

besteht darin, dass eine sehr grosse Zahl von Hydroxylderivaten dadurch gebildet wird. Sein Charakter als chemisches Agens ist in Folge dessen wesentlich von dem der Salpetersäure verschieden, da es hauptsächlich durch Bildung von Hydroxylgruppen wirkt, wobei eine grosse Menge von Stickstoffoxyd, aber keine Salpetersäure und nicht mehr Wasser gebildet wird, als in die Verbindung der entstehenden Oxalsäure gehört.

Stevens Institute of Technology Hoboken U. S., 8. Februar 1881.

## 102. C. Loring Jackson: Ueber Curcumin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Curcumin, die gelbfärbende Materie der Curcumawurzel, wurde zum ersten Male frei von den es begleitenden Verunreinigungen im Jahre 1870 von Daube <sup>1)</sup>, Ivanow Gajewsky <sup>2)</sup> und Kachler <sup>3)</sup> erhalten, deren Veröffentlichungen fast zu gleicher Zeit erschienen. Daube extrahirte die Wurzel mit Benzol und reinigte das rohe Curcumin durch Ueberführung in das Bleisalz; er fand den Schmelzpunkt bei 165° liegend und seine Analysen ergaben ihm die Formel  $C_{10}H_{10}O_3$ . Ivanow Gajewsky beschreibt in seiner ersten darüber mitgetheilten Abhandlung ein Curcumin mit dem Schmelzpunkt 172°, welches er durch Extraktion der Wurzel mit Aether erhalten hatte, nachdem das Oel durch Schwefelkohlenstoff entfernt war. Die Reinigung fand durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin statt. Das so gewonnene Produkt hatte die Zusammensetzung  $(C_6H_4O)_n$ .

Nach seiner zweiten Mittheilung <sup>4)</sup> reinigt er den Rohextrakt durch Lösen in Ammoniak und Fällern mit Kohlensäure; das Produkt schmolz bei 140° und lieferte ein Bleisalz von der Formel  $C_{16}H_{14}O_4Pb$ . Kachler, welcher das rohe Curcumin ebenfalls durch Lösen in Ammoniak reinigte und darauf durch Salzsäure niederschlug, giebt keinen Schmelzpunkt an, bestätigt aber im Uebrigen Ivanow Gajewsky's Formel  $C_{16}H_{16}O_4$ .

Die von Daube angeführte Formel ist in die meisten Lehrbücher aufgenommen <sup>5)</sup>, wie mir scheint, ohne genügende Gründe, da sie durch drei Analysen der Verbindung gestützt wird, während

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 609; Journ. f. pr. Chem. 2, 86.

<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 624.

<sup>3)</sup> Diese Berichte III, 713.

<sup>4)</sup> Diese Berichte V, 1103.

<sup>5)</sup> Fittig, Grundriss der Chemie 1877, 675; Fehling's Handwörterbuch II, S. 856.

die Formel  $C_{16}H_{16}O_4$  ausser durch zwei Analysen von Kachler und wenigstens eine von Ivanow Gajewsky, noch durch die Bestimmung des Bleis in seinem Bleisalz begründet ist. Aus diesen Ursachen hielt ich es für nöthig, noch einmal die Zusammensetzung des Curcumins zu bestimmen, bevor ich es der Untersuchung seiner Constitution unterzog.

Nach den oben erwähnten Untersuchungen von Ivanow Gajewski schien das Curcumin durch das Lösen in Ammoniak verändert zu werden, und schlug ich deshalb einen anderen Weg der Reinigung ein, auf welchem die Umwandlung des Curcumins in ein Salz vermieden wurde.

3.5k g getrockneter, bengalischer Curcumawurzel wurden mit Schwefelkohlenstoff in einem Apparat extrahirt, welcher dem von Scheibler beschriebenen <sup>1)</sup> ähnlich war, bis alles Oel entfernt war; diese Operation dauerte etwa 60 Stunden. Nach Beendigung derselben blieb das rohe Curcumin in orangefarbenen Massen in der Flasche zurück. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestillirt und der trockne Rückstand ungefähr eben so lange Zeit mit Aether behandelt. Der so erhaltene, orangerothe Extrakt wurde durch Waschen mit kaltem Alkohol oder Aether gereinigt und endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis er einen constanten Schmelzpunkt zeigte.

Die folgenden Analysen des derart gereinigten Curcumins wurden mit einer bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt. Bei I, II und III beobachtete ich ein wenig wie Eisenoxyd aussehende Asche, welche bei der Berechnung auf Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente in Abrechnung kam. Die Menge desselben überstieg in keinem Falle 0.4 pCt. Die Analysen II und III gehören ein und derselben Substanz an, die übrigen indessen Substanzen verschiedener Darstellung:

	I	II	III	IV	V
C	68.87	68.42	68.39	68.43	67.93 pCt.
H	5.87	5.65	5.62	5.65	5.42 -

Diese Resultate stimmen mit den von Daube gewonnenen Daten ziemlich gut überein:

	I	II	
C	67.90	67.89	67.92 pCt.
H	5.66	5.76	5.70 - ,

während Kachler erhielt:

	I	II
C	69.90	69.87 pCt.
H	5.70	5.59 -

und Ivanow Gajewski ähnliche Zahlen erhalten haben muss, da er die Formel  $C_{16}H_{16}O_4$  angiebt, welche 70.58 pCt. Kohlenstoff und 5.90 pCt. Wasserstoff erfordert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 338.

Hiernach kann die Formel  $C_{16}H_{16}O_4$  wenigstens für das Curcumin aus Bengalen, welches Daube und ich unter Händen hatten, als nicht richtig gelten. Indessen passt auch die von Daube gegebene Formel  $C_{10}H_{10}O_3$  auch nicht so gut zu den von ihm und von mir mitgetheilten Zahlen als die Formel  $C_{14}H_{14}O_4$ , während die Formel  $C_{28}H_{26}O_8$  den meinigen noch näher kommt, wie aus folgender Vergleichung hervorgeht:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$	Daube Gef. in Mittel	Jackson Gef. in Mittel	Ber. für $C_{14}H_{14}O_4$	Ber. für $C_{28}H_{26}O_8$
C	67.42	67.90	68.51	68.29	68.57 pCt.
H	5.62	5.70	5.64	5.69	5.30 -

Dem Aussehen und der Löslichkeit nach gleicht das von mir erhaltene Curcumin dem von Daube; es krystallisirt in gelben Prismen, welche häufig zu sternförmigen Gruppen vereinigt sind, doch schmilzt es bei  $177-178^{\circ}C$ .

Es scheint zwei Kaliumsalze zu bilden, welche durch Hinzufügung von Aether zu den gemischten alkoholischen Lösungen von Curcumin und Kaliumhydroxyd erhalten werden, und zwar, wenn das letztere im Ueberschuss ist, als feuerrother Niederschlag, ist hingegen Curcumin im Ueberschuss, als dunkel rothbraune Fällung.

Eine Lösung von Natriumhydroxyd liefert hauptsächlich nur unverändertes Curcumin, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt wird.

Curcumin löst sich in wässrigem Ammoniak mit röthlich brauner Farbe auf, doch wird das Ammoniak aus dieser Lösung beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  völlig ausgetrieben, während nur wenig verunreinigtes Curcumin zurückbleibt.

Ich habe versucht die Formel des Curcumins durch Analysen seiner Salze zu begründen, fand indessen, bevor ich sie im Zustande der Reinheit erhalten hatte, dass sie nicht stabil genug sind, um diesem Zwecke dienen zu können.

Brom, in Eisessig gelöst, giebt einen weissen Niederschlag beim Hinzufügen desselben zu einer Lösung von Curcumin in demselben Mittel.

Acetylchlorid giebt mit Curcumin in der Kälte eine dunkelgrüne Flüssigkeit, beim Erhitzen darübr einen braunen Lack.

Gegenwärtig bin ich mit diesen und anderen Versuchen mit Curcumin beschäftigt und möchte mir gern das völlige Studium der Körper vorbehalten wissen, welche in der Curcumawurzel enthalten sind, wie auch das des aus Curcuma erhaltenen Rosocyamins.

Harward-Universität, Cambridge, U. S. Amerika, 8. Febr. 1881.