

sie wenigstens wieder, und beim Verdunsten des Destillat im Wasserbade liess sich keine Spur derselben mehr au finden. Auch durch Ausziehen des Destillats mit Aether wobei dasselbe farblos wird, während der Aether eine gold gelbe Farbe annimmt, und freiwilliges Verdunsten der äthe rischen Lösung gelang es nicht, die nadelförmigen Kry stalle zu erhalten. Da dieselben sich jedoch aus dem frischen Destillat in gar nicht unbeträchtlicher Menge aus scheiden, so hoffe ich, sie näher untersuchen und nament lich analysiren zu können.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber den krystallisirten Farbstoff der Curcuma¹⁾);

von

Dr. F. W. Daube.

(Mitgetheilt von A. d. Claus.)

Vor drei Jahren theilte Bolley (dies. Journ. **103**, 474) Untersuchungen über die Curcumawurzel mit, die in seinem Laboratorium von den Herren Daube und Suida ausgeführt waren. Dabei war man ausser der Entdeckung eines eigenen in der Curcuma enthaltenen Oeles, des Curcumols, zu dem Resultate gelangt, dass der von Vogel jun. (Ann. Chem. Pharm. **44**, 297) als reines Curcumagelb, oder Curcumin, beschriebene Körper jedenfalls nicht als der isolirte Farbstoff der Curcumawurzel betrachtet werden darf; und wenn die damaligen Untersuchungen auch nicht so weit fortgesetzt werden konnten, dass sie zu einem Farbstoff von constanten Eigenschaften führten, für dessen Reinheit Garantien vorgelegen hätten, so war doch in der Methode der

¹⁾ Inauguraldissertation, Freiburg i. Br. 1870.

fractionirten Fällung des rohen Farbstoffs mit essigsaurem Blei wenigstens ein wahrscheinlicher Weg vorgeschrieben, der zu dem genannten Ziele führen konnte. — Dr. Daube hat im Anschluss an seine früheren Arbeiten im verflossenen Winter im hiesigen Laboratorium die Untersuchungen der Curcumawurzel wieder aufgenommen, und es ist ihm gelungen, das Curcumin nicht nur zu isoliren, sondern auch im krystallisirten Zustand darzustellen.

Das Material, von welchem Dr. Daube bei seiner Untersuchung zunächst ausging, bildete das sogen. rohe Curcumaharz, d. h. der alkoholische Extract, welchen man durch Erschöpfen mit der, durch Destillation mit Wasserdämpfen von Curcumol¹⁾, und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von allen in Wasser löslichen Theilen, befreiten Curcumawurzel mit siedendem, 90procentigen Alkohol erhält. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt das Curcumaharz als braunrothe, glänzende Masse von muscheligen Bruch, die beim Zerreiben ein schmutzig gelbes Pulver liefert. — Sie schmilzt bei niedriger, nicht ganz constanter Temperatur und entlässt beim anhaltenden Erhitzen auf 120°, ohne sich sonst zu verändern, nicht unbeträchtliche Mengen (etwa 8 p.C.) eines gelb gefärbten, schweren Oeles von storaxartigem Geruch. — Beim Verbrennen im Sauerstoffstrom hinterblieben im Platinschiffchen 8 p.C. Asche, nach deren Abzug das Mittel aus zwei Elementaranalysen, 77,9 p.C. C und 7,77 p.C. H ergab. —

Das Curcumaharz ist, wie schon die oben erwähnte, beim Erhitzen erfolgende Ausgabe des ölartigen, bis jetzt noch nicht näher untersuchten Körpers schliessen lässt, keine einfache chemische Substanz, es besteht, wie Dr. Daube nachweisen konnte, abgesehen von diesem Oel,

¹⁾ Bei der Verarbeitung von 40 Pfd. Bengal-Curcuma wurden circa 400 Grm., also etwa 2 p.C. Oel erhalten: diese ansehnliche Quantität Curcumol habe ich durch die Güte des Herrn Dr. Daube in meinen Besitz erhalten, und hoffe in Kürze Näheres darüber mittheilen zu können.

aus wenigstens drei verschiedenen Körpern. Allein die Trennung derselben durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit essigsauerm Blei scheint nicht ausführbar zu sein, wenigstens konnte bei den angestellten Versuchen, trotz unsäglicher Mühe und zahlloser partieller Fällungen kein genügendes Resultat erzielt werden. Ebenso blieben alle Versuche mittelst verdünnter und concentrirter kalter und warmer Lösungen von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien, von Essigsäure, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. die Trennung eines wohlcharakterisirten Körpers zu bewirken, erfolglos: das Gleiche war der Fall beim partiellen Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, beim tagelang fortgesetzten Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure. Immer resultirten dunkle, harzartige Körper von verschiedenem Schmelzpunkt, welche die bekannten Reactionen mehr oder weniger rein und lebhaft zeigten, und die sich gegenseitig in ihren Löslichkeitsverhältnissen modificirten. Endlich gelang es durch successives Behandeln des bei 120° geschmolzenen Harzes mit Benzol, Aether und Alkohol die Isolirung von drei scharf getrennten Theilen zu bewirken. Im Benzol löst sich allein der eigentliche Farbstoff, das Curcumin, neben Spuren von immer noch anhaftenden Oelen, in Aether löst sich ein in Benzol unlösliches Harz, in Alkohol endlich ein mit anorganischen Basen verbundenes Harz, von dessen Gegenwart der Aschengehalt des rohen Curcumaharzes herrührt. Die Hauptschwierigkeit der Ausführung dieser Trennungsmethode liegt in der ungemein geringen Löslichkeit des Curcumins im Benzol: kaltes Benzol nimmt nur Spuren auf, und von siedendem Benzol sind 2000 Theile zur Lösung von 1 Theil Curcumin nöthig. Man begreift hiernach leicht, wie Benzol, das sich schliesslich als das einzige, brauchbare Isolirungsmittel für den Farbstoff zu erkennen gegeben hat, von vornherein als unbrauchbar verworfen werden konnte. Aus 100 Grm. Extract erhält man auf diesem Wege etwa 80 Grm. Rohcurcumin, aber zur vollständigen Erschöpfung war ein Zeitraum von mehreren Monaten erforderlich. —

Nachdem die Thatsache einmal feststand, dass vom Benzol wesentlich nur der Farbstoff und gar kein Harz gelöst wird, lag der Gedanke nahe, direct die entölte Wurzel behufs der Gewinnung des Curcumins mit Benzol zu extrahiren. Und in der That hat sich diese Methode als die einfachste und bequemste bewährt, denn während beim Behandeln des Harzextractes mit siedendem Benzol dieser immer schmilzt und damit der Einwirkung des Lösungsmittels Schwierigkeiten bietet, ist dieser Uebelstand bei der directen Benutzung des Wurzelpulvers natürlich umgangen. Die Operation selbst wurde mit etwa 20 Pfd. entölter Wurzel in einem Mohr'schen Extractionsapparate ausgeführt, der im Wasserbad auf einer Temperatur von 70—80° wochenlang ununterbrochen erhalten wurde, während man das verdampfende Benzol durch in geeigneter Weise angebrachte Kühlrohre wieder zur Condensation brachte. — Noch sei erwähnt, dass sich zur Extraction am geeignetsten erwies der zwischen 80 und 90° destillirende Theil eines käuflichen Steinkohlenbenzins, dass dagegen die, unter dem Namen von Petroleumbenzin im Handel vorkommenden, flüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht verwendbar sind. — Die zuerst erhaltenen Auszüge mussten für sich gesammelt und entfernt werden, weil sie ausser dem Farbstoff noch klebrige, schmierige Substanzen enthielten. Aus den später erhaltenen Benzollösungen fielen beim Erkalten orangerothe Krusten von Rohcurcumin heraus. — Zur weiteren Reinigung werden diese Krusten auf Fliesspapier abgepresst und dann 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 Bleiverbindung in der freiwerdenden Essigsäure. Zweckmässig setzt man deshalb vorsichtig Bleiessig zu, so aber, dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der ziegelrothe Niederschlag von Bleicurcumin, der sich durch seine feuerige Farbe wesentlich von dem früher erhaltenen schmutzig rothen Niederschlag aus Curcumatinctur unterscheidet, 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 von schwach vanilleartigem Geruch, die, soweit sich bei denselben ohne Messung ein Urtheil abgeben lässt, dem orthorhombischen System angehören. Es sind prismatische Formen (einzelne Krystalle zeigten 6 Mm. Hauptaxenlänge und 0,4 Mm. Prismenbreite), an welchen man die Flächen eines Prisma von circa 100° stumpfen Winkel wahrnimmt, dessen spitze Ecken durch die Flächen eines steilen Brachydoma abgestumpft sind. Diese Flächen stellen sich zur Hauptaxe unter einen Winkel von ungefähr 42° , zwei Hemiflächen unter sich neigen sich also unter circa 84° zusammen. An einigen Krystallen, besonders an dünnen, sind diese Domenflächen 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 scheint der Rest der scharfen Seitenkanten etwas gebogen.

Die Krystalle bieten nun je nach ihrer Lage auf dem Objectträger unter dem Mikroskop ein verschiedenes Ansehen, je nachdem man nämlich entweder über die stumpfen Seitenkanten auf sie herabsieht, wo sie dann an beiden Enden spitz auszulaufen scheinen oder über die scharfen Seitenkanten, wobei man deutlich die an Stelle der geraden Endfläche liegende Kaute von circa 84° zwischen je zwei Hemidomflächen erkennt.

Die Krystalle haben scharf ausgebildete Kanten, spiegelglatte, perlmutter- bis diamantglänzende Flächen, sind meist zu Büscheln gruppirt, haben einzeln bei durchfallendem Licht eine tief weingelbe bis bernsteingelbe Farbe, die sich jedoch bei auffallendem Licht und dichter gehäuften Krystallen wie orange gelb ausnimmt. Bei auffallendem Lichte nimmt man unter dem Mikroskop einen schön blauen

Lichtschein wahr, ähnlich dem des Orthoklas, var. Mondstein von Ceylon, oder des Mikroklin von Frederikswärn in Norwegen.

Bei Anwendung der Polarisation zeigt sich während der Kreisdrehung des obern Nicols ausser der gelben Farbe kein Wechsel (nur wieder — bei nicht abgehaltenem auffallenden Lichte — der blaue Lichtschein), dreht man bei gekreuzten 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 Prof. Fischer¹⁾ beschrieben wurden.

Die bekannten Fluorescenzerscheinungen der Curcumatinctur wurden an einer Lösung von reinen Curcuminkrystallen eingehender beobachtet. Lässt man mittelst einer Convexlinse ein Bündel Sonnenstrahlen gegen die Oberfläche einer Curcuminlösung fallen, so erblickt man einen prachtvoll grünen Lichtkegel.

Bei der Untersuchung der Lösung im prismatischen Spectrum wurde so verfahren, dass die aus dem Prisma horizontal ausfallenden Strahlen durch einen Metallspiegel, welcher um 45° gegen die Horizontale geneigt war, vertical nach unten reflectirt wurden, so dass man das Spectrum auf der freien Oberfläche der Flüssigkeit auffangen konnte. In der Regel beobachtet man das Spectrum auf der vorderen Fläche eines Glasgefässes mit parallelen Wänden und die obige Anordnung hatte den Zweck, die durch die Unreinheit der Glasfläche bewirkte Diffusion zu vermeiden. Das so erzeugte Spectrum erscheint 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 Curcumin-

¹⁾ Kritische, mikroskop. min. Studien, Freiburg 1869, S. 63.

lösung modificirte Spectrum einen graugrünen Streifen, auf welchem die Linien H und die dem ultra-violetten 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 ultra-violetten 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 blaue Ende deutlicher sichtbar ist.

Bei 165° beginnt das Curcumin zu schmelzen.

Das Curcumin ist im kalten Wasser unlöslich, in heissem nur spurenweise löslich. Alkohol nimmt es leicht auf, durch Wasserzusatz entsteht eine schwefelgelbe Fällung. Lässt man weingeistige Lösungen längere Zeit in flachen Gefässen an der Luft stehen, so werden die Lösungen dunkler und roth. Aether löst ebenfalls reichliche Mengen, jedoch weniger als Weingeist. Siedender Schwefelkohlenstoff löst nur sehr wenig, noch weniger siedendes Benzol, 2000 Thl. des letzteren nehmen nur 1 Thl. Curcuminkrystalle auf. Der gelben Lösung, die man durch Anwendung siedender Essigsäure erhält, entzieht Aether den Farbstoff vollständig. Durch Schütteln des Curcumin mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine rothe Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser schmutziggelbe Flocken fallen, die aber nicht, wie früher angegeben wurde, unverändertes Curcumin sind. Concentrirte Salzsäure nimmt nur wenig auf zu einer carmoisinrothen Lösung.

Lösungen von Ammoniak und Aetznatron, sowie von Ammoniumcarbonat und Kaliumcarbonat lösen den Farbstoff mit lebhaft rothbrauner Farbe und lassen ihn durch Zusatz von Säuren wieder fallen.

Kalk- und Barytwasser erzeugen rothbraune Fällungen,

Die Bleiverbindung, dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Curcuminlösung mit weingeistigem neutralen Bleiacetat ist ein feuerigrother Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst und durch einen Kohlensäurestrom langsam zersetzt wird.

Die Zinkverbindung ist braunroth, die Zinnverbindung gelblichroth. — Die Kupferverbindung hat eine dunkle, schmutzibraune Farbe. — Thonerdeverbindungen geben einen lebhaft kirschrothen Niederschlag.

Zu Elementaranalysen des Curcumin wurden gut ausgebildete unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete Krystalle benützt. Die mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,100 Grm. Substanz gaben 0,2490 Grm. Kohlensäure und 0,051 Grm. Wasser.
- II. 0,1360 Grm. Substanz gaben 0,3385 Grm. Kohlensäure und 0,0705 Grm. Wasser.
- III. 0,160 Grm. Substanz gaben 0,3984 Grm. Kohlensäure und 0,0820 Grm. Wasser.

	I.	II.	III.	Mittel.
Kohlenstoff	67,90	67,89	67,92	67,90
Wasserstoff	5,66	5,76	5,70	5,70
Sauerstoff	—	—	—	26,40
				100,000.

Diese Resultate lassen sich in der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ ¹⁾ zusammenfassen, welche erfordert:

C_{10}	67,42
H_{10}	5,82
O_3	26,96
	100,000.

Von der oben beschriebenen Bleicurcuminverbindung wurden mehrere Beibestimmungen nach verschiedenen Me-

¹⁾ $C_{24}H_{24}O_7$ erfordert:

Kohlenstoff	67,92 p.C.
Wasserstoff	5,66 „
Sauerstoff	26,42 „

94 Daube: Ueber den krystallisirten Farbstoff

thoden gemacht, es konnte jedoch nicht mit Sicherheit daraus auf das Molekulargewicht des Curcumin geschlossen werden. Die Bleiverbindung erleidet theilweise schon beim Auswaschen Zersetzung. Einige der Bestimmungen näherten sich der Formel:



Ein Studium der chemischen Metamorphosen des Curcumin ist jedenfalls erforderlich zur Feststellung der Molekularformel:

Trägt man in verdünnte heisse Salpetersäure Curcumin ein, so löst es sich beim Kochen. Die Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle aus, die leicht als Oxalsäure erkannt wurden.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird eine weingeistige Lösung vollständig entfärbt, man muss sorgen, dass das Alkali immer vorsichtig durch verdünnte Säuren abgestumpft bleibt.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub sendet das Curcumin ein gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch aus.

Das Curcumin ist nicht sublimirbar; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen findet Zersetzung statt unter Entweichung eines öligen Körpers. Angezündet verbrennt es mit leuchtender stark russender Flamme unter Zurücklassung von Kohle.

Die mit reinem Curcumin erzeugten Farbereactionen sind, wie zu erwarten stand, reiner und lebhafter, als die der Curcumatinctur. Zur Prüfung der bekannten alkalischen Reaction der Curcuma mit den reinen Krystallen bedient man sich am besten eines damit gefärbten (kalkfreien, schwedischen) Papiers. Lösungen von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Kalkwasser, phosphorsauren Alkalien, Aetzkali, Kaliumcarbonat erzeugen braunrothe Färbungen, die einen Stich in's Violette beim Trocknen annehmen. Die ersten vier Farbenänderungen verschwinden nach einiger Zeit, während die beiden letzten bleibend sind. 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 muss daher rühren, dass die Curcumatinctur ausser reinem Curcumin noch die harzigen Körper enthält, welche eine derartige, durch Säuren nicht entfernbare Färbung erzeugen.

Die vermuthlich älteste Angabe der Reaction von Borsäure auf Curcumin findet sich in einer Abhandlung von Vogel¹⁾ aus dem Jahre 1815: „Ueber die Wirkung der boronsauren Salze auf Weinstein.“ Vogel fand, dass Borsäure sich mit Weingeistdämpfen verflüchtigt, was er mit Hülfe von Curcumapapier nachweist. Er sagt: „Man darf das in den Alkohol getauchte Papier nur ein wenig erwärmen, um den Weingeist zu verflüchtigen, so wird es so braun, als wenn es mit Alkali benetzt wäre und das Verhalten der Borsäure zu dem Farbstoff der Curcuma ist dem zu Alkali analog.“ Allein die Farbenänderung des Curcuminpapiers durch Borsäure ist durchaus verschieden von der durch Alkalien bewirkten, mehr noch die sie begleitenden Eigenschaften. Befuchtet man mit reinem Curcumin präparirtes Curcumapapier mit Borsäure, so tritt, und zwar erst nach dem Trocknen, eine lebhaftere rein orangerothe Färbung auf. Hat man das Curcumapapier vorher schwach angesäuert, so ist die Borsäurefärbung dunkler. Dies rührt daher, dass verdünnte Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) beim Eintrocknen auf Curcumapapier eine schwärzliche Färbung geben, nicht aber wie G. Leube²⁾ angiebt, dieselbe Färbung wie mit Borsäure. Wäscht man durch Borsäure verändertes Curcumapapier mit verdünnter Säure, so bleibt die orangerothe Färbung, lässt man eine schwach alkalische Flüssigkeit auf das Papier einwirken, so wird eine blaue Färbung, die aber rasch schmutzig grau wird, hervorgerufen.

¹⁾ Schweigger's Journal, 18, 212.

²⁾ Vierteljahrschr. d. Pharm. 9, 395.

Bei den wenig zahlreichen charakteristischen Reactionen auf Borsäure erscheinen diese Unterscheidungen von der alkalischen Reaction nicht unwichtig, beide mögen deshalb vergleichend hier zusammengestellt werden.

Veränderung des Curcuminpapiers
durch

Alkalien:	Borsäure:
I. braunrothe Färbung, beim Trocknen violett;	I. orangerothe Färbung nur beim Trocknen hervortretend;
II. durch verdünnte Säuren verschwindet die Farbänderung, das ursprüngliche Gelb erscheint wieder;	II. durch verdünnte Säure bleibende Färbung, nur dunkler werdend;
III. verdünnte Alkalien wie I.	III. verdünnte Alkalien ändern die orangerothe 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.

Nach H. Ludwig¹⁾ setzt sich aus dem rothbraunen, durch Wasserzusatz gelb werdenden weingeistigen Auszug der Curcumawurzel nach dem Vermischen mit Boraxlösung, Salzsäure und Wasser, über Nacht ein rother, harzartiger (borsäurefreier) Körper ab, der sich mit Ammoniak dunkler und mit einigen concentrirten Säuren intensiver roth färbt. Ludwig glaubt die Erhöhung der Farbe des Curcumagelb (? die Farbenänderung) durch Säuren und auch durch Borsäure, beruhe eher auf einer Wasserentziehung, als auf einer chemischen Verbindung mit den Säuren.

Das weitere Studium dieser Borsäurereaction hat E. Schlumberger²⁾ zur Entdeckung einer Substanz geführt, welche er Rosocyanin nennt, weil sie durch die fuchsinrothe Farbe ihrer Lösungen und durch die blaue Farbe ihrer Metallverbindungen charakterisirt ist.

¹⁾ Arch. Pharm. [2] 106, 169.

²⁾ Bull. soc. chim. [2] 5, 194.

Dr. Daube fand die Angaben Schlumberger's über diese interessante Verbindung vollkommen bestätigt, und, was von besonderem Interesse ist, auch als er von dem reinen, krystallisirten Curcumin zu der Reaction verwendete, erhielt er stets neben den Rosocyanin den zweiten, von Schlumberger „Pseudocurcumin“ genannten Körper: so dass hieraus mit aller Sicherheit folgt, dass diese letztere Substanz nicht etwa der Gegenwart der verunreinigenden Curcumaharze bei Schlumberger's Versuchen, wie man auf den ersten Blick vermuthen könnte, seine Entstehung zu verdanken hat, sondern dass sie entweder als Spaltungsproduct des Curcumins direct, oder als secundäres Product der weiteren Zersetzung des Rosocyanins auftritt. Das Letztere allerdings möchte wohl das wahrscheinlichste sein, da Rosocyanin beim anhaltenen Kochen seiner alkoholischen Lösung vollkommen in Pseudocurcumin übergeht, und ebenso durch Einwirkung von Natriumamalgam in den nämlichen Körper verwandelt wird. — Dr. Daube hat versucht, durch die Analyse des Rosocyanins seine Zusammensetzung und besonders seine, gewiss ziemlich einfachen, Beziehungen zum Curcumin festzustellen, allein leider ergaben die Elementaranalysen der, aus verschiedenen Darstellungen herrührenden Substanzen so bedeutende Differenzen, dass man daran zweifeln muss, den Körper bis jetzt rein unter den Händen gehabt zu haben. Um reines Rosocyanin zu erzeugen, ist es durchaus erforderlich, mit grossen Mengen von Material zu arbeiten. Nur dann bilden sich grössere Krystalle, die leichter zu isoliren sind; bei der Darstellung im kleineren Maassstabe erhält man immer nur einen flimmernden Krystallbrei, der schon aus dem Grunde schwieriger zu reinigen ist, weil die leichte Zersetzbarkeit Vorsicht erfordert. Vom Umkrystallisiren ist schon deshalb Abstand zu nehmen, weil grössere Mengen kalten Alkohols erforderlich sind, die kaum anders als mit Hülfe der Luftpumpe entfernt werden können, da das Verdampfen in der Wärme sich aus genannten Gründen verbietet. Es treten hier ganz ähnliche Verhältnisse auf,

wie bei der Darstellung von Fuchsin im Grossen und im Kleinen.

Als interessant mag schliesslich noch hervorgehoben werden, dass es Dr. Daube auch gelungen ist, das Pseudocurcumin aus dem Curcumin direct, ohne die Vermittelung des Rosocyanins, darzustellen, so dass zu hoffen ist, durch das genauere Studium des Pseudocurcumins, mit dem sich Dr. Daube jetzt zunächst beschäftigen wird, am einfachsten Aufschluss über die Beziehungen aller dieser drei Körper zu einander zu erhalten.

Freiburg i. B., Anfang Juni 1870.

Ueber Chlor- und Bromanil¹⁾;

von

John Stenhouse.

(Chem. Soc. J. 1870 [2] 8, 6.)

Chloranil.

Im Anschluss an die schon bekannten Reactionen, mittelst welcher Chloranil erhalten wird, erwähne ich, dass, wenn man Phenol bei Gegenwart von Wasser der lange andauernden Einwirkung von Chlorjod aussetzt, eine braune krystallinische Masse entsteht, aus welcher ziemlich die Hälfte von dem ursprünglich angewandten Gewichte des Phenols Chloranil erhalten werden kann. Ich fand ferner, dass wenn man das rothe Oel²⁾, welches sich bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des Chloranils bildet, in verdünnter kochender Sodalösung auflöst, dann mit der genügenden Menge chlorsauren Kalis und Salzsäure versetzt, man ebenfalls eine kleine Menge Krystallnadeln erhält, welche aus einem Gemenge von Chloranil und Trichlorchinon bestehen. So interessant immerhin der erste Process in theoretischer Hinsicht ist, so

¹⁾ Vergl. dies. Journ. 104, 378.

²⁾ Chem. Soc. J. 1868 [2] 6, 142.