

80. Zur Kenntnis des ar-Turmerons aus dem Curcuma-Öl

von H. Rupe und A. Gassmann.

(27. III. 36.)

Vor zwei Jahren wurden in einer gemeinschaftlichen Arbeit¹⁾ von *Rupe, Clar, A. St. Pfau* und *Pl. Plattner* die älteren Untersuchungen des Einen von uns über Curcuma-Öl, über die Konstitution und Synthese des Curcumons usw.²⁾ wieder aufgenommen, nachdem es gelungen war (*A. St. Pfau*) festzustellen, dass das Öl der Hauptsache nach aus einem Gemisch eines alicyclischen Sesquiterpen-Ketons $C_{15}H_{22}O$, das als Turmeron bezeichnet wurde und eines aromatischen Ketons $C_{15}H_{20}O$, dem ar-Turmeron besteht. Das sehr veränderliche alicyclische Keton konnte bis jetzt in reinem Zustande nicht isoliert werden, es steht in naher Beziehung zum Atlanton (dieses selbst ist in kleiner Menge im Rohöl enthalten). Turmeron enthält im Kern zwei Doppelbindungen. Was die möglichen Konstitutionsformeln betrifft, so sind diese in der früheren Abhandlung auf S. 379 zusammengestellt.

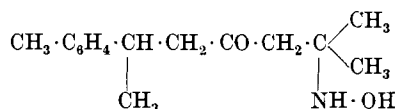
Schon vor zwei Jahren war es gelungen, mittels 5-monatlichem Stehen durch Oxydation an der Luft und nach sehr sorgfältigem Fraktionieren eine kleine Menge des reinen ar-Turmerons zu erhalten. Es besass den Sdp. $_{10\text{ mm}} 164^{\circ}$, $\alpha_D + 80,52^{\circ}$, $[\alpha]_D = + 83,8^{\circ}$ $d^{20} = 0,9571$.

Wir haben uns nun bemüht, eine bequemere Methode zur Darstellung des reinen ar-Turmerons aus Curcuma-Öl zu finden. Zur Oxydation des Öles (Dehydrierung des Ringes) wurden benützt: Palladiumkohle, Selen, Selendioxyd, Ferrichlorid und Sauerstoff in Gegenwart von Ferrihydroxyd. Alle diese Methoden lieferten wohl wasserstoffärmere Gemische von höherer Drehung, genügten aber nicht zur Gewinnung eines möglichst reinen Produktes. Die besten Resultate erhielten wir vermitteltst vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure unter starker Kühlung, dabei wurden Fraktionen erhalten von einer maximalen Drehung von $\alpha_D + 74,64^{\circ}$. Die weitere Reinigung konnte mit Erfolg über das Dinitro-phenylhydrazon geschehen, auf solche Weise erhielten wir schliesslich das reine ar-Turmeron von der spez. Drehung $[\alpha]_D + 82,21^{\circ}$; jetzt gelang es auch, ein Semicarbazon dieses Ketons zu erhalten, was früher nicht möglich war. Das ar-Turmeron gibt mit Hydroxylamin zwei Ver-

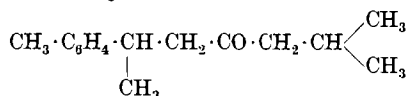
¹⁾ Helv. 17, 372 (1934).

²⁾ *Rupe* und *Wiederkehr*, Helv. 7, 654 (1924), dort auch eine Zusammenstellung der Literatur über die früheren Arbeiten, ferner *Georges Clar*: Über Curcuma-Öl, Diss. Basel 1925. Vgl. auch B. 42, 2515 (1909).

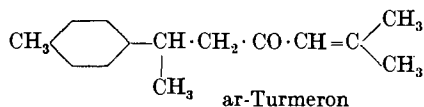
bindungen: die eine, welche fest ist, ist zweifellos ein Additionsprodukt von der wahrscheinlichen Formel:



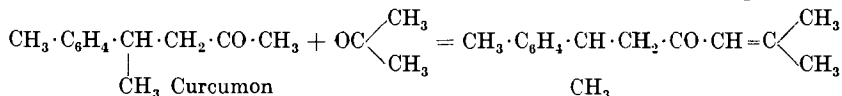
da es sich nicht durch Kochen mit Säuren aufspalten lässt. Dieses Oxim ist schon in kleiner Menge von *Clar* aufgefunden worden. Die zweite, flüssige Verbindung ist ein normales Oxim, da es hydrolytisch spaltbar ist. — Das reine *ar*-Turmeron wurde leicht katalytisch mit Nickel hydriert zum Dihydro-*ar*-turmeron



welches ebenfalls über das Dinitro-phenylhydrazon gereinigt werden konnte. Die Konstitutionsformel des *ar*-Turmerons selbst kann auf Grund unserer Untersuchungen jetzt als sicher angenommen werden:

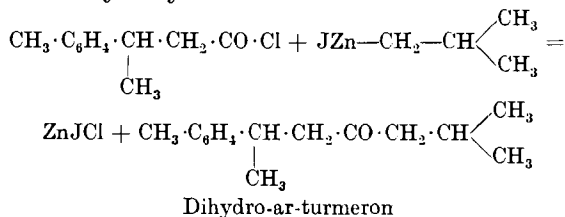


Wir versuchten ferner eine Synthese des *ar*-Turmerons aus Curcumin und Aceton durchzuführen nach der Gleichung

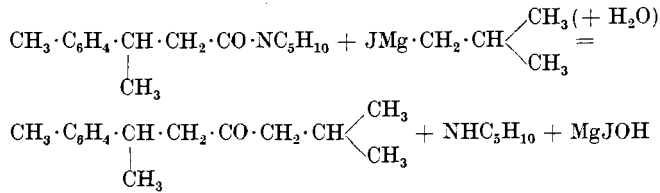


Viele Versuche (siehe den experimentellen Teil) verliefen vollkommen resultatlos. Nur mit alkoholischem Natriumäthylat als Kondensationsmittel kamen wir zum Ziel, wenngleich die Ausbeuten ganz minimal waren, was übrigens ja auch erwartet werden konnte. Es gelang, ein Dinitro-phenylhydrazon dieses synthetischen Körpers darzustellen, das vollkommen identisch war mit einem aus natürlichem Turmeron gewonnenen Präparate. Des weiteren wurde auch Dihydro-*ar*-turmeron synthetisch dargestellt und zwar nach 3 verschiedenen Verfahren.

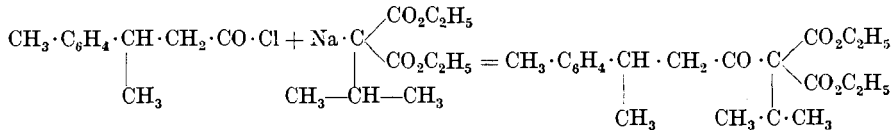
1. aus Isobutyl-Zinkjodid und dem Chlorid der *p*-Methyl- β -methyl-hydrozimtsäure.



2. aus dem Piperidin-Derivat der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure und Isobutylmagnesiumjodid¹⁾.



3. wurde Natrium-Isopropylmalonsäure-ester mit dem Chlorid der p-Methyl-β-methylhydrozimtsäure in Reaktion gebracht.



Aus diesem Ester wurde dann durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd das hydrierte Keton gewonnen.

Alle diese Synthesen lieferten das racemische Dihydro-artermeron, das in jedem Falle durch sein Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert werden konnte. Die weitaus beste Ausbeute ergab das zweite Verfahren.

Die von uns verwendeten rohen Curcuma-Öle²⁾ zeigten sehr verschiedene optische Drehungen. Sie waren rechts- und linksdrehend, z. B. von $\alpha_D - 9$, $-9,4$ oder $-0,72$ oder $+7,54$ usw. Wir haben selbst verschiedene Rhizome mit Benzol extrahiert, erhielten hier fast ausschliesslich rechtsdrehende Substanzen von $\alpha_D + 0,82$ bis $+20,48^\circ$. Ein derartiges Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert und ergab folgende Fraktionen:

150—54°	$\alpha_D + 27,56^\circ$	153—56°	$\alpha_D + 21,10^\circ$
156—62°	„ + 35,64°	158—63°	„ + 51,84°

Da wir gefunden hatten, dass in diesen Destillaten eine Substanz enthalten ist, welche mit Ferro- und Ferri-cyanwasserstoffsäure eine Verbindung gab, vermutlich war es das Gemisch des Turmerons mit dem ar-Turmeron, so versuchten wir auf diesem Wege zu einem einheitlichen Körper zu gelangen³⁾.

100 g Curcuma-Öl vom Sdp. 135—165° $\alpha_D + 19,52^\circ$ wurden mit 300 cm³ einer Lösung von Ferricyanwasserstoffsäure während mehrerer Stunden geschüttelt. Der entstandene Niederschlag (75 g)

¹⁾ Wohl und Lange, B. 41, 3615 (1908); H. Fischer und Baer, Helv. 16, 545 (1933).

²⁾ Das Curcuma-Rhizom wurde uns von der Basler Droguerie Bohny & Co. geliefert, die Darstellung des Öles geschah in der Aktiengesellschaft vorm. B. Siegfried in Zofingen vermittels Wasserdampf-Destillation.

³⁾ Diese Versuche wurden hauptsächlich von Herrn Dr. Roland Haecker ausgeführt, dem wir für seine Mitwirkung bestens danken.

wurde abgenutzt, dann mit Benzol und Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert, das zurückgewonnene Öl wieder mit Ferricyanwasserstoffsäure geschüttelt. Es entstand ein Niederschlag, 50 g. Dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis kein Niederschlag mehr sich bildete. Die verschiedenen Ferricyanwasserstoffverbindungen wurden durch Erwärmen mit Sodalösung zersetzt und ausgeäthert. Bei der Destillation unter 10 mm Druck gingen zuerst von 142—149° 3 g eines gelblichen Öls über, dann von 150—159° 40 g Öl, welches die Drehung $\alpha_D + 41,10^\circ$ zeigte. Schliesslich noch eine Fraktion von 5 g, die von 160—164° überdestillierte, die aber stark gelb-braun gefärbt war. Es konnte also auf dem Umweg über diese Komplexverbindung ein etwas höher drehendes Destillat erhalten werden, aber die Gewinnung eines wirklich reinen Produktes schien auf diese Weise aussichtslos zu sein.

Experimenteller Teil.

Versuche, den Ring im Turmeron zu dehydrieren.

A) Versuche mit Palladiumkohle.

Palladiumkohle wurde hergestellt nach der Vorschrift von *Diels und Gaedke*¹⁾, siehe auch *Ruzicka, M. W. Goldberg und G. Thomann*²⁾. 100 g eines Curcuma-Öles vom Sdp. 158—166° und $\alpha_D + 7,20^\circ$ wurden mit 10 g Palladiumkohle während 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Wasserstoffentwicklung war anfangs lebhaft, begann aber bald aufzuhören. Die Palladiumkohle wurde abgenutzt und mehrmals mit Äther ausgewaschen, nach dem Abdestillieren des Äthers wurde unter 10 mm Druck destilliert. Wir erhielten drei Fraktionen:

18 g vom Sdp. 145—161° $\alpha_D + 39,72^\circ$, dann 41 g Sdp. 161—63° $\alpha_D + 54,72^\circ$ und 24 g Sdp. 164° $\alpha_D + 50,42^\circ$.

Diese Versuche wurden noch mehrfach wiederholt. So wurden z. B. 86 g Curcuma-Öl, Sdp. 161—64° $\alpha_D + 27,54^\circ$ während 14 Stunden mit 10 g Palladiumkohle gekocht, wobei 750 cm³ Wasserstoff aufgefangen werden konnten, aber die höchste Drehung, die wir hier erhielten, von einer Fraktion vom Sdp. 160—162° (25 g) betrug $\alpha_D + 45,60^\circ$. Es war also nicht möglich, auf diesem Wege ein einheitliches und hochdrehendes Präparat zu erhalten, das zeigte sich schon darin, dass es nicht gelang, aus den Fraktionen von der höchsten Drehung krystallisierten Semicarbazone zu erhalten.

B) Dehydrierung mit Selen.

25 g eines Öles vom Sdp. 154—158° unter 10 mm Druck und von $\alpha_D + 37,36^\circ$ wurden während 2 Stunden unter Rückfluss mit 25 g Selen gekocht, dann in Äther aufgenommen, der Äther wurde mehrmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und abdestilliert. Die Destillation unter 10 mm Druck lieferte 5 g Öl vom Sdp. 140—160° und $\alpha_D + 46,30^\circ$, dann 12 g einer Fraktion von

¹⁾ B. 58, 1232 (1925).

²⁾ Helv. 16, 823 (1933).

160—165° von $\alpha_D + 57,40^\circ$, zum Schlusse noch ein gelb-braunes Öl vom Sdp. 165—167°, 2 g. Die Destillate waren alle sehr stark gelb gefärbt und daneben war viel Harz entstanden.

C) Dehydrierung mit Selendioxyd.

20 g Curcuma-Öl, Sdp. _{10 mm} 145—165° und $\alpha_D + 14,74^\circ$, wurden unter starkem Rühren mit 6 g Selendioxyd, 12 g Essigsäure-anhydrid und 150 cm³ Xylol während 4 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, das Xylol unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und gründlich mit Soda und Wasser gewaschen. Die Destillation unter 10 mm Druck lieferte als Hauptfraktion 7 g eines gelblichen Öles vom Sdp. 154—160° und $\alpha_D + 67,50^\circ$. Ein anderer Versuch mit 20 g Öl ausgeführt, von derselben Drehung, in 150 cm³ Alkohol gelöst, wobei mit 6 g Selendioxyd während 3 Stunden unter starkem Rühren gekocht wurde, ergab als Hauptfraktion ein Öl vom Sdp. 154—164°, 11,5 g, von $\alpha_D + 65,56^\circ$.

D) Oxydation mit Ferrichlorid.

Nach mehrstündigem Kochen eines rohen Curcuma-Öles in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid erhielten wir eine Fraktion vom Sdp. 159—161°, $\alpha_D + 60,84^\circ$.

E) Oxydation mit Ferrihydroxyd und Sauerstoff.

150 g Öl vom Sdp. _{10 mm} 146—165°, $\alpha_D + 14,74^\circ$ löste man in einer mit Ferrihydroxyd gesättigten Eisessiglösung und leitete während 24 Stunden bei 60° einen langsamen Sauerstoffstrom hindurch. Die Verharzung war hier sehr gering, die Ausbeute an oxydiertem Öl war gut, die höchste Drehung von $\alpha_D + 62,70^\circ$ besass eine Fraktion von 160—161° unter 10 mm Druck.

F) Oxydation mit Chromsäure.

Die besten Resultate erhielten wir bei einer sehr vorsichtig durchgeführten Oxydation mit Chromsäure. 50 g Öl, Sdp. _{10 mm} 145 bis 165°, $\alpha_D + 12,66^\circ$ wurden in Eisessig gelöst. Dann liess man unter starkem Rühren und Kühlen mit einer Eiskochsalzmischung 150 g in Eisessig gelöstes Chromtrioxyd so langsam hinzutropfen, dass die Temperatur der Lösung nicht über 5° stieg. Die Oxydation war nach 8 Stunden beendet. Dann versetzte man mit Wasser und extrahierte mit Äther erschöpfend im Extraktionsapparat. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit Wasser und darauf mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die Destillation unter 10 mm Druck ergab folgendes:

- 7 g eines gelblichen, leichtbeweglichen Öles vom Sdp. 135—159°;
- 6 g Sdp. 159—161°, $\alpha_D + 69,54^\circ$;
- 11 g Sdp. 161—162°, $\alpha_D + 73,48^\circ$;
- und 15 g Sdp. 162—164° und $\alpha_D + 74,64^\circ$.

Die Verharzung war sehr geringfügig. Da es noch nicht gelang, ein krystallisierendes Semicarbazon von diesen Fraktionen zu erhalten, so wurden sie einer weitem Reinigung unterworfen und zwar unter Verwendung von Dinitro-phenylhydrazin.

In einem Literkolben wurden 20 g Dinitro-phenylhydrazin mit 400 cm³ Alkohol und 12 cm³ konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 20 g der vorhin erwähnten Fraktionen vom Sdp. 160—165° trat Lösung ein und die zunächst orange-gelbe Lösung verfärbte sich nach dunkelrot. Nach 2 Minuten Kochen wurde erkalten gelassen und Wasser bis zur bleibenden Trübung zugefügt. Der nun ausfallende, fast immer krystallinische, Niederschlag wurde in wenig heissem Essigester gelöst und mit einem Drittel des Volumens an Alkohol versetzt; nach kurzem Reiben mit einem Glasstab trat eine reichliche Abscheidung von Krystallen ein. Dann wurde abgenutscht und die Krystallmasse zur Entfernung von nicht in Reaktion getretenem Dinitro-phenylhydrazin mehrmals mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann wurde aus Essigester umkrystallisiert; das reine Hydrazon krystallisiert in feinen orange-gelben Nadeln vom Smp. 133—134°.

2,713 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N₂ (20,5°, 739 mm)

C₂₁H₂₄O₄N₄ Ber. N 14,14%
Gef. „ 14,13%

Hydrolyse des Dinitro-phenylhydrazons zum reinen ar-Turmeron.

Versuche, durch Kochen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali eine Spaltung des Hydrazons durchzuführen, verliefen ohne Resultat, doch gelang die Spaltung sofort, als in Gegenwart eines Aldehydes gearbeitet wurde, und zwar verwendeten wir mit Erfolg meta-Nitrobenzaldehyd, um auf solche Weise ein schwerlösliches Hydrazon zu erhalten.

20 g des Dinitro-phenylhydrazones wurden mit 7,7 g m-Nitrobenzaldehyd und 12 cm³ konz. Salzsäure in 400 cm³ Alkohol während 5 Stunden unter Rückfluss zum Kochen erhitzt. Die anfangs hellgelbe Krystallmasse, die sich nur zum Teil löste, ging im Laufe einer Stunde in ein hellbraunes feines Pulver über. Nach dem Erkalten wurde von dem Dinitro-phenylhydrazon des m-Nitrobenzaldehydes abfiltriert und dieses mehrmals mit kochendem Alkohol ausgewaschen. Die vereinigten alkoholischen Filtrate wurden abdestilliert, den Rückstand nahmen wir in Äther auf, wuschen den Äther mit Wasser und Bicarbonatlösung und trockneten mit Magnesiumsulfat. Die Destillation unter 10 mm Druck lieferte zuerst 0,5 g eines Öles vom Sdp. 150—158°, dann 9 g vom Sdp. 159—160°. Die letztere Fraktion war das reine ar-Turmeron, das nach mehrmaliger sorgfältiger Destillation denselben Siedepunkt behielt.

4,679 mg Subst. gaben 14,325 mg CO₂ und 3,890 mg H₂O

C₁₅H₂₀O Ber. C 83,27 H 9,32%
Gef. „ 83,50 „ 9,30%

Polarisation

d_4^{20} 0,9634; α_D^{20} + 79,20° (1 dm-Rohr); $[\alpha]_D^{20}$ + 82,21°; $[\alpha]_{5460,7}^{20} = + 101,06°$.

Semicarbazon. Das Semicarbazon des reinen ar-Turmerons wurde auf übliche Weise aus 2 g Öl, 2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Kaliumacetat hergestellt. Nach zwei Tagen konnte mit Wasser ein schmieriges, dickliches Öl ausgefällt werden, das nach längerem Stehen über Wasser zu einer harten Masse erstarrte. Nach dem Trocknen im Exsikkator konnte die Substanz durch Umkrystallisieren aus kochendem Benzin in feinen weissen Krystallnadeln erhalten werden, vom Smp. 108—109°; in den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Semicarbazon leicht löslich.

2,876; 1,850 mg Subst. gaben 0,392; 0,249 cm³ N₂ (19°, 17°; 722, 726 mm)

C₁₆H₂₃ON₃ Ber. N 15,38 Gef. N 15,14, 15,13%

Einwirkung von Hydroxylamin auf ar-Turmeron.

1. Festes Oxim. 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit 5 g reinem ar-Turmeron vermischt, dann gab man die zur Lösung notwendige Menge Alkohol dazu und schliesslich Soda bis zur neutralen Reaktion. Zunächst wurde während einer Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht, dann wurde 12 Stunden stehen gelassen, mit Wasser ausgewaschen und die Ätherlösung nach dem Trocknen abdestilliert. Zurück blieb ein fester Körper und ein dickes Öl, das aber beim Erkalten erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weisse Nadeln erhalten vom Smp. 112°. Der Körper ist, wie die Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes zeigte, identisch mit dem schon von *Clar* in seiner Dissertation beschriebenen und auch in unserer letzten Publikation (S. 382) erwähnten Oxim, welches jetzt erst unter Verwendung von ganz reinem Turmeron leicht und in guter Ausbeute erhalten wurde.

3,900 mg Subst. gaben 10,340 mg CO₂ und 0,310 mg H₂O¹⁾

0,1017 g Subst. gaben 0,2698 g CO₂ und 0,0864 g H₂O²⁾

4,455 mg Subst. gaben 0,2254 cm³ N₂ (20°, 723 mm)¹⁾

7,235 mg Subst. gaben 0,38 cm³ N₂ (17°, 725 mm)²⁾

C₁₅H₂₃O₂N Ber. C 72,23 H 9,30 N 5,62%

Gef. „ 72,31; 72,35 „ 9,50; 9,30 „ 5,61; 5,89%

Die beiden Analysen¹⁾ wurden in verdankenswerter Weise für uns bei *Givaudan & Co.* in Vernier (Genf) ausgeführt, die Analysen²⁾ stammen aus der Diss. *Georges Clar*.

(Vgl. die Analyse in unserer früheren Abhandlung, S. 383.) Da diese Verbindung sich durch Kochen mit Säuren nicht zerlegen lässt, so liegt zweifellos eine Additionsverbindung vor.

2. Flüssiges Oxim. 3 g Hydroxylamin-chlorhydrat wurden fein zerrieben in Pyridin gelöst, nach Zugabe von 5 g reinem ar-Turmeron kochte man während 2 Stunden unter Rückfluss. Nach dem Erkalten wurde in Äther aufgenommen und in üblicher Weise weiter aufgearbeitet. Es wurde so das normale Oxim erhalten, das auch in der Kälte nicht zum Krystallisieren zu bringen war; nach mehrmaliger fraktionierter Destillation unter 10 mm Druck siedete das Öl scharf bei 179—180°.

2,731 mg Subst. gaben 0,148 cm³ N₂ (24°, 753 mm)

C₁₅H₂₁ON Ber. N 6,06 Gef. N 6,17%

Als 25 g dieses flüssigen Oximes während $\frac{3}{4}$ Stunden mit verdünnter Salzsäure gekocht worden waren, wurden bei der Destillation unter 10 mm Druck drei Fraktionen erhalten.

5 g gingen von 145—160° über, $\alpha_D + 40,14^\circ$;

6 g von 160—165°, $\alpha_D + 43,94^\circ$;

und 8 g von 165—174°.

Es ist also zweifellos eine Spaltung hier eingetreten, wenngleich das ar-Turmeron nicht in ganz optisch reiner Form erhalten werden konnte.

Curcumin. Als bei einem Versuche, das Dinitro-phenylhydrazon des ar-Turmerons durch Kochen mit einer grösseren Menge konz. Salzsäure zu spalten, das Reaktionsprodukt untersucht wurde, erhielten wir ein Öl, das bei der Destillation unter 10 mm Druck bei 123—128° überging. Es zeigte den charakteristischen Geruch des Curcumins und gab mit Semicarbazid-chlorhydrat in fast quantitativer Ausbeute ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Curcuminsemicarbazons 121° besass; ein Misch-Schmelzpunkt mit reinem Curcuminsemicarbazon zeigte keine Depression. Dieser Befund ist insofern interessant, als es bisher noch nicht gelungen ist, die Spaltung zu Curcumin unter Verwendung einer Säure durchzuführen.

Hydrierung des ar-Turmerons zum Dihydro-ar-turmeron.

20 g reines ar-Turmeron (Sdp. $_{10\text{ mm}}$ 159—160°) wurden in 200 cm³ 70-proz. Alkohol gelöst, und unter Zugabe von 40 g Nickelkatalysator hydriert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte rasch und war nach einer Stunde beendet. Ber. 2,074 Liter H₂, aufgenommen 2,035 Liter. Bei der Destillation des hydrierten Produktes zeigte es sich, dass der Körper noch nicht ganz einheitlich war, denn er ging unter 10 mm Druck von 137—153° über. Deshalb wurde er über das Dinitrophenylhydrazon gereinigt.

11 g Dinitro-phenylhydrazin wurden mit 6 cm³ konz. Salzsäure und 300 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt, nach Zugabe von 11 g des hydrierten Körpers trat rasch Lösung ein unter starker Vertiefung der Farbe. Nach 5 Minuten Kochen wurde Wasser bis zur bleibenden Trübung hinzugegeben, beim Erkalten fiel ein dickes Öl aus, das wir in kochendem Essigester unter Zusatz von wenig Alkohol auflösten. Bald schied sich ein hellgelbes krystallinisches Pulver aus, welches nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester das reine Produkt in feinen orangefarbenen Nadelchen vom Smp. 121—122° lieferte.

3,050; 1,644 mg Subst. gaben 0,371; 0,202 cm³ N₂ (18°, 20,5°; 733, 737 mm)

C₂₁H₂₀O₄N₄ Ber. N 14,07 Gef. N 13,84; 13,86%

Eine direkte Spaltung dieses Hydrazons mit Säuren konnte auch hier nicht erreicht werden, dagegen verlief die Umsetzung glatt

unter Verwendung von m-Nitrobenzaldehyd. 15 g des Dinitrophenylhydrazones wurden mit 6 g m-Nitrobenzaldehyd, 9,5 cm³ konz. Salzsäure und 320 cm³ Alkohol während 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Die feinen Krystallnadelchen lösten sich dabei, und es schied sich ein fein-krystallines gelb-braunes Pulver ab. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mehrmals mit heissem Alkohol ausgewaschen und die alkoholische Lösung aufgearbeitet. Bei der Destillation unter 10 mm Druck ging die ganze Substanz innerhalb eines Grades von 146—147° über. Das hydrierte ar-Turmeron ist ein farbloses Öl, leicht beweglich und von angenehmem aromatischen Geruch¹⁾. Mit Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure gibt es eine feste Verbindung. Über Natrium lässt es sich nicht destillieren.

4,605 mg Subst. gaben 13,860 mg CO₂ und 4,202 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₂ O	Ber. C 82,49	H 10,16%
	Gef. „ 82,68	„ 10,21%

Polarisation

d_4^{20} : 0,9384; $[\alpha]_D^{20} + 44,25^{\circ}$; $[\alpha]_{5460,7}^{20} + 54,30^{\circ}$

Schon in der früheren Abhandlung wurde erwähnt, dass es nicht gelang, aus diesem hydrierten Turmeron ein Semicarbazon darzustellen. Wir haben den Versuch wiederholt, erhielten zuerst eine schmierige Masse, die nach längerem Stehen erstarrte, sie war aber so leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, dass es nicht gelang, sie umzukrystallisieren.

Oxim des hydrierten ar-Turmerons. 3 g fein zerriebenes Hydroxylamin-chlorhydrat, gelöst in 4 g Pyridin, wurden mit 7,5 g des hydrierten Turmerons während 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Bei der Aufarbeitung destillierte das Oxim fast quantitativ über unter 10 mm Druck bei 167—171°. Nach wiederholter Destillation bildete es ein farbloses dickliches Öl vom Sdp. 169—170° unter 10 mm Druck (5,2 g²⁾).

2,810 mg Subst. gaben 0,148 cm³ N₂ (24°, 753 mm)

C ₁₅ H ₂₃ ON	Ber. N 6,01	Gef. N 5,99%
------------------------------------	-------------	--------------

Synthesen des hydrierten ar-Turmerons.

I. 30 g Isobutyljodid³⁾, 8,25 g Essigester und 21,7 g Zink-Kupferpaar⁴⁾ erwärmte man mit 16,5 g Toluol unter Zusatz von etwas Jod in einem Rundkolben unter Rückfluss auf 100°, die Reaktion tritt spontan ein. Nach beendigter Umsetzung wurde noch während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann kamen noch einmal 16,5 g Toluol dazu. Nach dem Erkalten wurde in einen

¹⁾ Die katalytische Hydrierung des ar-Turmerons ist schon in Helv. 17, 384 (1934) beschrieben, Hydrierungen des Curcuma-Öles bei Clar, Diss. Basel 1925, S. 30—35.

²⁾ Helv. 17, 384 (1934).

³⁾ C. 1934, I. 2733—34; B. 43, 1531 (1910).

⁴⁾ Houben-Weil, Bd. IV, 899 (1924); Blaise, Bl. [4] 9, I (1911), C. 1911, I, 1807.

trockenen Kolben gegossen, dazu liess man unter guter Kühlung 24 g p-Methyl- β -methyl-hydrozimtsäurechlorid hinzutropfen¹⁾. Nach beendigter Reaktion wurde auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen und mit Soda und Wasser ausgewaschen. Bei der Destillation unter 10 mm Druck gingen 10,5 g eines gelblichen, leichtbeweglichen Öles von erfrischendem Geruch bei 146—155° über. Daneben entstanden noch mehrere Gramm eines festen weissen Körpers, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 91° der p-Methyl- β -methyl-hydrozimtsäure besass. Das Öl wurde in der schon mehrfach angegebenen Weise in das Dinitro-phenylhydrazon verwandelt (3 g Dinitro-phenylhydrazin, 2 cm³ konz. Salzsäure, 60 cm³ Alkohol und 3 g der synthetischen Fraktion von 146—155°). Das durch Umkrystallisieren aus Essigester gewonnene Hydrazon besass den Smp. 127 bis 128°, das Racemat schmilzt also 6° höher als das optisch aktive Derivat (Smp. 121—122°). Der Misch-Schmelzpunkt lag bei 122 bis 124°. Orange gelbe Krystalle.

2,252 mg Subst. gaben 0,280 cm³ N₂ (19°, 737 mm)
 C₂₁H₂₀O₄N₄ Ber. N 14,07 Gef. N 14,09%

Oxim des synthetischen Dihydro-ar-turmerons. 3 g fein zerriebenes Hydroxylamin-chlorhydrat, gelöst in trockenem Pyridin, und 5 g des synthetischen Produktes wurden während 2 Stunden unter Rückfluss gekocht, nach dem Erkalten wurde in üblicher Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation unter 10 mm Druck ging die Hauptfraktion, 3,5 g, als schwach gelbgefärbtes Öl bei 168—174° über. Nach mehrmaligem Destillieren erhielten wir das Oxim als farbloses, dickliches Öl vom Sdp. 169—170° (das optisch aktive Oxim zeigte den Sdp. 167—171°).

2,825 mg Subst. gaben 0,153 cm³ N₂ (25°, 753 mm)
 C₁₅H₂₂ON Ber. N 6,01 Gef. N 6,17%

II. 24 g p-Methyl- β -methyl-hydrozimtsäurechlorid wurden in absolutem Äther gelöst, dazu liess man die berechnete Menge Piperidin, 21,68 g, unter starker Eiskühlung zutropfen. Heftige Reaktion unter Entwicklung von weissen Dämpfen. Nach beendigter Umsetzung wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser und Bicarbonat ausgewaschen; getrocknet wurde über Magnesiumsulfat. Unter einem Drucke von 10 mm destillierte das Piperidid bei 205—208° als schwach gelbgefärbte Flüssigkeit. Ausbeute 29 g, entsprechend 94% der Theorie. Aus 6,35 g Magnesium, 67,2 g Isobutyljodid und 50 cm³ absolutem Äther wurde ein *Grignard*-Salz hergestellt, dazu liess man tropfenweise 26 g der Piperidid-Verbindung hinzufliessen. Die Reaktion war nicht besonders kräftig, deshalb wurde noch 2 Stunden unter Rückflusskühlung im Sieden erhalten, schliesslich erwärmte man im Ölbad auf 120°, wobei das

¹⁾ H. Rupe und Fr. Wiederkehr, Helv. 7, 662 (1924).

abgespaltene Piperidin in heftiges Sieden geriet. Nach 2 Stunden wurde erkalten gelassen, das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen, in Äther aufgenommen, nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Unter einem Druck von 10 mm destillierten 26 g eines schwachgelb gefärbten Öles zwischen 145—179° über. Nach mehrmaliger Destillation erhielten wir in guter Ausbeute ein Produkt, das von 145—155° übergang, wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem würzigen Geruch. Der Körper gab ein Dinitro-phenylhydrazon, das nach dem Umkrystallisieren den Smp. 127—128° zeigte. Das Hydrazon erwies sich als vollkommen identisch mit dem bereits beschriebenen Derivat des Hydro-arturmerons (Smp. 127—128°), nach der ersten Synthese dargestellt, der Schmelzpunkt des entsprechenden Hydrazons des optisch aktiven Dihydro-arturmerons liegt, wie schon angegeben, bei 121—122°, ein Mischschmelzpunkt mit diesem bei 125—126°.

3,524; 2,176 mg Subst. gaben 0,431; 0,272 cm³ N₂ (19°, 743 mm; 19,5° 742 mm)
 C₂₁H₂₆O₄N₄ Ber. N 14,07 Gef. N 13,98; 14,24%

III. 3,5 g Natrium, fein gekörnt, suspendiert in 30 cm³ Äther, versetzten wir unter intensivem Rühren tropfenweise mit 30 g Isopropyl-malonsäure-ester, die in 20 cm³ Äther gelöst waren. Das Gemisch erwärmte sich zum schwachen Sieden des Äthers, die sich ausscheidende weisse Krystallmasse wurde nach Zugabe von 50 cm³ Äther während 7 Stunden gerührt, dann über Nacht stehen gelassen. Dann wurden 30 g des Chlorides der p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure unter gutem Rühren tropfenweise zufließen gelassen. Die Krystallmasse löste sich unter starker Erwärmung, in der Folge wurde dann wieder das Abscheiden von weissen Krystallen beobachtet. Nach beendeter Reaktion erwärmte man noch 2 Stunden auf dem Wasserbade. Dann wurde auf Eis gegossen, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure und Bicarbonatlösung gewaschen; Ausbeute an Rohprodukt 65 g. Zwecks Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd wurde die Substanz in 30 cm³ Eisessig gelöst, mit 60 cm³ 30-proz. Schwefelsäure während 5 Stunden gekocht bis keine Kohlendioxyd-Abspaltung mehr nachzuweisen war. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, in Äther aufgenommen, die Lösung mit Bicarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nun wurde unter 10 mm Druck destilliert, nach einem kleinen Vorlauf folgte ein schwach gelbliches Öl vom Sdp. 145—155°, 5 g, dann in ziemlich reichlicher Menge von 158—160° eine Fraktion, welche fest wurde und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 91° der p-Methyl-β-methyl-hydrozimtsäure zeigte. Aus dem Öl vom Sdp. 145—155° liess sich das Dinitro-phenylhydrazon vom

Smp. 127—128° erhalten, das sich als vollkommen identisch erwies mit den bei den zwei ersten Synthesen erhaltenen Hydrazonen.

3,219; 2,889 mg Subst. gaben 0,393; 0,355 cm³ N₂ (20°, 741 mm; 19,5°, 740 mm)
 $C_{21}H_{26}O_4N_4$ Ber. N 14,07 Gef. N 13,87; 13,96%

*Versuche zu einer synthetischen Darstellung des ar-Turmerons aus d-Curcumon und Aceton*¹⁾.

Es war vorauszusehen, dass eine solche Synthese nicht leicht durchzuführen war, tatsächlich hatten wir mit den verschiedensten Kondensationsmitteln immer Misserfolge, so z. B. verlief der Versuch, Aceton mittels Natriumamids in seine Natriumverbindung zu verwandeln, und diese mit Curcumon umzusetzen, ganz resultatlos. Ebenso schlecht verliefen die Versuche unter Verwendung von alkoholfreiem trockenem Natriumäthylat oder mit Piperidin als Kondensationsmittel. Dasselbe war der Fall beim Arbeiten mit Essigsäure-anhydrid unter Zugabe von etwas Zinkchlorid. Das einzige Mittel, eine kleine Menge des gewünschten synthetischen ar-Turmerons zu erhalten, beruhte auf der Anwendung einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat. (Versuche mit Kaliumäthylat gaben keine besseren Ausbeuten.)

8 g einer konz. alkoholischen Natriumäthylatlösung wurden unter sehr starker Kühlung mit 12 g Aceton und 18 g Curcumon in kleinen Portionen vermischt unter starkem Umschütteln, dann liess man einige Tage im Eisschrank stehen und dann noch zwei Tage bei Zimmertemperatur, die Lösung färbte sich allmählich dunkelrot. Bei der nachfolgenden Aufarbeitung wurde beim Destillieren zuerst viel Mesityloxyd erhalten, dann kam eine Fraktion, die unter 10 mm bei 145—165° übergang, sie betrug ungefähr die Hälfte vom angewandten Curcumon; sie konnte weiter in zwei Fraktionen zerlegt werden: 150—154° und 158—164°. Der Siedepunkt des reinen ar-Turmerons liegt, wie schon angegeben, bei 159—160°. Diese Fraktion wurde in üblicher Weise in das Dinitro-phenylhydrazon verwandelt — 6,5 g Destillat, 6,5 g Dinitro-phenylhydrazin, 4 cm³ konz. Salzsäure und 130 cm³ Alkohol wurden zusammen gekocht. Das rohe, anfangs schmierige Hydrazon konnte nach mehrmaligem Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisieren aus Essigester in feinen gelben Krystallen erhalten werden, vom Smp. 133 bis 134°. Dies ist der Schmelzpunkt des reinen ar-Turmeron-dinitro-phenylhydrazons, ein Mischschmelzpunkt mit diesem zeigte keine Depression.

3,249; 2,640 mg Subst. gaben 0,405; 0,327 cm³ N₂ (20,5°, 744 mm; 19°, 742 mm)
 $C_{21}H_{24}O_4N_4$ Ber. N 14,14 Gef. N 14,19; 14,14%

d-Curcumon-dinitro-phenylhydrazon. Dieses noch unbekanntes Derivat des d-Curcumons, welches zu seiner Identifizierung

¹⁾ Die ersten Versuche zu dieser Synthese verdanken wir Herrn Dr. Roland Haecker.

sehr geeignet sein dürfte, wurde so dargestellt, dass 20 g Curcumon zu einem kochenden Gemisch von 20 g Dinitro-phenylhydrazin, 12 cm³ konz. Salzsäure und 400 cm³ Alkohol hinzugegeben wurden; auch hier sofortige Lösung unter starker Farbvertiefung. Beim Versetzen mit Wasser, nach dem Erkalten, Ausscheidung einer Krystallmasse, die nach dem Behandeln mit verdünnter Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol in schönen braunen Krystallen erhalten wurde, vom Smp. 89,5°.

3,090 mg Subst. gaben 0,424 cm³ N₂ (21°, 743 mm)
C₁₈H₂₀O₄N Ber. N 15,73 Gef. N 15,58%

Aus diesem Hydrazon konnte nach der üblichen Spaltung mit Salzsäure und m-Nitrobenzaldehyd wieder reines Curcumon erhalten werden, das unter 10 mm Druck genau bei 121° überdestillierte.

Fr. Dr. *M. Schärer* danken wir bestens für die Ausführung der Polarisationen sowie der meisten Mikroanalysen.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

81. Versuche zu einer praktischen Darstellung des Di-(α -naphtomethyl)amins

von *H. Rupe* und *Willy Brentano*.

(27. III. 36.)

Da das von *H. Rupe* und *F. Becherer*¹⁾ zuerst durch Hydrierung von α -Naphtronitril dargestellte Di-(α -naphtomethyl)amin sich als ein sehr brauchbares Reagens zur quantitativen gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure erwiesen hat²⁾, so suchten wir nach einer praktischen Methode zur Darstellung dieses Körpers in grösserem Masstabe.

Es wurden folgende Verfahren durchgeprüft:

I. Einwirkung von Ammoniak auf α -Chlor-methylnaphtalin.

Die Darstellung des α -Chlor-methylnaphtalins erfolgte im wesentlichen nach einer Patentvorschrift³⁾, welche auf der Einwirkung von Formalinlösung und Salzsäure auf Naphtalin beruht, wobei nachher mit konz. Schwefelsäure behandelt wird. Gute Kühlung ist notwendig, ferner erschien es zweckmässiger, das erkaltete Reaktionsgemisch direkt auszuäthern und nicht, wie in der Patentschrift ausgeführt, mit kaltem Wasser neutral zu waschen. Durch Destillation in einem Säbelkolben unter 10 mm Druck lässt sich α -Chlor-methylnaphtalin, Sdp. 150—155°, leicht rein erhalten als farblose ölige Flüssigkeit, Smp. 31—32°.

¹⁾ Helv. **6**, 674 (1923).

²⁾ Mitt. **25**, 186 (1934).

³⁾ D. R. P. 533132; Frdl. **18**, 586.