

und kalt mit einer Permanganatlösung zersetzt. Das Permanganat reagirt sehr langsam in der Kälte, mässig rasch beim Erwärmen und verbrennt die färbenden Stoffe. Wird das Filtrat vom Manganniederschlag mit Salzsäure übersättigt, so fällt Naphtoesäure als schön weisses Präcipitat.

Um die Naphtoesäure zu krystallisiren, dient am besten verdünnter Weingeist oder Benzol, Wasser löst zu wenig auf. Bemerkenswerther Weise stechen die Krystalle oft ins Röthliche oder Bräunliche, wenn auch die ausgefällte oder getrocknete Säure ganz weiss war. Umkrystallisiren hilft wenig; löst man jedoch in Soda, wendet Permanganat an u. s. w., so gelingt es leicht, fast oder ganz farblose Krystalle zu erhalten. Sie zeigen starken Perlmutterglanz, bilden gewöhnlich lange breite Nadeln und gleichen täuschend den Krystallen der Benzoesäure. — Naphtoesäure aus rohem Cyannaphtalin krystallisirt nicht oder schwer, was jedenfalls an Beimengungen liegt. Die Säure gleicht auch hierin der Benzoesäure.

Wie erwartet, vermag Naphtoesäure die kostbilligere Benzoesäure in ihren Anwendungen zu ersetzen, so namentlich bei der Umwandlung des Rosanilins in Blau. Hier leistet nach Versuchen, welche wir Herrn A. Girard verdanken, die Naphtoesäure durchaus was Benzoesäure: Im gleichen Sinne theilt uns auch Herr Fabrikant A. Mylius in Basel gütigst mit, dass die Naphtoesäure mindestens ebenso schönes und feuriges Blau gebe wie Benzoesäure. Das Ergebniss dürfte noch günstiger sein, wenn statt der benutzten ziemlich rohen mit Permanganat gebleichte Säure genommen wird. — Berücksichtigt man die Kostenverhältnisse, so ist unzweifelhaft, dass der Ersatz der Benzoesäure durch Naphtoesäure erhebliche Vortheile bietet.

Zürich und Basel, Juni 1870.

203. J. Kachler: Notizen über das Curcumin.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

In dem 11. Hefte dieser Berichte (vom 27. Juni d. J.) sind von F. W. Daube (S. 609) und Iwanof-Gajewsky (S. 624) neue Untersuchungen über das Curcumin publicirt. Auch ich habe mich mit Versuchen über diesen Farbstoff beschäftigt, die ich jetzt, da schon zwei Chemiker in der gleichen Untersuchung begriffen sind, nicht weiter fortsetzen werde, deren Resultate aber als Beitrag zu den eben bekannt gewordenen doch vielleicht einer kurzen Mittheilung werth sind.

Die gemahlene Wurzel giebt einen gelben, trüben Absud, welcher sich nur durch Abseihen von der stark quellenden Faser trennen lässt. Er enthält ausser den gewöhnlichen extractiven Pflanzenbestandtheilen

etwas Farbstoff, und eine bemerkenswerthe Menge von saurem oxalsaurem Kali.

Die mit Wasser ausgezogene und wieder getrocknete Wurzel giebt zunächst an Schwefelkohlenstoff, mit welchem man sie in gläsernen Verdrängungsapparaten so lange auszieht, als sich derselbe noch färbt, eine beträchtliche Menge (ca. 8 pCt.) eines dunkelgelbroth gefärbten Oeles ab, welches beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffes hinterbleibt.

Dasselbe ist fast dickflüssig, hat einen schwach aromatischen Geruch, wird von Ammoniak und alkalischen Laugen nicht sowohl gelöst, als in eine unfiltrirbare, orangerothe Milch verwandelt. Den Versuchen, es zu verseifen, widerstand es, obwohl es in seinem übrigen Verhalten sehr den fetten Oelen gleicht, und auch auf Papier einen bleibenden Fettfleck hinterlässt.

Im reinen Zustande wahrscheinlich ungefärbt, mag es seine Farbe einer gewissen Menge darin aufgelösten Farbstoffes verdanken, den davon zu trennen jedoch vergeblich versucht wurde. Mit Natriumamalgam unter Zusatz von etwas Wasser erhitzt, lässt es sich bis zum Strohgelben entfärben. Für sich destillirt, giebt es ein bräunlich gefärbtes, dünnflüssiges Oel und viel uncondensirbare Dämpfe, während sich ein anderer Theil zersetzt. Der stechende Geruch, welcher auf Glycerinverbindungen schliessen lässt, wurde nicht bemerkt. Mit Salpetersäure oxydirt, entstehen flüchtige Fettsäuren, die sich durch Destillation mit Wasserdämpfen gewinnen lassen; ein anderer Theil des Oels verwandelt sich in eine gelbe spröde, harzartige Masse, wobei auch viel Oxalsäure gebildet wird. Es enthält an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff Mengen, die sich innerhalb der Grenzen bewegen, welche man für viele natürlich vorkommende Oele gefunden hat; nämlich 79.8 pCt. C, 9.6 pCt. H. Gajewsky fand C = 80.2, H = 10.0.

Nach dem Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und dem Verdunsten der letzten Antheile desselben, ist die Wurzel staubig trocken. Mit starkem Alkohol lässt sich jetzt aus ihr ein dunkelbraunrothes gefärbtes Harz ausziehen; dieses ist zum Theil in Aether löslich, und zwar wurde, auf die angewandte Menge der Wurzel bezogen, etwa 1½ pCt. in Alkohol löslicher, in Aether unlöslicher, und etwa 4½ pCt. in Alkohol und Aether löslicher Antheil erhalten. Der letztere Theil ist im Wesentlichen das, was man bis vor kurzem noch Curcumin nannte.

Dieses rohe Präparat wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die trübe Lösung mit Chlorcalcium gefällt, das herausfallende abfiltrirt und das gelbe Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Der entstandene flockige Niederschlag wurde bis zum Aufhören der Chlorreaction ausgewaschen, und trocknete unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einem chromgelben, sehr elektrischen Pulver ein,

welches die Farbenreactionen gab, welche Daube ausführlicher beschreibt. Es enthielt in 100 Theilen:

$$\begin{array}{r} C = 69.90 \quad 69.87 \\ H = 5.70 \quad 5.59. \end{array}$$

Wenn es sich bestätigt, dass die Formel des Curcumins ein Multipolum von C_4H_4O ist, wie aus Gajewsky's Analysen zu folgen scheint, so war das von mir analysirte Präparat schon ziemlich rein, denn diese Formel verlangt $C = 70.5$, $H = 5.9$. Das Curcumin ist jedoch krystallisationsfähig. Gajewsky und Daube analysirten krystallirte Präparate, wenn gleich mit sehr verschiedenem Erfolg, denn Daube fand um 3 pCt. C weniger, als Gajewsky's Formel verlangt.

Nach den älteren Analysen des Curcumins, zusammengehalten mit seinen Farbenreactionen, hatte ich den Gedanken gefasst, dasselbe könne vielleicht nur eine Chrysophansäure sein. Von diesem Gedanken ausgehend, unternahm ich überhaupt meine Versuche, und wenn auch, weder durch meine, noch Daube's und Gajewsky's Angaben, diese Vermuthung bestätigt wurde, so halte ich doch einen nahen Zusammenhang zwischen diesen Körpern für sehr wahrscheinlich. *)

Da es für Chrysophansäure, wie man durch Gräbe und Liebermann weiss, charakteristisch ist, dass sie, mit Zinkstaub reducirt, Anthracen liefert, so unterwarf ich einen Theil meines (amorphen) Präparates dieser Behandlung, und erhielt als Hauptproduct ein dickliches, braunes, aromatisch riechendes Oel, und in dem kälteren Theil der Röhre, in welcher der Versuch vorgenommen wurde, ein mit diesem Oel getränktes krystallinisches, strohgelbes Sublimat, dessen Menge jedoch so gering war, dass ich mich auf einen mikroskopischen Vergleich mit dem Anthracen beschränken musste, der allerdings für eine Identität dieser Krystalle mit dem Anthracen sprach.

Löst man das rohe Curcumin in sehr verdünnter warmer Aetzlauge und kocht die dunkelrothbraune Lösung mit Natriumamalgam, so entfärbt sie sich nach einiger Zeit bis zum licht Weingelben. Wenn man dann mit der Vorsicht, die Luft vollkommen abzuhalten (weil sich bei Luftzutritt die Flüssigkeit wieder dunkel färbt), mit einer Säure sättigt, so fallen licht rehfarbige zu Klumpen sich ballende

*) Chrysophansäure-Formeln		Curcumin	
neuere	ältere	nach Daube	nach Gajewsky
$C_{14}H_8O_3$	$C_{14}H_{10}O_3$	$C_{10}H_{10}O_3$	$n(C_4H_4O)$
C = 70.0	69.8	67.4	70.5
H = 3.3	4.1	5.6	5.9,
	68.1		
	4.5		

Flocken heraus, welche alle äusseren Eigenschaften eines Harzes besitzen (A).

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine, wenn auch sehr viel kleinere Menge eines zweiten Körpers, der sich mit Aether daraus ausziehen lässt, und nach dem Abdestilliren desselben als ein schwach bräunlich gefärbter Syrup hinterbleibt (B).

Das Harz (A) löst sich leicht in Weingeist, die filtrirte Lösung giebt auf Wasserzusatz eine Milch, die erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure den suspendirten Körper als flockige, schwach gefärbte Ausscheidung liefert. Nach dem Waschen und Trocknen hat man eine pulverige, licht fleischfarbige Masse, die bei 100° zusammenballt ohne zu schmelzen, und 73.77 Kohlenstoff und 7.67 Wasserstoff enthält.

Es hat dieses Harz nicht wie so manche andere schwach saure Eigenschaften, und giebt keine constanten, wenn auch amorphen Verbindungen.

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Bei der Oxydation mit schmelzendem Kali liefert es, wie viele Harze, Protocatechusäure, indessen ist die Menge dieser so gebildeten Säure nicht gross, und es bedarf hierzu eines anhaltenden Schmelzens, wobei sich der grösste Theil in gasige und kohlige Producte umsetzt. Die Identität der so erhaltenen Protocatechusäure war leicht festzustellen.

Das vorerwähnte syrupartige Product der Reduction des Curcumin mit Natriumamalgam (B) enthält vornehmlich einen Körper, der schwach saure Eigenschaften besitzt und mit Basen Verbindungen eingeht.

Am leichtesten erhält man eine Barytverbindung, wenn man das Rohproduct mit Wasser auskocht und die Lösung mit kohlensaurem Baryt absättigt. Aus der ziemlich weit eingeeengten filtrirten Lösung schiessen allmählig warzige körnige Krystalle an, während die Mutterlauge rissig eintrocknet. Ich unterlass es, die bei der Analyse dieses Salzes, sowie der daraus abgeschiedenen öligen Säure, erhaltenen Zahlen anzugeben, weil sie zu keiner annehmbaren Formel führten, und ich nicht Material genug besass, ihre Darstellung zu wiederholen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

204. Julius Thomsen: Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

Ausser den neueren Untersuchungen von Hrn. Schüller (Pogg. Ann. Bd. 126) über die specifische Wärme einiger Salzlösungen und den älteren Bestimmungen von Andrews (Pogg. Ann. Bd. 66) und Person (Ann. de chim. et de phys. [3] V. 33) giebt es nur sehr