier vorher angesäuert, so ist die Borsäurefärbung dunkler. Es rührt dies daher, dass verdünnte Mineralsäuren beim Eintrocknen auf Curcuminpapier eine schwärzliche Färbung geben, nicht aber dieselbe Färbung wie mit Borsäure. Wäscht man durch Borsäure ver-

ändertes Curcuminpapier mit verdünnter Säure, so bleibt die orange-rothe Färbung; lässt man eine schwach alkalische Flüssigkeit auf das Papier einwirken, so wird eine blaue Färbung, die aber rasch schmutzig grau wird, hervorgerufen. Bei den wenig zahlreichen charakteristischen Reactionen auf Borsäure erscheinen diese Unterscheidungen von der alkalischen Reaction nicht unwichtig, und mögen deshalb vergleichend hier zusammengestellt werden:

Veränderung des Curcuminpapiers
durch

Alkalien:

- I. braunrothe Färbung, beim Trocknen violett;
- II. durch verdünnte Säuren verschwindet die Farbänderung, das ursprüngliche Gelb erscheint wieder;
- III. verdünnte Alkalien wie I.

Borsäure:

- I. orange-rothe Färbung, nur beim Trocknen hervortretend;
- II. durch verdünnte Säuren bleibende Färbung, nie dunkler werdend;
- III. verdünnte Alkalien verändern die orange-rothe Färbung in Blau.

Die Veränderung der Farbe, welche durch Einwirkung kalter alkalischer Lösungen auf Curcumin hervorgerufen wird, kann durch Säuren wieder aufgehoben werden, dagegen wirkt die Borsäure tiefergehend auf den Farbstoff ein.

E. Schlumberger*) hat die Borsäurereaction in ihren quantitativen Verhältnissen studirt, und ohne Einwirkung von Borsäure und concentrirter Schwefelsäure eine Substanz erhalten, die er Rosocyanin nennt, weil sie durch die fuchsinrothe Farbe ihrer Lösungen und durch die blaue Farbe ihrer Metallverbindungen charakterisirt ist. Ich habe jetzt aus meinem Curcumin Rosocyanin erhalten, darf aber vorläufig noch nicht wegen meiner Analyse interpelliren. Reines Curcumin, sowie Rosocyanin lassen sich durch verschiedene Agentien in einen harzigen Körper von geringem Farbvermögen überführen, der am meisten geeignet scheint, die Beziehungen zwischen Curcumin und Rosocyanin zu erklären.

Mit der Untersuchung dieser Frage bin ich noch beschäftigt und behalte mir dieselbe vor.

Freiburg i. B., Universitäts-Laboratorium.

170. W. Knop: Notiz über Abkömmlinge von Eiweisskörpern.

(Eingegangen am 13. Juni; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einiger Zeit (Berichte der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften vom 4. Febr. 1868) habe ich angegeben, dass sich die

*) Bull. soc. chim. (2) V, 194.