

C

Ueber die
Darstellung des Curcumins,

dessen
chemische Eigenschaften und elementare Zusammensetzung.

Von
Dr. A. Vogel jun.,
Adjunkten am chem. Laborator. des kgl. General-Conservatoriums.

Ueber die
Darstellung des Curcumins,
dessen
chemische Eigenschaften und elementare Zusammensetzung.

Von
Dr. A. Vogel jun.,
Adjunkten am chem. Laborator. des kgl. General-Conservatoriums.

Die vegetabilischen Farbstoffe sind in der neuern Zeit ganz besonders der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen geworden. Durch eine Reihe glücklicher Arbeiten der gewandtesten Chemiker wurden viele dieser Körper ihrer Natur oder wenigstens ihrer elementaren Zusammensetzung nach erkannt. Viele jedoch sind noch übrig, die einer genaueren Bearbeitung bis jetzt entbehren.

Unter den letzteren, die noch nicht in voller Reinheit isolirt dargestellt werden konnten, ist der gelbe Farbstoff der *Curcuma*-Wurzel wohl einer der bekanntesten, welcher, obgleich weniger als Farbe benützt, doch in den Händen der Chemiker als ein unentbehrliches Reagens sich geltend gemacht hat.

Ueber das Curcumin ist meines Wissens seit dem Jahre 1815 *) keine Arbeit mehr erschienen. Da es bei der damaligen Unzulänglichkeit des Apparates zur Elementar-Analyse organischer Körper natürlich nicht möglich war, die Zusammensetzung des Farbstoffes zu bestimmen, so habe ich es unternommen, über das Curcumin eine Reihe von Versuchen anzustellen und mich dabei bemüht, vorzüglich dessen prozentige Zusammensetzung festzustellen.

Die Wurzel, welche diesen gelben Farbstoff enthält, ist in den Compendien der Botanik unter dem Namen *Curcuma longa* und *Annonum Curcuma* aufgeführt, im Handel als *Terra merita* oder indischer Safran bekannt. Sie kömmt vor in den südlichen Gegenden Asiens.

Da in der Wurzel der gelbe Farbstoff von mehreren anderen Substanzen begleitet enthalten ist, wie schon in der früheren oben bezeichneten Abhandlung ausführlich gezeigt wird, so bietet die isolirte und reine Darstellung desselben viele Schwierigkeiten. Der in der Wurzel enthaltene Extractivstoff ist zwar in Wasser etwas auflöslich, kann aber doch durch mehrmaliges Behandeln mit kochendem Wasser wegen seiner zu geringen Löslichkeit nicht vollkommen abgeschieden werden. Ausser einem aetherischen Oele von sehr stechendem Geruch enthält die Wurzel noch einige unorganische Salze, worunter Chlorcalcium die grössere Menge ausmacht.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, das Curcumin rein darzustellen, ist es mir endlich gelungen, ein Verfahren zu ermitteln, welches den Farbstoff in völliger Reinheit und zugleich auch in hinreichender Menge zu isoliren möglich macht.

*) *Journal de Pharmacie. Juillet 1815. Vogel et Pelletier: „Examen chimique de la racine de Curcuma.“*

Eine Quantität geschnittener und alsdann fein gestossener Curcuma-Wurzeln wird mit kochendem Wasser mehrmals infundirt, bis dasselbe kaum mehr gefärbt abgegossen werden kann. Das auf diese Weise von schleimigen und gummösen Bestandtheilen, wie auch zum Theil von Extractivstoff gereinigte Curcuma-Pulver wird nun mit kochendem Alkohol von 80 Procenten übergossen und in einem Kolben mehrmals aufgekocht. Der Alkohol nimmt dabei den grössten Theil des Farbstoffs auf, obgleich es auch bei mehrmaliger Behandlung nicht möglich ist, denselben so vollständig auszuziehen, dass das Curcuma-Pulver farblos zurückbleibt. Nachdem der Kolben hinlänglich abgekühlt ist, wird filtrirt und der Alkohol fliesst vollkommen klar durch, ist tiefdunkelbraunroth gefärbt und hat den eigenthümlichen Geruch der Curcuma. Um einen Theil des Alkohols wieder zu gewinnen, wird die Tinktur destillirt und der Rückstand in einer Schaale bis zur Trockne abgeraucht. Es bleibt eine dunkelbraune klebrige Masse zurück, welche noch Extractivstoff und auch geringe Quantitäten Chlorkalcium enthält. Um diese zu trennen, wird das Residuum mit kochendem Aether behandelt, welcher ebenfalls davon tief dunkelbraun gefärbt wird. Der Extractivstoff, der sich in dem Aether nicht löst, bleibt als eine schwarze Masse zurück und ist stets feucht durch den Gehalt von Chlorkalcium. Der Aether wird nun langsam verdampft und nach dem Erkalten bleiben zuletzt braunrothe Stücke, welche leicht schmelzen und in diesem flüssigen Zustande auf Stein- oder Glasplatten in dünnen Schichten ausgegossen werden können. In diesem Zustande hinterlässt das Curcumin beim Verbrennen auf Platinblech durchaus keinen Rückstand und ist desshalb als vollkommen rein von unorganischen Substanzen zu betrachten. Durch ein mehrmaliges Erwärmen und Schmelzen suchte ich das aetherische Oel, dessen Gegenwart sich durch seinen eigenthümlichen Geruch kund gab, zu verflüchtigen. Da es mir aber nicht gelang, schlug ich ein anderes Verfahren ein, welches zu einem günstigen Resultate führte.

Den Rückstand der abgedampften Aether-Auflösung löste ich in Alkohol auf und versetzte diese Auflösung mit einer weingeistigen Bleizucker-Auflösung, wodurch sogleich ein voluminöser, rother Niederschlag entsteht. Es wird nur so lange von der Bleizucker-Auflösung zugesetzt, bis keine Fällung mehr stattfindet. Der auf diese Weise gebildete Niederschlag, hinlänglich gewaschen und getrocknet, erscheint als ein gelbrothes Pulver, welches die Verbindung des reinen Farbstoffes mit Bleioxyd ist. Der Gehalt des Bleies in dieser Verbindung ist nicht ganz constant und variirte in vier Versuchen zwischen 43,67 und 56,33 Procenten.

Um das Blei zu trennen, wird das braunrothe Pulver, in Wasser fein zertheilt, in einer Flasche der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas mehrere Stunden lang ausgesetzt. Nachdem die Zersetzung vollständig vor sich gegangen, wird das durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas gebräunte Pulver gewaschen und getrocknet, mit kochendem Aether ausgezogen, wobei das gebildete Schwefelblei zurückbleibt. Beim Abrauchen und langsamen Verdampfen des Aethers bleibt das Curcumin in durchsichtigen, geruchlosen Scheiben zurück. Diese lassen sich, wenn sie gehörig getrocknet sind, leicht zu einem feinen gelben Pulver zerreiben. Die gelbe Farbe ist um so schöner und intensiver, je grösser die Feinheit des Pulvers ist. In ganzen Stücken hat das Curcumin eine zimmtbraune, und beim durchfallenden Lichte eine tiefrothe Färbung.

Vermittelst dieses Verfahrens kann man aus 1 Pf. Curcuma-Wurzeln ungefähr $\frac{1}{2}$ Unze Curcumin erhalten, eine Quantität, die zu den nöthigen Versuchen hinreichend war.

So sehr ich mich auch auf verschiedenen Wegen bemühte, das Curcumin krystallisirt darzustellen oder zu sublimiren, so hat es mir doch bis jetzt auf keine Weise gelingen wollen. Es blieb

mir daher nichts anderes übrig, als das auf die angegebene Art dargestellte Curcumin einer genaueren Prüfung zu unterwerfen.

Das Curcumin schmilzt leicht, schon unter 40°C und sogar bei der gewöhnlichen Temperatur vereinigt sich das Pulver zu Stücken. Es brennt mit lebhafter Flamme, welche starken Russ absetzt.

Durch den Einfluss des direkten Sonnenlichtes verliert das Curcumin an Intensität der Farbe, welche bei längerer Einwirkung des Lichtes ins Gelblich-Weisse übergeht. Am besten kann man diess beobachten, wenn ein mit Curcuma-Tinktur getränktes Papier dem Sonnenlichte ausgesetzt wird.

Vermöge seiner Unlöslichkeit in Wasser, leichten Löslichkeit in Alkohol und Aether, seiner klebrigen Beschaffenheit und seiner Sprödigkeit im vollkommen trockenen Zustande ist es als ein Pflanzen-Harz zu betrachten.

Bei der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung des Curcumins bediente ich mich des von *Liebig* verbesserten und vereinfachten Verbrennungs-Apparates und beobachtete genau dessen dabei angegebene Vorsichtsmaassregeln, die ganz besonders geeignet sind, der Ausführung der Operationen die nöthige Sicherheit zu geben.

Chevreul gibt in seiner chemischen Farbenlehre *) beim Artikel Curcumin an, dass dasselbe aus Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff in noch unbestimmten Verhältnissen bestehe. Obgleich schon der Analogie nach es sehr wahrscheinlich war, dass das Curcumin keinen Stickstoff enthalte, so unterliess ich es doch nicht, die gewöhnlichen Versuche anzustellen, durch welche über den Stickstoffgehalt eines Körpers entschieden wird. Zu dem Ende

*) S. M. E. *Chevreul Leçons de chimie appliquée à la teinture. T. II. p. 178.*

brachte ich eine Quantität Curcumin mit dem Sechsfachen des Gewichtes Kalihydrat in eine kleine Röhre und erhitzte sie zum Schmelzen. Ist nämlich der Körper stickstoffhaltig, so entwickelt sich hiebei der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak, welches durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden kann. Diess war aber mit dem Curcumin nicht der Fall.

Das Curcumin, welches ich zu den Verbrennungen verwendete, war fein gepulvert und getrocknet.

Vier Verbrennungen von Curcumin, welches zu verschiedenen Malen auf die oben angegebene Weise dargestellt worden war, gaben folgende Resultate:

I.	0,392	Grmm.	gaben	0,266	Wasser	und	0,986	Kohlensäure.
II.	0,253	„	„	0,174	„	„	0,636	„
III.	0,283	„	„	0,192	„	„	0,711	„
IV.	0,419	„	„	0,270	„	„	1,053	„

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	69,548 —	69,507 —	69,466 —	69,485
Wasserstoff	7,539 —	7,641 —	7,502 —	7,159
Sauerstoff	22,913 —	22,852 —	23,032 —	23,356
	100,000 —	100,000 —	100,000 —	100,000

Als Resultat dieser vier Analysen ergibt sich die Zusammensetzung des Curcumins im Mittel berechnet:

Kohlenstoff	69,501
Wasserstoff	7,460
Sauerstoff	23,039

100,000

welche Zusammensetzung der Formel $C_9 H_{12} O_2$ entspricht.

Einwirkung der Säuren auf Curcumin.

Verdünnte Säuren äussern auf Curcumin keine Wirkung, von den concentrirten aber wird es aufgelöst. Insbesondere habe ich die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure untersucht. Uebergiesst man fein gepulvertes Curcumin mit concentrirter Schwefelsäure, so nimmt dasselbe sogleich eine dunkelbraunrothe Färbung an und löst sich schon in der Kälte vollständig auf. Durch Zusatz von Wasser verliert sich die carmoisinrothe Farbe augenblicklich und es fallen nach einiger Zeit grüngelbe Flocken heraus, welche alle Eigenschaften des reinen Curcumins besitzen.

Ebenso wie die concentrirte Schwefelsäure verhalten sich Phosphorsäure und Hydrochlorsäure zum Curcumin.

In concentrirter Essigsäure löst sich das Curcumin, ohne die Farbe zu verändern.

Sehr eigenthümlich ist die Veränderung, welche das Curcumin durch die Einwirkung der Salpetersäure erleidet. Ich vermischte 1 Thl. Curcumin in einer Porzellanschale mit dem Doppelten seines Gewichtes Salpetersäure, die vorher mit ihrem gleichen Vol. Wasser verdünnt worden war. In der Kälte zeigte sich keine Veränderung; sobald aber das Gemeng auf dem Sandbade langsam erwärmt eine höhere Temperatur annimmt, so beginnt die Einwirkung mit bedeutender Heftigkeit. Die Flüssigkeit erhebt sich in Blasen, so dass die Porzellanschale vom Feuer abgenommen werden muss, bis die Heftigkeit der Einwirkung nachgelassen hat. Sodann wird der Process fortgesetzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Durch die Einwirkung der Salpetersäure wird das Curcumin in zwei deutlich von einander verschiedene Körper zerlegt, in eine harzartige Masse, welche in gelben Stücken sich zu Boden setzt und in eine gelbliche in Wasser leicht lösliche Substanz.

Der durch die Salpetersäure entstandene, gelbe, feste Körper wurde so lange gewaschen, bis das Wasser sich nicht mehr gelb

färbte und dann mehrmals mit Wasser destillirt. Nachdem er fein gepulvert und bei 100°C getrocknet war, gaben zwei Verbrennungen mit Kupferoxyd folgende Resultate:

I. 0,204 Grmm. gaben 0,365 Kohlensäure und 0,093 Wasser.
 II. 0,312 „ „ 0,557 „ „ 0,142 „

Diese Analysen, nach 100 Thln. berechnet, geben:

	I.	II.
Kohlenstoff	49,470 —	49,359
Wasserstoff	5,063 —	5,056
Sauerstoff	45,467 —	45,585
	100,000 —	100,000

Die procentige Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel $C_8 H_{10} O_5$, welche verglichen mit der des Curcumins $C_9 H_{12} O_2$ zu dem Resultat führt, dass das Curcumin durch die Behandlung mit Salpetersäure mehr Sauerstoff aufnimmt und deshalb als höher oxydirt zu betrachten ist. Vom Curcumin unterscheidet sich der neu gebildete Körper auffallend durch den Geruch.

Neben diesem so eben beschriebenen Körper entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Curcumin eine in Wasser lösliche Substanz, welche in kleinen durchsichtigen Nadeln aus der Auflösung crystallisirt. Wegen ihrer sehr geringen Menge und leichten Zerfliesslichkeit ist es mir noch nicht gelungen, über deren Natur genügenden Aufschluss zu erhalten.

Einwirkung der Alkalien auf Curcumin.

Mit den Alkalien bildet das Curcumin sehr leicht in Wasser lösliche Verbindungen. Behandelt man gepulvertes Curcumin mit geschmolzenem kaustischem Kali, so entsteht eine dunkelbraune Masse, welche in Wasser sehr auflöslich ist. Durch verdünnte

Säuren wird aus der alkalischen Auflösung das Curcumin vollständig herausgeschlagen. Ich habe auf diese Methode eine ziemliche Quantität Curcumin dargestellt, indem nicht der durch Alkohol und Aether ausgezogene Farbstoff, sondern die geschnittenen Curcuma-Wurzeln selbst mit kochender verdünnter Kali-Lauge behandelt wurden. Durch Eintröpfeln von verdünnter Schwefelsäure entsteht ein gelber Niederschlag, welcher hinreichend gewaschen in der Analyse die elementare Zusammensetzung des reinen Curcumins zeigte.

Curcumin als Reagens.

Auf die Eigenschaft des Curcumins, durch Alkalien braun gefärbt zu werden, gründet sich bekanntlich dessen grosse Anwendung als Reagens. Doch sind es nicht allein die Alkalien und alkalischen Erden, welche diese Wirkung hervorbringen, sondern auch die Boronsäure, die Blei- und Uransalze sind im Stande, die gelbe Farbe des Curcumins ins Braunrothe zu verändern.

Die Nüancen der braunen Farbe, welche das Curcuma-Papier von den Alkalien und alkalischen Erden annimmt, sind unter sich fast gleich und das gebräunte Papier nimmt durch Benetzen mit schwachen Säuren seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an. Diese letztere Erscheinung findet, wie mir es scheint, in den oben angeführten Versuchen ihre Erklärung. Bringt man nämlich ein mit Curcuma-Tinktur getränktes Papier in eine verdünnte Kalilauge, so wird dieselbe braungelb gefärbt, indem das Curcumin zum Theil sich auflöst. Benetzt man nun das gebräunte Papier mit Säuren, so wird das Curcumin aus seiner alkalischen Auflösung herausgeschlagen, wodurch das Papier wieder seine gelbe Farbe bekommt.

Durch Bleisalze nimmt das Curcuma-Papier eine braunrothe Farbe an, die sich von der durch alkalische Substanzen erzeugten

nicht unterscheidet. Sehr verschieden aber ist die Nüance, welche durch Uransalze hervorgebracht wird. Das Papier färbt sich sogleich dunkelschwarzbraun, wodurch bei einiger Uebung die Bleisalze von den Uransalzen sicher unterschieden werden können. Auch durch das Verhalten der Säuren zu dem durch die genannten Metallsalze veränderten Curcuma-Papier zeigt sich ein Unterscheidungsmerkmal. Während nämlich das durch Bleisalz gebräunte Papier von verdünnten Säuren sogleich wieder gelb wird, so bedarf das mit Uran behandelte beinahe der viertelstündigen Einwirkung einer ziemlich concentrirten Säure, um seine ursprüngliche Farbe wieder zu erhalten.

Es ist hier noch des eigenthümlichen Verhaltens der Boronsäure und der boraxsauren Salze auf das Curcumin zu erwähnen.

Benetzt man frisch bereitetes Curcuma-Papier mit einer wässrigen oder weingeistigen Lösung von Boronsäure, so nimmt es eine hochrothe Farbe an, welche durch verdünnte Säuren nicht wieder verschwindet. Bringt man das durch Boronsäure geröthete Curcuma-Papier mit Ammoniak in Berührung, so verändert sich die Farbe in schönes Indigoblau, welches durch verdünnte Säuren und schon mit der Zeit durch Verflüchtigen des Ammoniaks sich vollkommen verliert.

Von einer Boraxauflösung wird das Papier schwarzgrau, von boronsaurem Kali und boronsaurem Ammoniak hellgrau gefärbt.

Durch die angegebenen Erscheinungen wird das Curcumin zu einem sehr schätzbaren Reagens, da es uns in Stand setzt, Uran- und Bleisalze, Alkalien und alkalische Erden durch einen einzigen Versuch von einander zu unterscheiden.
