

**535. H. Rupe und A. Steinbach<sup>1)</sup>: Über Curcumaöl. II.  
Oxydationsprodukte des Curcumons.**

(Eingeg. am 21. November 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Um die Konstitution des Curcumons<sup>2)</sup> aufzuklären, wurde versucht, Oxydationsprodukte zu erhalten. Wir haben die verschiedensten Oxydationsmittel angewandt: Chromsäure, Persulfate, Wasserstoffsperoxyd, Mercuriacetat usw., aber nur Permanganat führte insoweit zum Ziele, als es gelang, damit einen Einblick in die Struktur dieses Ketons zu erhalten.

5 g Curcumon (aus der Bisulfitverbindung) wurden unter Turbinieren bei 50° tropfenweise mit 4-proz. Permanganatlösung versetzt. Nach Verbrauch von 1050 ccm war die Oxydation beendet; aus dem vom Braunstein abgeseugten und eingengten Filtrat fiel beim Ansäuern ein feinpulveriger Niederschlag aus (2.2 g). Er bestand aus Terephthalsäure (der Methyl-ester schmolz bei 140°). Da andere Oxydationsprodukte nach diesem Verfahren nur in sehr kleiner Menge entstanden, so wurde die Oxydation ohne Erwärmen fortgesetzt.

20 g Curcumon wurden mit 4-proz. Permanganatlösung auf der Maschine geschüttelt; nach Verbrauch von 3600 ccm (wozu im Winter 5—6 Tage nötig waren) verschwand die rote Farbe nicht, alles Curcumon war oxydiert. Unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure wurde nun Wasserdampf eingeleitet. Es destillierte ein gelbliches, angenehm riechendes Öl über. Man sättigte das Destillat mit Ammoniumsulfat, ätherte aus, trocknete über Chlorcalcium und destillierte nach dem Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck. Unter 11.5 mm ging ein farbloses Öl bei 109° über.

Der Körper konnte leicht als *p*-Tolyl-methyl-ke-ton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , erkannt werden. In alkoholischer Lösung gab er mit Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat ein Semicarbazon, das aus Methylalkohol in feinen, weißen Nadeln oder derben, glänzenden, nach dem Trocknen im Exsiccator kreidig weiß aussehenden Prismen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 204—205° (sehr langsames Erwärmen). Genau ebenso verhielt sich das Semicarbazon

<sup>1)</sup> Im Juni 1909 starb nach kurzer Krankheit in Nancy Hr. Alfred Steinbach, ein junger strebsamer Chemiker von großer Begabung und vorzüglichen Charaktereigenschaften. Durch den Tod dieses meines Privatassistenten ist die Weiterführung der Arbeit über Curcumon sehr verzögert worden.

<sup>2)</sup> Rupe, Vorläufige Mitteilung, diese Berichte **40**, 4909 [1907]; erste Abhandlung: Rupe, Luckech und Steinbach, diese Berichte **42**, 2515 [1909].

des synthetischen *p*-Tolyl-methyl-ketons, der Schmelzpunkt des Gemisches war derselbe.

Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde zunächst durch Absaugen vom Braunstein befreit, auf dem Wasserbade bis zum Volumen von 1 l eingeeengt und mit Phosphorsäure angesäuert. Als jetzt wieder mit Wasserdampf destilliert wurde, gingen nur flüchtige Fettsäuren über, dem Geruche nach hauptsächlich Essigsäure, daneben etwas Buttersäure oder Valeriansäure. Die nach dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat und Eindampfen gewonnenen Bariumsalze, aus denen beim Ansäuern sich keine feste oder wasserunlösliche Säure abschied, wurden vorläufig beiseite gestellt.

Der Destillationsrückstand wurde nochmals eingeeengt, nach dem Erkalten schied sich ein Gemenge von Säuren in fester Form ab, das sich in kochendem Wasser mit Hinterlassung eines verhältnismäßig unbedeutenden Rückstandes löste. Dieser wurde als Terephthalsäure erkannt. Aus dem Filtrat schied sich ein Körper aus, der in der Hauptsache aus 2 Säuren, aus Terephthalsäure und einer Säure vom Schmp. 205° bestand. Die Trennung der beiden machte uns große Schwierigkeiten. Das Gemenge war in heißem Alkohol leicht, in heißem Aceton und Essigester schwieriger, in Benzol schwer löslich, aber eine vollkommene Reinigung war durch Umkrystallisieren nicht zu erreichen. Die Säure lieferte ein in hübschen Blättchen ausfallendes Calciumsalz, doch konnte daraus nur das Gemisch zurückerhalten werden. Wir vermuteten in der bei 205° schmelzenden Säure die zuerst von R. Meyer<sup>1)</sup> dargestellte *p*-Acetyl-benzoessäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Acetophenon-*p*-carbonsäure), für die er den Schmp. 200° angibt. In der Tat gelang es, die Identität der beiden Säuren nachzuweisen. Unsere Verbindung gab nämlich, wenn man sie in mäßig verdünnter Natronlauge löste und mit etwas Benzaldehyd schüttelte, eine aus heißem Alkohol in schönen, strohgelben Nadelchen oder Blättchen krystallisierende Benzylidenverbindung vom Schmp. 232—233°. *p*-Acetyl-benzoessäure, die wir nach R. Meyer aus *p*-Cuminsäure darstellten — wir erhielten sie übrigens nie ganz frei von Terephthalsäure —, gab mit Benzaldehyd genau die gleiche Substanz; der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden Benzylidenderivate war der oben angegebene.

Bei der Oxydation des Curcumons mit Permanganat wurden also mit Sicherheit nachgewiesen: Terephthalsäure, *p*-Tolyl-methylketon und *p*-Acetyl-benzoessäure.

Es wurde von uns des weiteren die Oxydation des Curcumons mit unterbromiger Säure durchgeführt. Eine Lösung von unterbromigsaurem Natrium aus 400 ccm Eiswasser, 60 g Natronlauge

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 219, 260.

von 31.5 % und 5.3 ccm Brom wurde mit 10 g reinem Keton während 8 Stunden in einer vor Licht geschützten Flasche kräftig geschüttelt. Nach Zugabe von einigen ccm Bisulfidlösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und vom Bromoform abfiltriert. Es zeigte sich, daß dieses nicht unerhebliche Mengen Curcumon gelöst enthielt, das trotz lange fortgesetzten Schüttelns nicht mehr mit dem Hypobromit reagiert hatte. Zur Zerstörung des Bromoforms wurde deshalb 1 Stunde mit Natronlauge gekocht, dann ausgeäthert, der dunkle Äther mit etwas Phosphorsäure gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Durch Destillation wurde darauf reines Curcumon erhalten, von 3 Oxydationen (30 g Curcumon) wurden 12.3 g reines Keton zurückgewonnen.

Das Filtrat von Bromoform säuerten wir mit Phosphorsäure stark an und destillierten mit Wasserdampf. Langsam ging eine in Wasser etwas lösliche Säure über. Das Destillat (5 l) wurde mit Soda neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Dann machten wir wieder sauer und extrahierten gründlich im Extraktionsapparat mit Äther. Der Äther wurde über geglühtem Bittersalz getrocknet. Die nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibende Säure destillierte unter 11.5 mm bei 169—170°; das Destillat erstarrte allmählich zu einer krystallinischen Masse, die bei 33—34° schmolz. Wie die Analyse ergab, war aber die Säure noch nicht rein, sie fühlte sich auch immer etwas schmierig an. Zur vollkommenen Reinigung diente das Calciumsalz.

Wir neutralisierten genau mit verdünnter Natronlauge, versetzten mit Chlorcalciumlösung und saugten nach dem Stehen über Nacht den dicken, zum Teil krystallinischen Niederschlag scharf ab. Zum Umkrystallisieren diente uns ein Gemisch aus 2 Teilen Wasser und einem Teil Alkohol (in kochendem Wasser allein schmilzt das Salz, ohne sich recht zu lösen), kleine Mengen ungelöster, schmieriger Substanz wurden durch Filtration der heißen Lösung abgetrennt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Salz in feinen, seidigen, verfilzten Nadeln aus. Das aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnene Produkt wurde nochmals umkrystallisiert.

Die aus diesem Salze erhaltene Säure destillierte unter 12 mm bei 168—170°, erstarrte sogleich zu einer harten, trocknen Krystallmasse von strahligem Gefüge und schmolz dann bei 33—34°, sie war jetzt vollkommen rein. Die Säure hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}O_2$ , ist also in normaler Weise entstanden, indem die Gruppe  $.CO.CH_3$  des Curcumons ( $C_{13}H_{18}O$ ) zu  $CO_2H$  oxydiert wurde.

0.1328 g Sbst.: 0.3644 g  $CO_2$ , 0.1007 g  $H_2O$ . — 0.1444 g Sbst.: 0.3952 g  $CO_2$ , 0.1116 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{16}O_2$ . Ber. C 74.96, H 8.39.  
Gef. » 74.84, 74.82, » 8.48, 8.64.

Diese Verbindung, der wir vorläufig den Namen »Curcuma-säure« geben wollen, ist, mit Ausnahme von Wasser, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß es schwierig ist, sie aus einem solchen krystallisiert zu erhalten. Aus einer sehr verdünnten, wäßrigen Lösung bildeten sich einmal nach langem Stehen mehrere zentimeterlange Spieße. Die Säure ist wie das Curcumon optisch-aktiv, eine 9.9-proz. alkoholische Lösung drehte im 1-dm-Rohr  $2.51^\circ$  nach rechts;  $d^{20} = 0.8132$ , also

$$[\alpha]_D^{20} = + 31.15^\circ.$$

Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, daß unsere Säure identisch ist mit der »Turmerinsäure« von Jackson und Menke<sup>1)</sup>, welche diese Forscher bei der direkten Oxydation des Curcumaöls mit Permanganat seinerzeit erhalten haben. Sie geben der Säure die Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}O_3$ , der Schmp.  $34-35^\circ$ ; die übrigen Eigenschaften, sowie das Verhalten des Calciumsalzes stimmen annähernd mit den von uns für die Curcumasäure gefundenen Tatsachen überein.

#### Calciumsalz.

Das oben beschriebene Calciumsalz enthielt, gerade so wie das »Calcium-Turmerat« von Jackson und Menke, 3 Mol. Krystallwasser, die man, wie auch Jackson und Menke fanden, nicht ohne Zersetzung entfernen kann.

0.3155 g Subst. (lufttrocken): 0.0377 g CaO.

$(C_{11}H_{13}O_2)_2Ca + 3H_2O$ . Ber. Ca 8.42. Gef. Ca 8.54.

Aus dem Rückstande von der Wasserdampf-Destillation der Curcumasäure läßt sich in sehr kleiner Menge noch eine zweite Säure gewinnen. Man erhält sie durch erschöpfendes Extrahieren mit Äther, oft scheidet sie sich auch nach dem Erkalten im Destillierkolben als Harz ab; nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man den Körper in weißen Nadeln. Um ihn ganz rein zu bekommen, führt man die Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat in wäßriger Lösung in das Calciumsalz über und krystallisiert dieses aus Wasser um. Aus diesem Salze gewinnt man dann die Säure in prachtvollen, zentimeterlangen Spießen oder flachen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $150-151^\circ$ . Sie ist ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in kaltem Alkohol, kochendem Wasser und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Eine größere Reihe von Analysen ergab im Mittel einen Gehalt von 68.6 % Kohlenstoff und 7.5 % Wasserstoff. Das stimmt annähernd auf die Formel  $C_{12}H_{16}O_3$ , welche 69.2 % Kohlenstoff und 7.7 % Wasserstoff verlangt. Dies wäre eine Curcumasäure, in der 1 H durch OH ersetzt ist. Es war uns leider wegen der sehr geringen Mengen, welche wir von dieser Säure erhielten (20 g Curcumon lieferten etwa 0.25 g reine Verbindung), nicht möglich, ihre Konstitution aufzuklären. Beim Erwärmen mit Permanganatlösung liefert sie Terephthalsäure.

<sup>1)</sup> Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1883, 215.

Um weitere Einblicke in die Konstitution der Curcumasäure und des Curcumons zu erhalten, haben wir die Säure mit Permanganat oxydiert. 4.5 g Curcumasäure wurden in Sodalösung unter Kühlung mit Eiswasser und häufigem Schütteln allmählich mit 400 ccm 4-prozentiger Permanganatlösung versetzt; die rote Farbe des Permanganats verschwand dann nicht mehr. Unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure wurden mit Wasserdampf 300 ccm Destillat übergetrieben; wir setzten dazu etwas Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich feine, gekreuzte Prismen ausgeschieden; ohne zu filtrieren ätherten wir aus. Aus der nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibenden Eisessiglösung wurde die Säure durch Abdampfen mit Methylalkohol entfernt; der feste Rückstand wurde aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Es schieden sich die glänzenden, nach dem Trocknen kreidig aussehenden Prismen des *p*-Tolyl-methyl-ke-ton-Semicarbazons vom Schmp. 204—205° aus; der Schmelzpunkt des Gemisches mit Semicarbazon von synthetisch dargestelltem Keton war der nämliche.

Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wurde vom Braunstein abgesogen, mit Phosphorsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Langsam ging eine Säure über, die wir als unveränderte Curcumasäure erkannten. Dann wurde heiß filtriert und das Filtrat etwas eingedampft. Es schieden sich verfilzte Nadeln einer neuen Säure aus. Nach dem Absaugen neutralisierten wir genau mit Natronlauge und versetzten mit Chlorcalcium; das Calciumsalz fiel nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade als sehr fein verteilter, amorpher Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zersetzten wir das Salz mit Chlorwasserstoffsäure und ätherten die Säure aus. Sie krystallisiert aus heißem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in langen, sehr feinen, wollig verfilzten Nadeln vom Schmp. 226—228°. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich, in Petroläther schwer löslich. Die Verbindung hat die Zusammensetzung  $C_{12}H_{14}O_4$ , doch stimmten die Analysen niemals ganz genau; zweifellos enthielt die Säure immer etwas Terephthalsäure beigemischt, von der wir sie auch vermittlems Überführung in das Calciumsalz nicht ganz zu trennen vermochten. In der Tat konnten wir sowohl aus den Mutterlauge des Calciumsalzes, als auch in der rohen Säure Terephthalsäure nachweisen.

0.1476 g Sbst.: 0.3471 g  $CO_2$ , 0.0675 g  $H_2O$ . — 0.1385 g Sbst.: 0.3257 g  $CO_2$ , 0.0752 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_4$ . Ber. C 64.87, H 3.41.  
Gef. » 64.12, 64.14, » 6.04, 6.07.

Bei der Bildung dieser Dicarbonsäure ist jedenfalls eine im Benzol zur Kette der Curcumasäure in *para*-Stellung befindliche Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert worden.

Auch die Titration der Säure stimmt aus dem oben angeführten Grunde nicht ganz, macht jedoch das Vorhandensein einer Dicarbonsäure zweifellos.

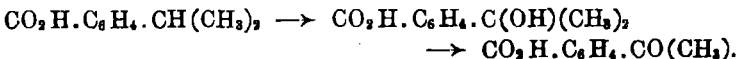
0.2178 g Sbst.: 20.26 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Ber. 19.60 ccm.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Dicarbonsäure identisch ist mit einer von Jackson und Menke bei der Oxydation des Curcumaöles oder der Turmerinsäure erhaltenen Säure  $C_{10}H_{10}O_4$  oder  $C_{10}H_{12}O_4$ , der »Apoturmerinsäure«, für welche sie den Schmp.  $221^\circ$  angeben. Soweit die Eigenschaften dieser Säure beschrieben werden, stimmen sie gut mit denen unserer Säure überein.

Es sei noch erwähnt, daß wir bei der Oxydation der Curcumasäure mit Chromsäure in Eisessig oder mit Permanganat in Natronlauge als Hauptprodukt ebenfalls die oben beschriebene Säure erhielten.

Versucht man, aus den oben beschriebenen Oxydationsprodukten sich ein Bild zu machen von der Konstitution des Curcumons und der Curcumasäure, so ergibt sich Folgendes:

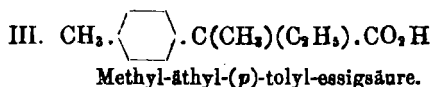
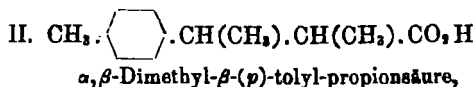
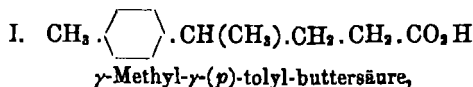
Im Curcumon liegt keine hydrocyclische Verbindung vor, sondern ein Derivat des Benzols mit zwei *para*-ständigen Seitenketten. Wir glaubten anfangs, die eine dieser Seitenketten sei die Gruppe  $CH_3.CO.$ , d. h. wir hätten es mit einem *para*-Derivat des Acetophenons zu tun. Aber diese Annahme mußte bald verlassen werden, denn sonst wäre die Entstehung des Ketons  $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$  bei der Oxydation des Curcumons so zu deuten, daß die in *para*-Stellung zur Gruppe  $CH_3.CO.$  stehende Seitenkette  $C_6H_{11}$  zur  $.CH_3$ -Gruppe oxydiert wurde, und das erscheint ausgeschlossen. Die Gruppe  $.CO.$  des *p*-Tolyl-methylketons sowohl als der *p*-Acetyl-benzoessäure ist jedenfalls erst während der Oxydation des Curcumons entstanden; der beste Beweis dafür ist die Tatsache, daß auch aus der Curcumasäure, in der ja keine Ketogruppe vorhanden ist, bei der Oxydation *p*-Tolyl-methylketon gebildet wird. Diese Ketoverbindungen entstehen vermutlich genau ebenso, wie die *p*-Acetyl-benzoessäure aus *p*-Cuminsäure oder *p*-Oxyisopropyl-benzoessäure durch Oxydation nach R. Meyer<sup>1)</sup> erhalten wird:



Zieht man ferner in Betracht, daß die in Frage stehenden Körper optische Aktivität, mithin also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, und daß wahrscheinlich dieses bei der Oxydation die

<sup>1)</sup> R. Meyer, loc. cit.

Gruppe :CO liefert, so ergeben sich für die Formel der Curcuma-säure die drei folgenden Möglichkeiten:



Ersetzt man in diesen Säuren die Carboxylgruppe durch die Gruppe .CO.CH<sub>3</sub>, so kommt man zu den entsprechenden Formeln des Curcumons.

Wir haben die Synthese dieser Säuren unternommen und werden bald darüber Mitteilung machen können.

Basel, Universitätslaboratorium.

### 536. H. Rupe und H. Altenburg:

#### Semicarbazid und cyclische Nitrosochloride.

(Eingeg. am 21. November 1910; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. E. Benary.)

Rupe und Keßler<sup>1)</sup> fanden kürzlich, daß die Gruppe :N.OH in aliphatischen Isonitrosoketonen unter Umständen leicht durch den Semicarbazonrest ersetzt werden kann. Es schien von Interesse zu sein, diese Reaktion auch auf andere, analog konstituierte Verbindungen auszudehnen; deshalb wurde von uns die Einwirkung von Semicarbazid auf cyclische Nitrosochloride, Nitrosite usw. studiert. In Folgendem soll über den ersten Teil dieser Untersuchung — über das Verhalten von Limonen-nitrosochlorid und Terpeneol-nitrosochlorid — gegenüber Semicarbazid berichtet werden.

#### Bis-limonen-nitrosochlorid und Semicarbazid.

Die Reaktion zwischen Semicarbazid-Chlorhydrat und Bis-limonen-nitrosochlorid verläuft so, daß zuerst, nach Verwandlung des bimolekularen Körpers in das einfache Nitrosochlorid, Salzsäure abgespalten und, wie bei der Einwirkung von Alkalien, Carvoxim gebildet wird.

<sup>1)</sup> Rupe und Keßler, diese Berichte 42, 4718 [1909].