

Durch diese Beobachtung wird es erklärlich, daß in obigem Versuche die Analysen des Chloroplatinats einen zu hohen Prozentsatz für das Platin ergaben: falls die Zersetzung des Amins auch dort im selben Sinne wie hier verlief, so war das Aminopyrrol durch kohlenstoffärmere Amine verunreinigt, deren Chloroplatinate mit dem des Aminopyrrols analysiert wurden.

Die Aminopyrrole entstehen also mit Leichtigkeit bei der Reduktion der Azopyrrole, zu ihrer Isolierung gelangten wir jedoch noch nicht.

Genf. Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

369. H. Rupe, E. Luksch u. A. Steinbach: Über Curcuma-Öl.

(Eingegangen am 9. Juni 1909.)

Curcuma-Öl, das Öl aus der Wurzel von *Curcuma longa* (Zingiberaceen) ist schon mehrere Male untersucht worden¹⁾. Nach Bolley, Suida und Daube²⁾ beginnt es bei 220° zu destillieren, gerät aber erst bei 250° ins volle Sieden, oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung ein. Wurde die Fraktion von 230—250° mit Schwefelammonium versetzt, so schieden sich Krystalle aus, die von den genannten Autoren für Schwefelwasserstoff-Carvon gehalten wurden. Flückiger³⁾ hat diese Schwefelwasserstoffverbindung nicht erhalten können. Kachler⁴⁾ extrahierte Curcumawurzel mit Schwefelkohlenstoff, erhielt etwa 8% eines roten, dickflüssigen, schwach aromatischen Öls. Es ließ sich nicht verseifen. Iwanow-Gajewsky⁵⁾ oxydierte das Öl mit Chromsäure, er erhielt aus der Fraktion 280—290° Valerian- und Capronsäure. Nach den Untersuchungen von Schimmel & Co.⁶⁾ besteht der niedrigst siedende Anteil aus Phellandren.

Am genauesten wurde das Curcumaöl bisher von Jackson und Menke⁷⁾ studiert. Der Inhalt ihrer Arbeiten ist in Kürze folgender: Der Hauptsache nach besteht das Öl aus einem unter 11—12 mm Druck bei 158—163° siedenden Alkohol, dem Turmerol⁸⁾, C₁₅H₂₈O

¹⁾ Vergl. Rupe, diese Berichte **40**, 4909 [1907]; vorläufige Mitteilung.

²⁾ Bolley, Suida und Daube, Journ. für prakt. Chem. **103**, 474 [1868].

³⁾ Flückiger, diese Berichte **9**, 470 [1876].

⁴⁾ Kachler, diese Berichte **8**, 713 [1870].

⁵⁾ Iwanow-Gajewsky, diese Berichte **5**, 1102 [1872].

⁶⁾ Schimmel & Co., Jahresb. **1889**, 1.

⁷⁾ Jackson und Menke, Amer. Chem. Journ. **4**, 77, 368 [1882]; Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **1883**, 215; **1892**, 280.

⁸⁾ Von »turmeric«, engl. Bezeichnung für Curcuma.

oder $C_{13}H_{18}O$. Mit Natrium entsteht aus ihm ein Alkoholat, aus welchem mit Isobutyljodid ein Isobutyläther, $C_{19}H_{27}O.C_4H_9$, erhalten werden konnte. Mit Salzsäure erhitzt, lieferte der Alkohol das Chlorid $C_{19}H_{27}Cl$. Besonders wichtig waren die Ergebnisse der Oxydation mit Permanganat. Dabei bildeten sich neben Terephthalsäure zwei Säuren: die Turmerinsäure, $C_{11}H_{14}O_2$ und die Apoturmerinsäure, $C_{10}H_{12}O_4$.

Das zu unseren Untersuchungen nötige Öl wurde für uns in verdankenswertester Weise von der Firma Schimmel & Co. hergestellt. Es bildete ein nicht ganz leichtflüssiges, gelbes Öl von charakteristischem (ingwerartigem) nicht unangenehmem Geruch der frischen Curcumawurzel. Das spezifische Gewicht $d_{20} = 0.9358$. Das Öl ist optisch-aktiv, wir fanden $[\alpha]_D^{20} = -24.76^\circ$ (im 1-dm-Rohr).

Jackson und Menke fanden seinerzeit: $d = 0.9561$ $[\alpha]_D = -24.58^\circ$. Unterwirft man das rohe Curcumaöl der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck, so erhält man aus 100 g unter 10.5 mm Druck folgende Fraktionen: $80-117^\circ = 1.6$ g, $120-145^\circ = 3.8$ g, $146-160^\circ = 82$ g, $160-165^\circ = 8.6$ g. Der Rest ist im Kolben zurückbleibendes Harz. In der Fraktion $80-117^\circ$ findet sich das Phellandren. Sie wird mehrfach destilliert, schließlich wird der von $84-87^\circ$ unter 30 mm Druck übergehende Anteil auf Nitrit verarbeitet. Nach mehrfachem Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol bildet es haarfeine weiße Nadelchen vom Schmelzpunkt $112-113^\circ$ (Zersetzung). In 6-prozentiger Chloroformlösung dreht es $\alpha_D = -12.8^\circ$. Der Kohlenwasserstoff des Curcumaöles ist also $n,(\alpha)$ -Phellandren. Die Untersuchung der zweiten Fraktion mit Semicarbazid ergab, daß darin kein Curcumon (siehe unten) enthalten ist, das Keton also im rohen Öle nicht vorkommt. Was nun die Hauptfraktion betrifft, so enthält sie eine kleine Menge eines phenolartigen Körpers; man kann ihn durch Kochen des Öles mit 5-prozentiger Natronlauge heraus bekommen. Aus der Lauge fällt man mit Säure sehr wenig eines Harzes aus, das einen Geruch nach Guajacol besitzt; wir haben diese Substanz noch nicht näher untersucht. Destilliert man das phenolfreie Öl mehrere Male unter vermindertem Druck, so kann man schließlich als Hauptmenge eine Fraktion von $155-158^\circ$ (unter 11 mm Druck) gewinnen, sie ist vermutlich mit dem Turmerol von Jackson und Menke identisch. Es ist aber zweifellos keine einheitliche Substanz, denn beim wiederholten Fraktionieren wird man immer wieder niedriger und höher als 160° siedende Anteile heraus bekommen können. Bevor man die Zusammensetzung dieses Körpers ermittelt, muß man versuchen, ihn rein darzustellen. Unsere Arbeiten mit dem eigentlichen Bestandteil des Curcumaöles sind noch

nicht weit gediehen, da uns eine Reindarstellung noch nicht gelungen ist. Wir können nur Folgendes darüber mitteilen: Nach Jackson und Menke ist der Körper ein Alkohol. Es ist uns nicht möglich gewesen, die Natriumverbindung, welche diese Forscher beschrieben, wieder zu erhalten, da bei der Einwirkung des Metalls zum Teil das Keton Curcumen gebildet wird. Jackson und Menke haben ferner durch Erhitzen des Curcumaöles mit Salzsäure auf 150° (weniger gut mit Phosphortrichlorid) ein Chlorid dargestellt. Wir wiederholten den Versuch mit Salzsäure, aber mit wenig befriedigendem Ergebnisse, es wurde ein unkonstant siedendes Öl erhalten, in welchem mit Semicarbazid nicht unerhebliche Mengen des Ketons Curcumen nachgewiesen werden konnten, wie denn auch Kochen mit Säure eine teilweise Umwandlung in diesen Körper bewirkt. Auch Arbeiten mit Salzsäure in Eisessiglösung sowie Versuche mit Phosphorpentachlorid und Phosphortribromid waren resultatlos. Unsere Bemühungen, einen Ester dieses Körpers darzustellen, schlugen fast alle fehl. Nur mit Benzoylchlorid in Pyridin unter guter Kühlung konnte ein (sorgfältig von Benzoesäure befreites) Öl erhalten werden, nach monatelangem Stehen krystallisierte es nicht, ebenso konnte es nicht der Destillation, auch im Hochvakuum nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, unterworfen werden. Eine Analyse erschien deshalb zwecklos; daß aber doch ein Ester vorlag, zeigte die Verseifung mit verdünnter Natronlauge in Methylalkohol, denn dabei wurde eine Menge Benzoesäure erhalten, welche genau auf die nach unseren Analysen wahrscheinlichste Formel $C_{15}H_{22}O$ des Curcumaöles stimmte. Einen Acetylerster darzustellen gelang nicht, ebensowenig Ester mit *p*-Brom- und *p*-Nitrobenzoesäure. Mit *p*-Toluylsäure-chlorid in Pyridinlösung entstand ein gut krystallisierender Körper, der aber kein Ester, sondern vermutlich das Anhydrid der *p*-Toluylsäure war. Beim Kochen mit Ameisensäure vom spez. Gewicht 1.22 verharzte ein Teil, der andere blieb unverändert. Wir hoffen immer noch, daß es uns gelingt, einen reinen Ester zu gewinnen, um aus diesem den Alkohol selbst analysenrein zu erhalten¹⁾. — Da wir aus verschiedenen Gründen vermuten mußten, daß in dem Körper ein ungesättigter Alkohol vorliegt, die gebräuchlichen Reduktionsmittel aber entweder versagten oder aber eine Umwandlung in Curcumen bewirkten, so versuchten wir die kürzlich von Willstätter empfohlene vortreffliche Methode der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz. Aus 30 g des gereinigten Öles wurden nach 3-tägigem Einleiten von Wasserstoff mit 10 g Platin ungefähr 20 g Curcumaöl zurück erhalten, der Rest war ganz verharzt.

¹⁾ Mit Phenylecyanat war keine Verbindung zu erhalten.

Curcumin.

Wir haben nun gefunden, daß beim Kochen von Curcumaöl mit starker Kalilauge ein neuer Körper mit wohl definierten Eigenschaften, ein Keton, entsteht, dem wir den Namen »Curcumin« erteilen.

In einem Kupferkolben läßt man 100 g Curcumaöl mit dem gleichen Volumen Alkohol und 30-prozentiger Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluß kochen. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und extrahiert 3—4 Male mit Äther. Die Ätherlösung wird mit etwas verdünnter Phosphorsäure gewaschen und über Pottasche getrocknet.

Bei der fraktionierten Destillation (zuerst unter nur wenig vermindertem Druck) erhielt man: unter 42 mm: 110—136° = 3 g (hauptsächlich Phellandren), unter 10 mm: 110—129° = 25.5 g, 130—140° = 23 g, 141—165° = 25 g. Die letzte Fraktion ist unverändertes Curcumaöl. Im Kolben blieb viel Harz zurück. Fraktion 2 und 3 wurden mehrfach destilliert, man erhielt schließlich eine Fraktion von 115—130°, das rohe Keton. Aus dem von 130—150° siedenden Anteile kann noch ziemlich viel Keton herausfraktioniert werden. Zur weiteren Reinigung mußte die Bisulfitverbindung dargestellt werden. Ein Volumteil Keton wird mit 1 Vol. Alkohol und 2½ Vol. Bisulfitlauge geschüttelt, bis die Masse erstarrt, nach 24 Stunden wird abgesogen und einige Male mit Äther nachgewaschen, dann wird die krystallinische Verbindung auf Ton abgepreßt. Das Filtrat scheidet beim Stehen eine weitere Menge Bisulfitverbindung ab; bis eine genügende Menge davon entstanden ist, dauert es oft wochenlang. Schließlich werden die Laugen, aus denen wenig mehr auskrystallisiert, durch Soda zersetzt und der immer noch beträchtliche Teil von unangegriffenem Keton wird mit etwas Phellandren durch Destillation regeneriert. Im ganzen ist das Verfahren sehr mühsam und zeitraubend, die Ausbeuten an gereinigtem Keton lassen sehr zu wünschen übrig. Jetzt, da das Semicarbazid viel billiger geworden ist, würde eine Reinigung über das Semicarbazon wohl besser zum Ziele führen, wenn auch das Semicarbazon des Rohketons sehr schmierig ausfällt. Die Bisulfitverbindung wird mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion erwärmt, dann äthert man aus.

Der so gewonnene Körper siedet zunächst unter 10—11 mm Druck von 120—125°, durch wiederholtes Fraktionieren erhält man die Hauptmenge innerhalb 1—2°, 10 mm : 121° übergehend. Doch ist, wie die Analysen zeigten, der Körper noch nicht vollkommen rein, in dieser Form erhält man ihn nur durch das unten beschriebene Semicarbazon. Dieses wird (es muß bis zur Schmeltpunktkonstanz umkrystallisiert worden sein) durch kurzes Erwärmen mit konzentrierter Oxalsäurelösung auf dem Wasserbade zersetzt. Das durch Ausäthern usw. gewonnene ganz reine Curcumin siedet unter 10 mm Druck bei 121°, unter 11 mm bei 122°, unter 8 mm bei 119°.

Der Körper hat die Zusammensetzung: $C_{13}H_{18}O$.

0.1860 g Sbst.: 0.5600 g CO_2 , 0.1615 g H_2O . — 0.1842 g Sbst.: 0.5548 g CO_2 , 0.1575 g H_2O . — 0.1211 g Sbst.: 0.3638 g CO_2 , 0.1037 g H_2O . — 0.1902 g Sbst.: 0.5712 g CO_2 , 0.1627 g H_2O .

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.06, H 9.54.
Gef. » 82.11, 82.19, 81.93, 81.91, » 9.69, 9.57, 9.57, 9.56.

Das Curcumin ist ein farbloses, nicht ganz leicht flüssiges Öl von scharfem, ingwerartigem, auf die Dauer sehr unangenehm werdendem Geruche. Sein spez. Gewicht $d_{20} = 0.9566$. Es ist viel stärker optisch-aktiv als Curcumaöl, $[\alpha]_D^{20} = +80.55^\circ$. Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab: $n_D = 1.50526$. Mol.-Refr. Ber. 58.93 (für $\frac{1}{3}$ eines Phenylrestes). Gef. 58.98. Mit Wasserdampf ist das Keton etwas flüchtig, aber nicht genügend (wenigstens mit gewöhnlichem Wasserdampf), als daß man es auf diese Weise bequem isolieren könnte. Im Lichte färbt es sich bald gelb.

Curcumin-Semicarbazon, $C_{13}H_{18}:N_3COH_3$. Läßt man eine alkoholisch-wäßrige Lösung von Curcumin, Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat stehen, so scheiden sich allmählich weiße Nadeln aus. Der Rest der Verbindung wird mit Wasser ausgefällt: sie wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 2 Teilen Alkohol und einem Teil Wasser gereinigt. Kleine, mattweiße Prismen, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich, vom Schmp. 120—121°.

0.1745 g Sbst.: 0.4346 g CO_2 , 0.1337 g H_2O . — 0.2154 g Sbst.: 0.5382 g CO_2 , 0.1656 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{14}H_{21}ON_3$. Ber. C 67.93, H 8.56, N 17.03.
Gef. » 67.92, 68.14, » 8.57, 8.60. » 17.16.

Curcumin-Oxim, $C_{13}H_{18}:NOH$. Man läßt eine Lösung des Ketons in 50-prozentigem Alkohol mit der nötigen Menge Hydroxylaminsalz und Soda über Nacht stehen, erwärmt noch eine halbe Stunde unter Rückfluß und äthert aus. Das Oxim ist ein dickflüssiges, farbloses Öl; es siedet unter 11 mm Druck bei 159°; im Eis-Kochsalzgemische wurde es nicht fest.

0.3020 g Sbst.: 0.8440 g CO_2 , 0.2519 g H_2O . — 0.3508 g Sbst.: 25.1 ccm N (27.0°, 746 mm).

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. C 76.03, H 9.30, N 6.84.
Gef. » 76.22, » 9.33, » 7.04.

Curcumin-Phenylhydrazon, $C_{13}H_{18}:N_2H.C_6H_5$. Berechnete Mengen Keton und Phenylhydrazin werden mit wenig Alkohol zur Lösung gebracht, man setzt einige Tropfen Eisessig zu und rührt die sich etwas erwärmende Masse bis zum Erstarren. Man streicht auf Ton und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Farblose Blättchen vom Schmp. 92°.

0.4195 g Sbst.: 38.0 ccm N (15°, 743 mm).

$C_{19}H_{24}N_2$. Ber. N 10.01. Gef. N 10.31.

p-Bromphenylhydrazon, $C_{13}H_{18}:N_2H.C_6H_4.Br$. Der wie das Phenylhydrazon dargestellte Körper bildet farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 71°. Sie bräunen sich rasch an der Luft, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Wir hielten Curcumon anfangs für einen Aldehyd, da der Körper leicht ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reduziert. Da aber alle Versuche, die Aldehydnatur zu bestätigen (Oxydation mit Silberoxyd, Nitrilbildung aus dem Oxim, Darstellung einer Naphthochinoninsäure) fehlschlagen, konnte der Körper nur ein Keton sein. Der Umstand, daß er sich leicht mit aromatischen Aldehyden zu gut krystallisierenden Verbindungen vereinigt, war dafür beweisend.

Benzyliden-Curcumon, $C_{13}H_{16}O:CH.C_6H_5$. Gleiche Mol.-Gew. Keton und Benzaldehyd werden in Alkohol gelöst, und mit einem Tropfen konzentrierter Kalilauge versetzt; es entsteht ein Krystallbrei. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet der Körper glänzende Blättchen vom Schmp. 106° .

0.1708 g Sbst.: 0.5408 g CO_2 , 0.1201 g H_2O . — 0.1726 g Sbst.: 0.5549 g CO_2 , 0.1270 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O$. Ber. C 86.27, H 7.97.

Gef. » 86.35, 86.42, » 7.82, 8.17.

Piperonal-Curcumon, $C_{13}H_{16}O:CH.C_6H_3:O_2:CH_2$. Die genau wie das Benzalderivat dargestellte Verbindung bildet perlmutterglänzende Blättchen, ziemlich leicht in Alkohol löslich, vom Schmp. 86° .

0.2525 g Sbst.: 0.7231 g CO_2 , 0.1537 g H_2O .

$C_{21}H_{22}O_3$. Ber. C 78.26, H 6.83.

Gef. » 78.10, » 6.81.

Das Kondensationsprodukt mit Anisaldehyd bildet feine, atlasglänzende, weiße Blättchen vom Schmp. $77-78^\circ$. Diese Kondensationsprodukte lassen schon auf eine Formel mit einer Gruppe $.CO.CH_3$. schließen; daß eine solche in der Tat vorhanden ist, beweist die Oxydation des Curcumons mit Natriumhypobromid zu einer Säure $C_{12}H_{16}O_2$.

Curcumaöl wird auch durch Säuren in das Keton verwandelt. Kocht man z. B. das Öl mit dem gleichen Volumen Alkohol und dem doppelten Volumen 20-prozentiger Schwefelsäure, so kann man eine niedriger siedende, Curcumon-haltige Fraktion erhalten. Doch ist die Menge des gebildeten Ketons nur eine geringe, und diese Methode eignet sich deshalb keinesfalls zur Darstellung. Größere Mengen Keton entstehen, wie schon oben erwähnt, beim Erhitzen von Curcumaöl mit Salzsäure im Rohr.

Über die Oxydation des Curcumons, seine Konstitution sowie über Versuche zur Synthese seiner Abbauprodukte soll demnächst berichtet werden.

Basel, Universitätslaboratorium II.