

Beispiele:

1. In einer Schmelze mit Mangancarbonat aus kristallisiertem Mangan(II)chlorid wurde Fe^{++} deutlich in dem Staube, der bei der Digestion mit Kaliummetabisulfit auf dem Filter zurückblieb, nachgewiesen, durch Benetzen des Filtrerrückstandes mit etwas Natriumhypochloritlösung und Auflösen desselben durch Salzsäure, welche Auflösung mit Ammoniak überneutralisiert, Eisen(III)hydroxydflocken erkennen liess.

2. Eine Natronschmelze von Eisenvitriol, der zuvor entwässert und mit Kaliumnitrat fein zerrieben worden war, gab, im Wasser aufgenommen, mit einem Tropfen Hydroperoxyd versetzt, aufgekocht und filtriert einen Filtrerrückstand von Eisen(III)oxyd, der mit Kaliummetabisulfit digeriert, im Filtrat durch Zugabe von demselben Volumen Natriumhypochloritlösung und Aufkochen, einen Hauch von Permanganatfarbe, neben einem schwachen, weissen Niederschlag erkennen liess; somit eine Spur von Mn^{++} enthielt. Ein Blindversuch ergab wohl ebenfalls die leichte Fällung, herrührend von Verunreinigungen der Natriumhypochloritlösung, aber eine farblose Flüssigkeit.

3. Ist beim Extrahieren des Schwefelammoniumniederschlages zu konzentrierte Salzsäure verwendet worden, so kann sich Ni^{++} mit in der Auflösung befinden. Es wird dann von der Natriumhydroxydschmelze zu in der Lauge unlöslichem Nickelonicellit, und trübt die rote Farbe von mit anwesendem Eisen(III)oxyd.

Nickelonicellit ist gegen Kaliummetabisulfit ebenso beständig wie Eisen(III)oxyd, bleibt aber beim Übergiessen des Gemisches mit n. HCl, worin das Eisen(III)oxyd sich auflöst, in der Hauptsache ungelöst zurück. Es ist als solches zu erkennen durch Veraschen des Filters samt Inhalt, Auflösen der Asche in Salzsäure, Übersättigen mit Natronlauge, Zusatz von Natriumhypochlorit und Aufkochen, wobei es als schwarzes, wasserhaltiges Nickelonicellit ausfällt.

Die Prüfung auf Phosphorsäure und deren Herausnahme verlegt man zweckmässig vor die Ausfällung der Schwefelammoniumgruppe.

Basel, Klingelbergstrasse 31, den 27. Jan. 1934.

40. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe II¹⁾.

Über Turmeron, den Riechstoff des Curcumaöls

von H. Rupe, Georges Clar, Alexander St. Pfau und Pl. Plattner.

(13. II. 34.)

Curcuma (deutsch Gelbwurzel, englisch Turmeric) ist der von den Wurzeln befreite, dann abgebrühte und getrocknete Wurzelstock von *Curcuma longa* L., einer aus Süd-asien stammenden, dort sowie in anderen Tropenländern kultivierten Zingiberacee. Die Droge enthält einen gelben Farbstoff, das Curcumin²⁾, sowie ein ätherisches Öl und findet in Indien und China ausgedehnte Anwendung als Heilmittel, Gewürz (Curry powder) und Kosmetikum; sie wird auch als Färbemittel benutzt. Der Extrakt wird als Reagens, besonders zum Nachweis der Borsäure in Nahrungsmitteln, angewendet³⁾.

¹⁾ I. Mitteilung, Helv. **17**, 129 (1934). Vorläufige Mitteilung über Turmeron, Helv. **15**, 1481 (1932).

²⁾ Konstitution mit Literaturangaben: V. Lampe, B. **51**, 1347 (1918).

³⁾ Diese Angaben entstammen dem Werk von J. v. Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts war das Curcumaöl Gegenstand mehrerer Untersuchungen, die aber keine bemerkenswerten Resultate zeitigten¹⁾.

Erst die Arbeiten von *C. L. Jackson* und Mitarbeitern²⁾ brachten einen gewissen Einblick in die Zusammensetzung des ätherischen Öles und die Konstitution seines Hauptbestandteils. Durch Destillation eines Ligroinextrakts des Rhizoms im Vakuum erhielten sie das Öl, dessen Hauptmenge den Sdp. 158—163° (11—12 mm) besass. Die durch mehrfache Fraktionierung gereinigte als einheitlich angesehene optisch aktive Substanz gab bei der Verbrennung folgende Werte:

$C_{13}H_{18}O$	Ber. C 82,10	H 9,47%
$C_{11}H_{20}O$	Ber. .. 82,35	.. 9,80%
	Gef. .. 82,13—82,39	.. 9,64—9,66%

Die Autoren gaben der Formel $C_{13}H_{18}O$ den Vorzug, ohne jedoch die höhere ganz auszuschliessen.

Mit Salzsäure oder Phosphortrichlorid wurde ein Chlorid, mit Natrium eine Natrium-Verbindung erhalten, die sich mit Isobutyljodid zu einem Äther umsetzte. Aus diesen Befunden schlossen sie auf alkoholische Natur der Substanz und nannten sie Turmerol.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand p-Toluylsäure, mit Permanganat Terephtalsäure.

In ihrer letzten Arbeit gelangen *Jackson* und *Warren* zu den Schlussfolgerungen: „Turmerol contains a benzol ring with a methyl group attached to it, and a long side chain of 6 (or 7) atoms of carbon in the p-position to methyl. In regard to the nature of the long side-chain we cannot speak with certainty, but it has been proved that one of the atoms of carbon in it is unsymmetrical because it shows circular polarization and that the atom of oxygen is attached to this side-chain. The earlier work of *Jackson* and *Menke* further seems to indicate that turmerol is an alcohol . . . We feel, however, that this earlier work needs revision before these points can be considered definitely settled, and the experiments on the alcoholic nature of turmerol are susceptible of an interpretation different . . . This revision will be undertaken in this laboratory, it is hoped, during the coming year.“

Diese angekündigte Arbeit ist nie erschienen.

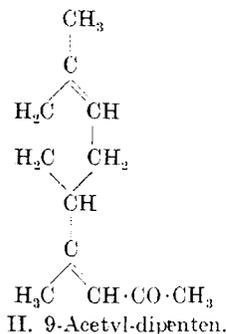
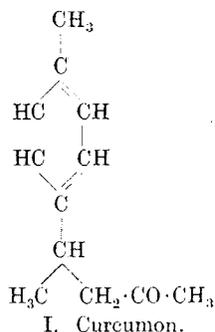
1907 nahm *H. Rupe*³⁾ mit verschiedenen Mitarbeitern die Untersuchung des Curcumaöls wieder auf. Sie beschäftigten sich vorerst mit der Konstitutionsaufklärung eines Ketons, das sich beim Kochen des Curcumaöls mit alkoholischer Lauge bildet und das Curcumon benannt wurde. Diese Untersuchungen, die besonders dadurch erschwert waren, dass die Schmelzpunkte der optisch aktiven Derivate des natürlichen Ketons von denjenigen der synthetisch erhaltenen stark abwichen, führten schliesslich im

¹⁾ Lit. s. B. **42**, 2515 (1909).

²⁾ *C. L. Jackson* und *A. E. Menke*, Am. **4**, 368 (1882); **6**, 81 (1884); *C. L. Jackson* und *W. H. Warren*, Am. **18**, 111 (1896).

³⁾ *H. Rupe*, B. **40**, 4909 (1907).

Jahre 1924¹⁾ zu folgender definitiv ermittelten Konstitution I des Curcumons.



Zu erwähnen wäre noch die Arbeit von *S. V. Hintikka*²⁾, der nach Verseifen des Curcumaöls und Behandlung mit Salzsäure ein Ketongemisch bekam, aus dem mehrere Semicarbazone (Smp. 125^o, 129^o und 153—154^o) isoliert werden konnten. Die Analysen der Semicarbazone deuteten darauf hin, dass den Ketonen die Formel C₁₂H₁₈O zukommt, während Curcumon die Zusammensetzung C₁₂H₁₆O besitzt.

Die Untersuchung des Curcumaöls wurde dann von *H. Rupe* in Gemeinschaft mit *G. Clar* fortgesetzt; ein Teil der Resultate ist in dessen Dissertation³⁾ enthalten.

Neuerdings hatten *A. St. Pfau* und *Pl. Plattner*⁴⁾ bei der Untersuchung des Atlantons ein Spaltketon, 9-Acetyl-dipenten II aufgefunden, dessen Skelett mit dem Skelett des Curcumons identisch war. Ein kleiner Posten Curcumaöl wurde daher einer Voruntersuchung unterworfen; diese zeitigte einige neue Resultate, die den Hauptbestandteil des Curcumaöls in Parallele zum Atlanton rückten.

Wir haben uns entschlossen, die Untersuchung des Curcumaöls gemeinsam fortzusetzen.

Diese Untersuchung führte uns zum Resultat, dass die Hauptfraktion des Öls ein Gemisch ist. Das Gemisch enthält ein alicyclisches Sesquiterpen-keton C₁₅H₂₂O und ein aromatisches Keton C₁₅H₂₀O, daneben sind noch geringe Mengen von Sesquiterpenalkoholen vorhanden. Das alicyclische Keton, das ein ungemein veränderliches Produkt ist, konnte bisher in reinem Zustande nicht isoliert werden. Es wurde festgestellt, dass ein Kern-dihydroderivat

¹⁾ *H. Rupe* und *Fr. Wiederkehr*, *Helv.* **7**, 654 (1924).

²⁾ Zur Kenntnis des Curcumaöls I, *Ann. Acad. Scient. Fennicae*, Ser. A, Tom. XIX, Helsinki 1921 (Im Zentralblatt nicht referiert; vgl. Bericht von *Schimmel & Co.*, 1922, S. 20).

³⁾ *Georges Clar*, Über Curcumaöl, Basel 1925.

⁴⁾ *Helv.* **17**, 134 (1934).

des aromatischen Ketons vorliegt; seine Untersuchung wird fortgesetzt. Das aromatische Keton wurde rein dargestellt und in seiner Konstitution aufgeklärt.

Da das alicyclische Keton, das zum Atlanton in naher Beziehung steht, den überwiegenden Teil des Gemisches ausmacht und zweifellos das primäre Produkt der Pflanze darstellt, nennen wir es, unter Zugrundelegung des dem Gemische von *Jackson* zuerteilten Namens, Turmeron. Um allzu schleppende Bezeichnungen zu vermeiden, nennen wir das aromatische Keton nicht Dehydro-turmeron, sondern schlagen dafür den Namen ar-Turmeron vor.

Die Uneinheitlichkeit der Hauptfraktion vom Sdp. 114 bis 117° (1 mm) ging schon daraus hervor, dass bei noch so sorgfältiger Destillation die Unterfraktionen, deren Siedepunkte fast identisch waren, in ihren Konstanten, besonders in der optischen Drehung, sich bedeutend unterschieden; auch bei den Umwandlungsprodukten liess sich dies konstatieren.

Die Keton-natur ergab sich aus folgenden Befunden. Die von *Jackson* und Mitarbeitern für die alkoholische Natur der Substanz ins Treffen geführten Gründe lassen sich auch mit einer Ketonformel vereinbaren. Gegen die Alkoholformel sprach der Umstand, dass sie (wie auch ihr Hydrierungsprodukt) keine Ester gab und mit Phenylisocyanat nicht reagierte; die Bestimmung der Hydroxylzahl nach *Zerewitinoff* verlief negativ. Mit Äthyl-magnesium-bromid trat hingegen eine glatte Umsetzung ein und über einen unbeständigen Alkohol hinweg bildete sich ein Kohlenwasserstoff. Nach neueren Versuchen von Dr. *Gassmann* reagiert auch Phenyl-magnesium-bromid energisch mit dem Ketongemisch; darüber wird später berichtet werden.

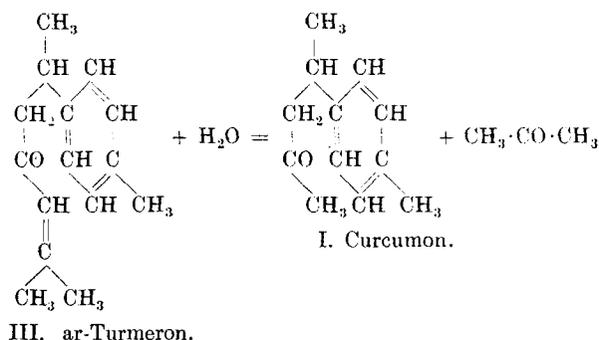
Normale Derivate wurden zwar mit Keton-reagenzien nicht erhalten, aber mit Semicarbazid bildete sich ein amorphes Produkt, anscheinend durch Anlagerung an eine reaktionsfähige Doppelbindung, aus dem sich die ursprüngliche Substanz mittels Säuren zum Teil regenerieren liess; auch mit Hydroxylamin trat eine analoge Reaktion ein. Während das ursprüngliche Produkt mit Phtalsäureanhydrid nicht reagierte, gab es nach Reduktion mit Natrium und Alkohol einen Alkohol, der leicht ein Phtalat bildete. Wurde die die normale Reaktion hindernde Doppelbindung durch Hydrierung aufgehoben, so reagierte das hydrierte Produkt glatt mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims.

Isolierung des ar-Turmerons. Schon vor langer Zeit hatte man die Beobachtung gemacht, dass die Konstanten des Öls, besonders die optische Drehung, sich mit der Zeit stark ändern¹⁾; es war immer eine starke Drehungszunahme nach rechts festzustellen.

¹⁾ *E. Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. II. S. 425.

Die gleiche Erscheinung konnten wir bei den isolierten Fraktionen konstatieren. Wurde eine solche Fraktion monatelang an der Luft stehen gelassen, so nahmen Dichte, Brechung und Rechtsdrehung bedeutend zu. Vier aufeinanderfolgende Fraktionen der ungefähren Drehung $+ 4^{\circ}$, $+ 10^{\circ}$, $+ 23^{\circ}$ und $+ 28^{\circ}$ drehten nach 4 Monaten $+ 38^{\circ}$, $+ 44^{\circ}$, $+ 52^{\circ}$ und $+ 43^{\circ}$; also sank die Zunahme mit steigender Anfangsdrehung. Bei der Destillation dieser Fraktionen zeigte es sich, dass erhebliche Mengen von höhersiedenden und polymerisierten Anteilen entstanden waren. Nach weiterem monatelangen Stehen an der Luft nahm die Drehung wieder, aber in erheblich geringerem Masse, zu, bis schliesslich ein Zeitpunkt erreicht wurde, wo die Konstanten einer monatelang offen aufbewahrten Fraktion unverändert blieben. Das so erhaltene Produkt besass einen etwas höheren Siedepunkt als vorher (162 — 164° bei 10 mm) und durch sorgfältige Fraktionierung liess sich der Hauptanteil vom noch vorhandenen Sesquiterpenalkohol trennen. Die reinste Fraktion besass den Sdp. 164° (10 mm), $\alpha_D + 80^{\circ}52'$, und entsprach nach der Analyse der Formel $C_{15}H_{20}O$. Die Polymerisation war also auf Kosten des alicyclischen Ketons erfolgt.

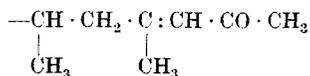
Konstitution des ar-Turmerons. Beim Verseifen des reinen Ketons mit wässrig-alkoholischer Lauge, die uns beim Gesamtöl seinerzeit zum Curcumon I geführt hatte, liess sich dieses Keton als alleiniges Reaktionsprodukt isolieren; daneben entstand — schon durch den Geruch wahrnehmbar — Aceton. Die Reaktion hatte also denselben Verlauf wie beim Atlanton genommen, und es folgt daraus ohne weiteres die Formel III für das ar-Turmeron:



Der dieser Formel entsprechende Kohlenwasserstoff, 2-Methyl-6-[p-tolyl]-hepten-(2), befand sich unter den Produkten, die *L. Ruzicka* und *A. G. van Veen*¹⁾ bei der Dehydrierung des Bisabolens erhalten hatten.

¹⁾ A. 468, 134 (1929), Formel III.

Die andere theoretisch noch mögliche Formulierung der Seitenkette



kommt nicht in Frage, da (abgesehen von der Nicht-zerlegbarkeit in Isopren-reste) das ar-Turmeron nicht die Eigenschaften eines Methyl-ketons aufweist.

Schliesslich könnte noch die aliphatische Doppelbindung am Ende liegen, und die β, γ -Stellung zur Ketogruppe einnehmen, was sich gleichfalls mit der Aufspaltung zu Curcumen und Aceton vereinbaren liesse. Quantitative Ozonisationsversuche ergaben aber nur Spuren Formaldehyd und etwa 30% Aceton. Von der β, γ -Form können also im ar-Turmeron nennenswerte Mengen nicht vorhanden sein; das Gleichgewicht ist hier in noch höherem Masse als beim Atlanton, wo wir 10% Formaldehyd auffinden konnten, in die α, β -Stellung verschoben. Die niedrige Zahl für Aceton ist dadurch begründet, dass α, β -ungesättigte Ketone sich gegen Ozon sehr widerstandsfähig erweisen¹⁾; es konnte in der Tat ein Teil des Ketons zurückgewonnen werden.

Bei der katalytischen Hydrierung des ar-Turmerons, die sehr rasch verlief, wurde eine Wasserstoffmenge aufgenommen, die genau einer Doppelbindung entsprach, worauf die Absorption fast ganz aufhörte.

Es galt nun, die Konstitution des neben dem ar-Turmeron im Gemische enthaltenen Ketons zu ermitteln. Da eine Abtrennung nicht möglich war, wurde das Gemisch als solches verschiedenen Reaktionen unterworfen.

Das neue Keton, das wir Turmeron nennen, musste zum ar-Turmeron in einem nahen Zusammenhange stehen, denn bei der Verseifung des Gemisches mit wässrig-alkoholischem Kali blieben nur die darin enthaltenen Sequiterpen-alkohole (etwa 10%) unverändert und abgesehen von einem geringen Vorlauf (2%) siedete der ganze Rest einheitlich bei 125—126° (10 mm). Die bei der Verseifung gebildete Acetonmenge entsprach 0,94 Mol.

Der Vorlauf gab bei erneuter Fraktionierung etwa 0,5% einer bis 95° (10 mm) siedenden Fraktion von einem Geruch, der ganz auffallend an 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) erinnerte. Dies wurde durch Überführung in das Semicarbazon bestätigt, das mit einem aus Atlanton dargestellten Präparat²⁾ keine Depression des Schmelz-

¹⁾ Nach E. N. Eccott und R. P. Linstead, Soc. 1930, 914, werden cis- und trans-Butyriden-aceton durch Ozon überhaupt nicht angegriffen; vgl. Helv. 17, 135 (1934).

²⁾ Helv. 17, 134 (1934).

punktes ergab. Es folgt aus diesem Befunde, dass im Curcumaöl winzige Mengen (Bruchteile eines Prozents) von Atlanton enthalten sind.

Das frisch dargestellte stark ungesättigte Spaltketon vom Sdp. 125—126° (10 mm) reagierte nur langsam mit Semicarbazid und lieferte ein Gemisch, das in rohem Zustande den Smp. 104—106° besass; erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren liess sich daraus Curcumon-semicarbazon vom Smp. 119—120° isolieren. Wurde jedoch durch Behandlung mit Permanganat das ungesättigte Keton zerstört, so bekam man direkt reines Curcumon-semicarbazon.

Das Produkt zeigte Reaktionen, die auf eine leicht dehydrierbare Verbindung schliessen liessen. So wurde Eisen(III)chlorid in saurer Lösung nach Zusatz eines Tropfens des Ketons sofort reduziert. Eine quantitativ durchgeführte Dehydrierung mittels Eisen(III)chlorid ergab im Gemische einen Gehalt von 41% der dehydrierbaren Verbindung (auf $C_{12}H_{18}O$ berechnet). Die Aufarbeitung lieferte ausschliesslich reines Curcumon-semicarbazon, woraus sich die Tatsache ergibt, dass das ungesättigte Spaltketon ein im Kern hydriertes Curcumon darstellt.

Um festzustellen, ob es sich um ein Dihydro- oder Tetrahydroderivat handelt, wurden einige quantitative Bestimmungen durchgeführt, aus denen hervorging, dass im Turmeron und in seinem Spaltketon unzweifelhaft Dihydro-derivate der entsprechenden aromatischen Ketone vorliegen.

Die Analysenzahlen der Gemische entsprachen folgenden ungefähren Formeln: bei den ursprünglichen Ketonen $C_{15}H_{21}O$ (Gemisch etwa gleicher Teile von $C_{15}H_{20}O$ und $C_{15}H_{22}O$), bei den Spaltketonen $C_{12}H_{17}O$ ($C_{12}H_{16}O$ und $C_{12}H_{18}O$), bei den Dihydro-alkoholen $C_{15}H_{25}O$ ($C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{26}O$), bei den Perhydro-alkoholen $C_{15}H_{27}O$ ($C_{15}H_{24}O$ und $C_{15}H_{30}O$).

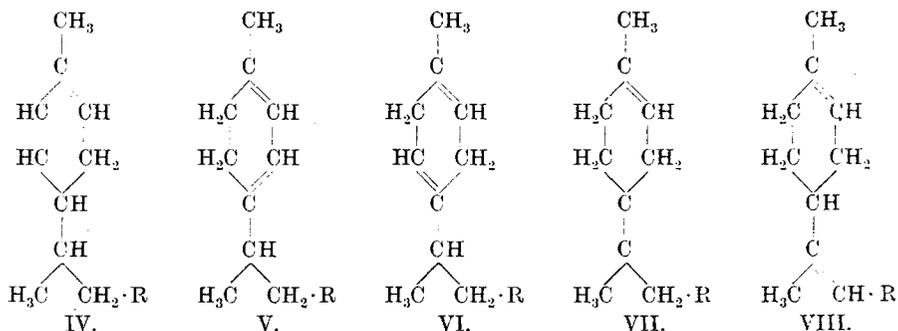
Die Titration des Ausgangsprodukts mit Chlorjod ergab 2,2 Doppelbindungen; bei der katalytischen Hydrierung wurde eine Wasserstoffmenge absorbiert, die etwa 1,9 Doppelbindungen entsprach (nur ein Gemisch gleicher Teile des aromatischen Ketons $C_{15}H_{20}O$ | 1 mit dem alicyclischen Keton $C_{15}H_{22}O$ | 3 würde im Mittel 2 Doppelbindungen aufweisen; von den Doppelbindungen des Benzolringes wird hierbei abgesehen). Die Titration der Spaltketone mit Chlorjod gab 1,1 Doppelbindungen ($C_{12}H_{16}O$ | 0 und $C_{12}H_{18}O$ | 2 ber. 1 Doppelbindung), des mit Natrium und Alkohol erhaltenen Gemisches von Dihydro-turmerol und Dihydro-ar-turmerol 0,9 Doppelbindungen; bei der katalytischen Weiterhydrierung dieser Alkohole wurde noch 1 Doppelbindung hydriert ($C_{15}H_{24}O$ | 0 und $C_{15}H_{26}O$ | 2 ber. 1 Doppelbindung). Das Verhältnis der beiden Ketone zueinander war je nach der verwendeten Fraktion und ihrem Alter gewissen Schwan-

kungen unterworfen, weshalb obige Zahlen keine genau vergleichbaren Werte darstellen.

Berücksichtigt man noch den Gehalt an Sesquiterpenalkoholen (etwa 10%), die sich durch Destillation nicht abtrennen liessen, so stimmen auch die von *Jackson* und Mitarbeitern erhaltenen Werte sehr gut auf ein Gemisch von $C_{15}H_{20}O$ und $C_{15}H_{22}O$; letztere Formel wurde übrigens schon vor Jahren in Betracht gezogen¹⁾.

Als Gesamtergebnis kann man folgende Zusammensetzung der Hauptfraktion bei einem einigermaßen frischen Öl annehmen: 50% Turmeron, 40% ar-Turmeron und 10% Sesquiterpenalkohole. Mit zunehmendem Alter steigt der Gehalt an ar-Turmeron; es hat den Anschein, als ob auch bei der Autoxydation zum Teil eine Umwandlung des alicyclischen in das aromatische Keton stattfände, doch müssen darüber noch genauere Versuche angestellt werden. Wahrscheinlich hat schon die übliche Vorbehandlung des Rhizoms, das mit Wasser ausgekocht und an der Luft getrocknet wird, eine Anreicherung des aromatischen Ketons zur Folge.

Mit der Feststellung, dass in den alicyclischen Ketonen Kern-dihydro-derivate der aromatischen vorliegen, kommen für sie 5 Formeln in Betracht, von denen nur diejenigen, die eine Doppelbindung in 1-Stellung tragen, wahrscheinlich sind; es kann sich also beim Spaltketon des Turmerons nur um ein 9-Acetyl- α -phellandren (IV), - α -terpinen (V) oder - γ -terpinen (VI) handeln. Daneben sind die Formeln der Spaltketone des Atlantons, 9-Acetyl-terpinolen (VII) und -dipenten (VIII) angeführt (R = CO·CH₃).



Für das Turmeron käme also eine der Formeln IV—VI in Betracht; Formel VII entspricht dem γ -Atlanton, VIII dem α -Atlanton



Für eine der beiden ersteren spricht der Umstand, dass das Spaltketon mit Maleinsäure-anhydrid teilweise reagiert; es liesse

¹⁾ *H. Rupe, E. Luksch und A. Steinbach, B. 42, 2517 (1909).*

sich mit der schwierigen Hydrierbarkeit der Kern-doppelbindungen vereinbaren, dass sie mit Natrium und Alkohol keine Reduktion erleiden. Andererseits erinnert aber das ganze Verhalten des Turmerons und seines Spaltketons an das Verhalten des γ -Terpinens¹⁾.

Versuche zur endgültigen Aufklärung der Konstitution des alicyclischen Ketons sind im Gange.

Experimenteller Teil.

Die der Dissertation von *Clar* entnommenen Angaben sind in den Überschriften gekennzeichnet.

Isolierung des Ketongemisches aus ätherischem Curcumaöl (Clar).

Ein von *Schimmel & Cie.* (Miltitz) stammendes Öl wurde von den phenolischen Anteilen (14,3%) durch Erwärmen mit wässriger 5-proz. Natronlauge befreit und im Vakuum bei 12 mm destilliert, wobei die Hauptfraktion (59%) bei 152—160° überging. Nach mehrmaligem Destillieren betrug der Sdp. 155—156° (10 mm).

d_{20}^0 0,9541; $n_{D,20}^0$ 1,5197.

33,130 mg Subst. gaben	99,950 mg CO ₂ und	29,280 mg H ₂ O
40,670 mg Subst. gaben	122,800 mg CO ₂ und	35,830 mg H ₂ O
41,110 mg Subst. gaben	124,150 mg CO ₂ und	35,820 mg H ₂ O
42,160 mg Subst. gaben	127,540 mg CO ₂ und	36,920 mg H ₂ O

C ₁₅ H ₂₀ O	Ber. C 83,27	H 9,33%
C ₁₅ H ₂₂ O	Ber. „ 82,50	„ 10,17%
C ₁₅ H ₂₆ O	Ber. „ 81,00	„ 11,80%
	Gef. „ 82,30; 82,38; 82,35; 82,50	„ 9,82; 9,85; 9,75; 9,80%

Negative Versuche zum Nachweise einer Hydroxyl-gruppe (Clar).

Acetylierung. Die Substanz wurde in Pyridin gelöst und mit Acetylchlorid behandelt. Das neben viel verharztem Rückstand erhaltene Reaktionsprodukt gab bei der Verseifung keine Esterzahl, bestand also aus unverändertem Ausgangsmaterial.

Bestimmung der Hydroxylzahl nach *Zerewitinoff*. Nach neueren Versuchen von *Dr. Haecker* und *Dr. Gassmann* verläuft die Reaktion mit der Fraktion vom Sdp. 152 bis 160° (10 mm) vollständig negativ.

Methylierung. Die Substanz wurde in ätherischer Lösung mit Diazomethan behandelt: es wurde weder Entwicklung von Stickstoff noch Entfärbung wahrgenommen und bei der Destillation wurde das ursprüngliche Produkt wiedererhalten.

Darstellung eines Phenyl-urethans. Beim Erwärmen der Substanz mit Phenyl-isocyanat trat keine Reaktion ein und bei der Destillation im Vakuum liessen sich Phenyl-isocyanat und die verwendete Fraktion wiedergewinnen.

Darstellung des Curcumaöls durch Extraktion.

Da die Möglichkeit bestand, dass bei der Gewinnung des ätherischen Curcumaöls durch Destillation mit Wasserdampf eine chemische Veränderung der Bestandteile erfolgt war (wie beim Atlas-cedernöl), zogen wir es für die weitere Untersuchung vor, das Rhizom selber zu extrahieren und den Extrakt im Vakuum zu destillieren.

¹⁾ *Fr. Richter* und *W. Wolff*, B. **63**, 1714 (1930).

Zur Verwendung gelangte „Rhizoma Curcumae Madras electum concisum“, das von *Caesar & Loretz* (Halle a. S.) bezogen wurde. 2 kg des Rhizoms, das in linsengrossen Stücken vorlag, wurden fein gepulvert und sofort in 4 Portionen mit Äther extrahiert. Es wurden derart 130 g (= 6,5% des Rhizoms) erhalten, wovon über die Hälfte beim Schütteln mit wässriger 5-proz. Natronlauge in Lösung gingen (zum grössten Teil Curcumin); es verblieben 61,8 g (= 3,09%) neutrale Anteile. Das mit Äther erschöpfte Rhizom gab beim Auskochen mit Alkohol weitere 69 g (= 3,45%), die aber zu über 90% in Lauge löslich waren; es verblieben 5,7 g (= 0,28%) neutrale Anteile.

Die neutralen Anteile (3,37% des Rhizoms; $d_{20} 0,9575$; $\alpha_D - 1^\circ$) wurden im Vakuum bei 1 mm destilliert:

1.	85—91°	3,3 g
2.	—102°	5,5 „
3.	—110°	4,5 „
4.	—120°	33,3 „
5.	—172°	3,9 „
	Rückstand	<u>16,4 „</u>
		66,9 g

Die Ausbeute an flüchtigen Stoffen betrug also 50,5 g (= 2,52% des Rhizoms), während direkte Destillation des Rhizoms mit Wasserdampf uns höchstens 2% ergab.

Isolierung der Ketone aus dem Extrakt: Turmeron (IV—VI) und ar-Turmeron (III).

Durch systematische Weiterdestillation der Fraktionen 3 und 4 wurde das Ketongemisch in Form einer hellgelben Fraktion vom Sdp. 114—117° (1 mm), die den typischen anhaftenden Curcumageruch besass, erhalten.

$$d_{20} 0,9502; n_{D,20} 1,5175; \alpha_D + 13^\circ 08'.$$

Ein Teil der Fraktion wurde unter Zusatz von Borsäure destilliert, wobei mehr wie 90% übergingen; die Konstanten der einzelnen Unterfraktionen variierten wie folgt:

$$d_{20} 0,945 \text{ bis } 0,953; n_{D,20} 1,514 \text{ bis } 1,520; \alpha_D + 4^\circ \text{ bis } + 28^\circ.$$

Nach 4 Monaten betrug die Drehungen der offen aufbewahrten Fraktionen + 38° bis + 52°.

Nach 4-monatigem Stehen der Fraktion ($\alpha_D + 13^\circ 08'$) in halbverschlossener Flasche betrug die Konstanten:

$$d_{20} 1,0147; n_{D,20} 1,5238; \alpha_D + 45^\circ 52'.$$

Die Titration der frisch destillierten Fraktion mit Chlorjod ergab im Mittel, auf $C_{15}H_{22}O$ berechnet, einen Gehalt von 2,2 Doppelbindungen (angewandte Menge entsprach 6 Doppelbindungen, Einwirkungszeit 10 bis 30 Minuten).

Versuch zur Darstellung eines Semicarbazons. Nach mehrtägigem Stehen mit Semicarbazid schied sich ausser etwas Hydrazo-dicarbon-amid nichts aus. Das Produkt wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei etwa 20% abestillierten. Der Rückstand bestand aus einer glasigen, leichtlöslichen Masse und stellte sicher eine Semicarbazido-Verbindung dar. Beim Erwärmen mit wässriger Oxalsäure wurde daraus wieder das Keton in Freiheit gesetzt, ein grosser Teil war aber dabei verharzt.

Einwirkung von Äthyl-magnesium-bromid auf die Ketone (Clar).

Zu einem aus 70 g Äthylbromid und 14 g Magnesium in 70 g Äther hergestellten Grignard-Reagens wurden langsam unter gutem Kühlen und Rühren 30 g einer Fraktion 152—157° (10 mm) zugetropft, wobei eine starke Reaktion zu bemerken war. Zum Schluss wurde schwach erwärmt, nach Stehen über Nacht mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung zersetzt, mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt (27 g) gab bei der Destillation im Vakuum 23 g einer Hauptfraktion vom Sdp. 137—142° (10 mm); da der primär entstandene tertiäre Alkohol sichtlich Wasser abgespalten hatte, wurde das Reaktionsprodukt nochmals über Natrium destilliert und in Form eines farblosen leichtflüssigen Öls vom Sdp. 142° (10 mm) erhalten.

$d_{20} 0,8922$; $n_{D20} 1,4972$

M_D Ber. für $C_{17}H_{26}$ $\bar{1}3$ 74,90; Gef. 75,53

0,1460 g Subst. gaben 0,4736 g CO_2 und 0,1472 g H_2O

$C_{17}H_{21}$ Ber. C 84,90 H 10,60%

$C_{17}H_{26}$ Ber. „ 88,61 „ 11,39%

Gef. „ 88,47 „ 11,28%

Es lag also in der Hauptsache der Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{26}$ vor. Aus der Molekular-Refraktion ergibt sich, dass anscheinend eine Cyclisierung (analog dem Übergang des Zingiberens in Iso-zingiberen) stattgefunden hatte.

Versuche, durch Oxydation mit Permanganat, Chromsäure oder Ozon zu Abbauprodukten zu gelangen, verliefen erfolglos.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die Ketone (Clar).

Bei der Reaktion des Ketongemisches mit Hydroxylamin wurde in kleinen Mengen eine feste Substanz vom Smp. 111° erhalten, doch gelang dies nur in einigen wenigen Fällen; meistens resultierte ein dickes undestillierbares Öl. Auch Versuche, die unter Verwendung von Pyridin vorgenommen wurden, ergaben nur öliges Produkt.

20 g der Fraktion (Sdp. 153—158° bei 11 mm) wurden mit einer Lösung von 10 g Hydroxylamin-hydrochlorid in wenig Wasser versetzt, dann wurde mit Soda neutralisiert, Alkohol bis zur Lösung

zugefügt und 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 3-monatigem Stehen wurde mit Wasser ausgefällt und das halb feste Produkt durch Auswaschen mit Äther von öligen Bestandteilen befreit; man erhielt so 2,6 g vom Smp. 106°. Aus dem ätherischen Filtrat wurden 15 g eines sehr dickflüssigen Öls erhalten, das nach 2 Tagen zum Teil erstarrte. Durch Auswaschen mit Petroläther liessen sich weitere 2 g der festen Verbindung (Smp. 107°) erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 111°.

20,505 mg Subst. gaben 54,075 mg CO₂ und 16,975 mg H₂O

7,235 mg Subst. gaben 0,380 cm³ N₂ (17°, 725 mm)

C ₁₅ H ₂₃ O ₂ N	Ber. C 72,23	H 9,30	N 5,62%
	Gef. „ 71,92	„ 9,26	„ 5,89%

Aus der Analyse geht hervor, dass es sich wahrscheinlich um eine Additionsverbindung von Hydroxylamin an das aromatische Keton C₁₅H₂₀O handelt.

Reindarstellung des *ar*-Turmerons (III).

Als Ausgangsmaterial dienen 3 Fraktionen des ursprünglichen Ketongemisches (aus verschiedenen Darstellungen), die den höchsten Siedepunkt (159—167° bei 10 mm) und die höchsten optischen Drehungen (+ 23° 0', + 27° 40' und + 31° 40') aufwiesen. Nach 4-monatigem Stehen an der Luft betragen die Drehungen: + 51° 56', + 42° 56' und + 49° 30'. 50 g des Gemisches wurden nach einem weiteren Monat destilliert, wobei abgesehen von einem geringen Vorlauf (2 g) und Nachlauf (3,5 g) die Hauptmenge (27,5 g) bei 162—164° (10 mm) übergang; es verblieb ein beträchtlicher Rückstand (17 g). Konstanten der Mittelfraktion:

d_{20}° 0,9564; n_{D20}° 1,5206; $\alpha_D + 68^{\circ} 50'$.

Durch sorgfältige Destillation der Mittelfraktion gelang es, den darin noch enthaltenen Sesquiterpenalkohol fast völlig abzutrennen. Die reinste Fraktion vom Sdp. 164° (10 mm) war ein hellgelbes Öl von charakteristischem würzigem Geruch, der vom Geruch des ursprünglichen Ketongemisches ziemlich verschieden war.

d_{20}° 0,9571; n_{D20}° 1,5219; $\alpha_D + 80^{\circ} 52'$.

Nach 3-monatigem offener Stehen blieben diese Konstanten ganz unverändert.

4,165 mg Subst. gaben 12,690 mg CO₂ und 3,600 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₀ O	Ber. C 83,27	H 9,33%
	Gef. „ 83,09	„ 9,67%

M _D	Gef.	68,87
----------------	------	-------

Ber. für C ₁₅ H ₂₀ O · $\frac{1}{4}$	67,41
--	-------

EM_D: 1,46

Ozonisation. 2 g ar-Turmeron ($\alpha_D + 75^{\circ}52'$) wurden mit einem 6-proz. Ozonstrom stark überozonisiert. In den flüchtigen Anteilen wurde ein nur schwacher Gehalt an Formaldehyd konstatiert; die in üblicher Weise¹⁾ durchgeführte Titration auf Aceton ergab 30% der Theorie. Das mit Soda gewaschene Reaktionsprodukt gab 0,6 g anscheinend unverändertes ar-Turmeron. Aus der Sodalösung wurden 0,3 g einer Säure erhalten, die nach einigen Monaten erstarrte und nach Trocknen auf Ton den Smp. 43° besass; Schmelzpunkt der Curcumasäure²⁾ $42-43^{\circ}$

Katalytische Hydrierung des ar-Turmerons: Dihydro-ar-turmeron.

5 g Nickel-katalysator und 20 cm³ Alkohol wurden 24 Stunden lang in einer Wasserstoff-atmosphäre geschüttelt, worauf sie mit Wasserstoff gesättigt waren. Es wurden darauf 0,5993 g ar-Turmeron ($\alpha_D + 80^{\circ}52'$) in 20 cm³ Alkohol zugefügt und das Schütteln fortgesetzt. In den ersten 5 Minuten wurden 31,0 cm³ aufgenommen, dann sank die Absorptionsgeschwindigkeit rasch; sobald die Aufnahme auf 1% der ursprünglichen Geschwindigkeit gefallen war, was nach 40 Minuten Gesamtdauer der Fall war, wurde die Hydrierung abgebrochen. Im ganzen wurden 72,2 cm³ ($19,5^{\circ}$, 725,5 mm) aufgenommen = korr. 62,6 cm³. Ber. für eine Doppelbindung 62,2 cm³.

Krystallinische Derivate (Semicarbazon, Thiosemicarbazon, Benzal-derivat) konnten vom Dihydro-ar-turmeron nicht erhalten werden. Mit Hydroxylamin reagierte es glatt: eine quantitative Bestimmung durch Titration nach 5-stündigem Erwärmen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung ergab einen Gehalt von 94,2% C₁₅H₂₂O. Das Oxim war ein farbloses dickes Öl vom Sdp. $146,5-147^{\circ}$ (1 mm) und $n_{D20^{\circ}} 1,5145$.

4,560 mg Subst. gaben 0,2455 cm³ N₂ (13° , 722 mm)
 C₁₅H₂₃ON Ber. N 6,01% Gef. N 6,10%

Verseifung des ar-Turmerons: Curcumon und Aceton.

3 g ar-Turmeron ($\alpha_D + 75^{\circ}52'$), das nach der Analyse (C—0,60%, H + 0,35%) etwas Sesquiterpen-alkohol enthielt, wurden mit 7,5 g 10-proz. Kalilauge und 20 cm³ reinem Alkohol vermischt und innerhalb einer Stunde mit Kolonne 9,6 g abdestilliert, wobei gleichzeitig weitere 20 cm³ Alkohol zugetropft wurden; zum Schluss wurden noch 11 g abdestilliert. Die Titration mit Hydroxylamin ergab im ersten Destillat 0,5488 g, im zweiten 0,0458 g Aceton.

$$\text{Acetongehalt} = \frac{0,5946 \cdot 216,2}{3 \cdot 58,05} = 0,74 \text{ Mol.}$$

¹⁾ Vgl. Helv. 15, 1259 (1932).

²⁾ H. Rupe und Fr. Wiederkehr, Helv. 7, 662 (1924).

Vom Reaktionsprodukt siedeten 1,8 g bei 115—117° (10 mm) und besaßen die Konstanten des reinen Curcumons:

$$d_{20^{\circ}} 0,9620; n_{D,20^{\circ}} 1,5046; \alpha_D + 46^{\circ} 32'$$

Das Keton reagierte leicht mit Semicarbazid und lieferte ein Semicarbazon, das schon in rohem Zustande bei 120,5—121° schmolz; nach Umkrystallisieren aus 40-proz. Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 122,5—123°. Eine auf 10 cm³ aufgefüllte Lösung von 0,2503 g Semicarbazon in Alkohol besaß im 10 cm-Rohr $\alpha_{D,20^{\circ}} + 0^{\circ} 38'$, daraus

$$[\alpha]_{D,20^{\circ}} + \frac{38}{6 \cdot 0,2503} = +25,3^{\circ}$$

Katalytische Hydrierung der Ketone: Hexahydro-turmeron und Dihydro-ar-turmeron (Clar).

10 g Ketongemisch wurden in 100 cm³ 70-proz. Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur mit 30 g Nickelkatalysator hydriert. 1 Mol Wasserstoff wurde rasch (in 25 Minuten) aufgenommen, dann ging die Hydrierung langsamer weiter, um nach etwa 6 Stunden ganz aufzuhören. Es wurden im Ganzen 2280 cm³ H₂ aufgenommen, was etwa 1,93 Mol (auf C₁₅H₂₂O berechnet) entspricht. Da Turmeron 3 Doppelbindungen, ar-Turmeron eine enthält, stimmt diese Zahl mit der berechneten fast überein, wenn man einen Gehalt gleicher Teile der beiden Ketone annimmt.

Nach mehrmaliger Fraktionierung siedete die Hauptmenge des Reaktionsprodukts als fast farbloses gegen Permanganat beständiges Öl bei 142,5° (10 mm).

$$d_{20^{\circ}} 0,9023; n_{D,20^{\circ}} 1,4734.$$

Im Mittel von 8 Analysen wurden folgende Werte erhalten:

C ₁₅ H ₂₂ O	Ber. C	82,50	H	10,17%
C ₁₅ H ₂₈ O	Ber. „	80,28	„	12,59%
	Gef. „	80,99	„	11,29%

Die gefundenen Zahlen stimmen also gut auf ein Gemisch gleicher Teile C₁₅H₂₂O und C₁₅H₂₈O.

Bei der Acetylierung wie Benzoylierung blieb das Hydrierungsprodukt unverändert. Dagegen reagierte es in der Wärme glatt mit Hydroxylamin.

Reduktion der Ketone mit Natrium und Alkohol: Dihydro-turmerol und Dihydro-ar-turmerol.

20 g Ketongemisch vom Sdp. 114—117° (1 mm) und $\alpha_D - 5^{\circ} 22'$ wurden in 200 g abs. Alkohol gelöst und in 1/2 Stunde 20 g Natrium zugefügt. Nach der Aufarbeitung siedete die Hauptmenge (12 g) bei 107—110° (1 mm), also niedriger wie das Ausgangsmaterial. Bei 4-stündigem Erhitzen dieser Fraktion mit dem gleichen Gewicht

Phtalsäure-anhydrid auf 120° wurde sie in das Phtalat übergeführt, das durch Destillation mit Wasserdampf von Verunreinigungen (4 g) befreit wurde; durch Zugabe von 20 cm³ konz. NaOH wurde der Alkohol wieder in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf überdestilliert. Die Hauptmenge ging darauf bei der Destillation als farbloses Öl vom Sdp. 106—108° (1 mm) über.

d_{20}° 0,9240; n_{D20}° 1,4939; $\alpha_D + 4^{\circ} 0'$		
3,700 mg Subst. gaben 10,950 mg CO ₂ und 3,750 mg H ₂ O		
C ₁₅ H ₂₁ O	Ber. C	81,77 H 10,99%
C ₁₅ H ₂₆ O	Ber. „	81,00 „ 11,80%
	Gef. „	80,71 „ 11,34%

Die Titration mit Chlorjod (angewandte Menge entsprach 4 Doppelbindungen) ergab bei ½-stündiger Einwirkungsdauer im Mittel 0,87 Doppelbindungen.

*Katalytische Hydrierung der Alkohole: Hexahydro-turmerol
und Dihydro-ar-turmerol.*

10 g auf analoge Weise aus frischem Öl dargestelltes Alkoholgemisch, das durch Destillation gereinigt war, wurden mit 20 g Nickelkatalysator in 30 g Alkohol bei 70° katalytisch hydriert. Die Absorption, die anfangs schnell vor sich ging, verlangsamte sich zusehends und konnte nur durch mehrmaliges Schütteln an der Luft in Gang gebracht werden. Es wurden in 10 Stunden 1150 cm³ Wasserstoff (im Mittel 25°, 732 mm) verbraucht = korr. 978,5 cm³; dies entspricht 0,97 Mol (auf C₁₅H₂₆O berechnet). Das Produkt siedete fast vollständig bei 108—110° (1 mm) und war gegen eine wässrige Permanganatlösung in der Siedehitze beständig.

d_{20}° 0,9104; n_{D20}° 1,1,4834		
3,650 mg Subst. gaben 10,810 mg CO ₂ und 4,030 mg H ₂ O		
C ₁₅ H ₂₁ O	Ber. C	81,77 H 10,99%
C ₁₅ H ₃₀ O	Ber. „	79,56 „ 13,37%
	Gef. „	80,77 „ 12,38%

Die gefundenen Zahlen, wie auch die Wasserstoffaufnahme stimmen also mit den erwarteten (ca. 50% C₁₅H₂₄O und 50% C₁₅H₃₀O) überein.

*Verseifung der Ketone: Curcumon (I) und Acetyl-menthadien (IV—VI,
R = CO·CH₃).*

20 g Ketongemisch vom Sdp. 120—123° (1 mm) und $\alpha_D + 23^{\circ} 0'$ wurden mit 40 g 10-proz. wässriger Kalilauge und 100 cm³ Alkohol langsam mit absteigendem Kühler destilliert und durch Zugabe von frischem Alkohol die Konzentration auf gleicher Höhe erhalten. In 1½ Stunden wurden 80,3 g abdestilliert, die nach der Titration einen Gehalt von 4,8% Aceton aufwiesen = 3,85 g. In weiteren 1½ Stunden wurden noch 81,5 g abdestilliert, mit einem Gehalt

von 0,66% = 0,54 g. Da sich für 1 Mol 5,32 g (für C₁₅H₂₂O) resp. 5,37 g (für C₁₅H₂₀O) berechnen, entsprechen die gefundenen 4,39 g Aceton 82% der Theorie; diese Zahl erhöht sich auf ca. 94% der Theorie, wenn man die bei der Verseifung unangegriffenen Anteile (etwa 2,5 g) berücksichtigt.

Die Identifizierung des Acetons erfolgt durch Überführung in sein Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren aus Wasser den Smp. 189° besass.

Der Rückstand der Verseifung wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und bei 10 mm fraktioniert:

1.	100—125°	1,5 g
2.	— 126°	11,5 „
3.	— 148°	0,8 „
	Rückstand	2,3 „
		16,1 g

Fraktion 1, die einen deutlichen Geruch nach 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexen-(1) besass, wurde nochmals für sich destilliert und der bis 95° bei 10 mm übergehende Anteil (0,1 g) mit Semicarbazid behandelt. Das spärlich entstandene Semicarbazon schmolz nach Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol bei 158—158,5° und das Gemisch mit einem aus Atlanton dargestellten Präparat vom Smp. 162,5—163° bei 159,5—160°. — 0,4 g siedeten bei 95—120° (10 mm); der Rückstand wurde mit Fraktion 2 vereinigt.

Durch nochmalige Destillation der Fraktion 2 wurde das Gemisch der Spaltketone als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 125—126° (10 mm) rein erhalten. Der Geruch war schwächer als der Geruch des reinen Curcumons und besass eine muffige Nuance. Die einzelnen Unterfraktionen wiesen in ihren Konstanten bedeutende Unterschiede auf; die Mittelfraktion besass:

d _{20°} 0,9546; n _{D 20°} 1,5010; α _D + 25° 40'	
4,340 mg Subst. gaben 12,950 mg CO ₂ und 3,580 mg H ₂ O	
C ₁₂ H ₁₆ O	Ber. C 81,76 H 9,16%
C ₁₂ H ₁₈ O	Ber. „ 80,83 „ 10,18%
	Gef. „ 81,38 „ 9,23%

Die Titration eines frisch destillierten Produktes mit Chlorjod gab bei ½-stündiger Einwirkung (angewandte Menge entsprach 4 Doppelbindungen) einen Gehalt von 1,11 Doppelbindungen (auf C₁₂H₁₈O berechnet).

Semicarbazon. 1 g des Spaltketons wurde in gewohnter Weise mit Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in wässrig-alkoholischer Lösung kondensiert; die Reaktion ging nur träge vor sich. Nach 10 Tagen wurde Wasser zugefügt und das Semicarbazon (0,8 g) abgesaugt; Schmelzpunkt des rohen Produkts unscharf bei 104—106°. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, wobei der Schmelzpunkt jedesmal nur langsam anstieg,

wurde ein Semicarbazon vom Smp. 119—120° erhalten, das mit Curcumon-Semicarbazon vom Smp. 121—122° keine Depression ergab. Da Produkt war noch nicht vollständig rein, denn das daraus in Freiheit gesetzte Keton reagierte noch schwach mit Permanganat.

Behandlung mit Permanganat. 0,713 g des gleichen Spaltketons wurden mit 50 cm³ 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung geschüttelt, wobei ein Teil des Permanganats unverbraucht blieb. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 0,350 g (= ca. 50%) unangegriffenes Keton erhalten, das nun mit Semicarbazid leicht reagierte; schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol war der Smp. 121—122° des Curcumon-Semicarbazons erreicht.

Dehydrierung mit Eisen(III)chlorid (qualitativer Nachweis)¹⁾. 1 cm³ einer 0,5-proz. Lösung von Kalium-ferricyanid und 1 cm³ einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Eisen(III)chlorid (0,5% FeCl₃, 0,5% HCl) wurden vermischt, wobei eine hellbraune Lösung erhalten wurde. Gab man dazu einen Tropfen des Spaltketons, so erfolgte bei kräftigem Schütteln sofort eine tiefblaue Färbung. Ähnliche positive Resultate wurden mit α -Phellandren und α -Terpinen erhalten; Limonen oder 9-Acetyl-dipenten (II) gaben im Gegensatz dazu erst nach einigen Minuten eine schwachgrüne Färbung.

Quantitative Dehydrierung mit Eisen(III)chlorid. Als Apparat diente ein kleiner Rundkolben mit Kohlendioxyd-Einleitungsrohr, Tropftrichter, *Kjeldahl*-aufsatz und absteigendem Kühler. In den Kolben wurden 15 cm³ einer 10-proz. Lösung von Eisen(III)chlorid in Eisessig gegeben und die Luft durch einen gewaschenen Kohlendioxydstrom verdrängt. Die in Eisessig gelöste Substanz (etwa 0,2 g) wurde durch den Tropftrichter zugefügt und mit Eisessig nachgespült, worauf unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd das Ganze 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Es wurde darauf in schwachem Vakuum abdestilliert und durch Zutropfen von 5-proz. Phosphorsäure das Volumen konstant gehalten. Die Substanz destillierte dabei grösstenteils mit den ersten Wassertropfen über und nach ungef. 50 cm³ ging das Destillat klar über; zur Sicherheit wurde die Destillation fortgesetzt, bis ungef. 200 cm³ abdestilliert waren. Im klaren Rückstand wurde nach Zusatz von Mangansulfatlösung durch Titration mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung das Eisen(II)ion bestimmt²⁾.

0,2167 g Ketongemisch (M.-G. von C₁₂H₁₈O 178,14) verbrauchten 10,10 cm³ 0,1-n. KMnO₄.

Berechnet für eine neuentstandene Doppelbindung:

$$\frac{0,2167 \cdot 2000}{178,14} = 24,32 \text{ cm}^3 \text{ 0,1-n. KMnO}_4$$

$$\text{Gef. } \frac{10,10}{24,32} = 0,415 \text{ Doppelbindungen.}$$

¹⁾ Vgl. *H. Wolff*, Z. angew. Ch. **36**, 233 (1923).

²⁾ *F.P. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., Bd. II, S. 520 (1923).

Nachweis des Curcumons als Endprodukt der Dehydrierung. Das Destillat des quantitativen Dehydrierungsversuches wurde ausgeäthert, gewaschen und die erhaltenen 0,165 g Öl in das Semicarbazon übergeführt; gleichzeitig wurde ein Parallelversuch mit 0,165 g unbehandeltem Produkt unter denselben Bedingungen angesetzt. Während das dehydrierte Produkt rasch und reichlich ein Semicarbazon lieferte, das nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Curcumin-Semicarbazons 121—121,5° zeigte, reagierte das unbehandelte nur langsam und gab in geringer Ausbeute ein schmieriges Semicarbazon, das nach Umkrystallisieren den Smp. 116—118° aufwies.

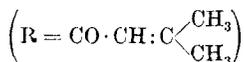
Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid. 3,5 g Gemisch der Spaltketone ($\alpha_1 + 25^{\circ}40'$) wurden mit 2 g Maleinsäure-anhydrid in 20 cm³ Benzol gelöst und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das Benzol wurde darauf abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das aus dem Destillat erhaltene Produkt (2,5 g), das noch ungesättigt war, wurde nochmals der gleichen Behandlung unterworfen, wobei man schliesslich 2 g eines nur mehr schwach ungesättigten Öles erhielt, das mit Semicarbazid rasch fast reines Curcumin-semicarbazon vom Smp. 119—120° (in rohem Zustande) lieferte.

Aus den Anteilen, die mit Maleinsäure-anhydrid reagiert hatten, liess sich bisher keine krystallinische Substanz abscheiden. Der Versuch muss mit frischem Material wiederholt werden.

Zusammenfassung.

1. Der Riechstoff des Curcumaöls ist ein Gemisch eines Sesquiterpen-ketons C₁₅H₂₂O mit einem aromatischen Keton C₁₅H₂₀O; sie werden als Turmeron und ar-Turmeron bezeichnet.

2. Die Konstitution des ar-Turmerons wurde entsprechend Formel III ermittelt, während für das Turmeron noch die Formeln IV—VI



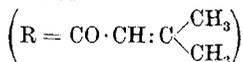
offenstehen.

3. Bei der Verseifung gibt ar-Turmeron Curcumin (I) und Aceton; aus Turmeron entsteht dabei neben Aceton ein im Kern dihydriertes Curcumin, für das eine der Formeln IV—VI



in Betracht kommt.

4. Ausser den beiden Ketonen sind im Curcumaöl noch Spuren von Atlanton VII und VIII



vorhanden.

Basel, Anstalt für organische Chemie und Genf-Vernier,
Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*