

Über Asaronsäure-anhydrid.

Eine eigenartige Bildungsweise von Säureanhydriden.

Von V. BRUCKNER und E. VINKLER

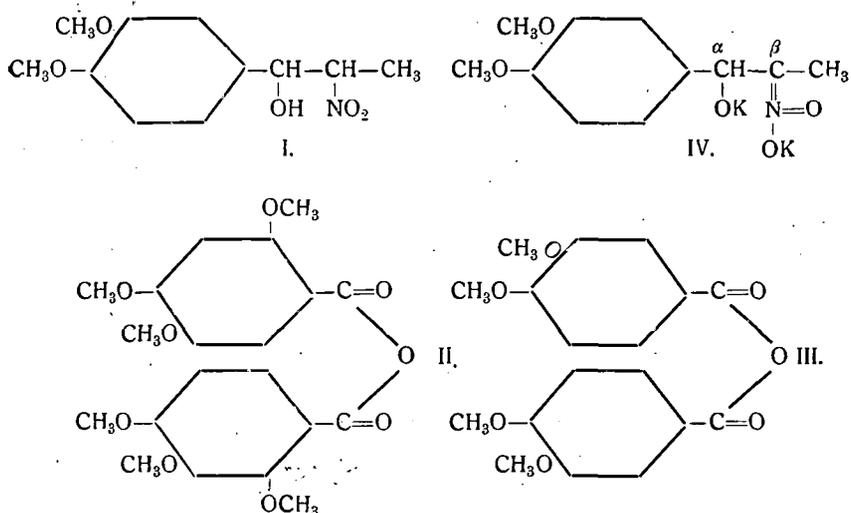
Gelegentlich anderer Untersuchungen stellten wir α -(3. 4-Dimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanol (I.) dar und wollten diesen Nitro-alkohol acylieren. Da unsere Bemühungen, durch Einbeziehung der üblichen Acylierungsmethoden¹ das Radikal der Asaronsäure (2. 4. 5-Trimethoxy-benzoesäure) — ferner der Veratrumsäure — in den Alkohol einzuführen, ohne Erfolg blieben, versuchten wir durch Einwirkung des entsprechenden Säurechlorids auf das Kalium-alkoholat des Nitro-propanols (I.) unser Ziel zu erreichen.

Zur Darstellung des Kalium-alkoholats zogen wir die von *L. Tschugaeff*² beschriebene Methode heran, die uns zur Bereitung von Alkoholaten sensibler Alkohole besonders geeignet erschien. In der Tat schied durch Wechselwirkung des Kalium-iso-amylats und des Nitro-propanols aus der toluolischen Lösung sofort eine gallertartige Substanz aus, die mit Säurechloriden (Asaroyl-chlorid, Veratroyl-chlorid) — unter Bildung von Kaliumchlorid — augenblicklich reagierte. Überraschenderweise resultierten jedoch nicht die erwarteten acylierten Derivate des Nitro-propanols, sondern stickstofffreie Verbindungen.

¹ *Schotten*, Ber. d. D. Chem. Ges. 17, 2245 (1884); *Baumann*, Ber. d. D. Chem. Ges. 19, 32 (1886); *Claisen*, Ber. d. D. Chem. Ges. 27, 3182 (1894); *Einhorn* und *Holland*, L. Annalen d. Chem. 301, 95 (1898).

² Ber. d. D. Chem. Ges. 32, 3332 (1899).

Bei der näheren Untersuchung der Reaktionsprodukte stellte sich heraus, dass unter den oben angegebenen Umständen die entsprechenden Säureanhydride, — d. h. Asaronsäureanhydrid (II.), bzw. Veratrumsäureanhydrid (III.), — entstanden sind. Konstitutionsbeweisend für die Reaktionsprodukte ist der Versuchsbefund, dass beide durch andauerndes Kochen mit verdünnter, wässriger Kalilauge vollständig in Lösung gehen; säuert man die so gewonnene Lösung an, so scheidet Asaronsäure, bzw. Veratrumsäure aus.



Während Veratrumsäureanhydrid von *J. Allan* und *R. Robinson*³ auf anderem Wege schon dargestellt und beschrieben wurde, finden wir im Schrifttum über Asaronsäureanhydrid keine Angaben. Deshalb haben wir letztere Verbindung auch auf dem meist üblichen Wege (asaronsaures Natrium + Asaroylchlorid) dargestellt; das so gewonnene Produkt war mit der durch Einwirkung des Nitropropanols auf Asaroylchlorid dargestellten Verbindung vollkommen identisch.

Wir möchten noch hervorheben, dass Asaronsäureanhydrid — (ebenso auch Veratrumsäureanhydrid) — eine auffallend grosse Beständigkeit besitzt. Es konnte z. B. aus Alkohol unverändert umgelöst werden und reagiert nur in der

³ Journ. Chem. Soc. London 1926, 2334.

Siedehitze mit wässrigen Alkalien mit merklicher Geschwindigkeit. Diese Eigenschaft steht mit der Konstitution nicht in Widerspruch, da z. B. Benzoesäure-anhydrid auf Einwirkung von wässrigen Alkalien auch nur sehr langsam der hydrolytischen Spaltung anheim fällt.⁴

Was nun den Mechanismus der Anhydridbildung anbelangt, müssen wir vor allem annehmen, dass der Nitro-alkohol oxydierend einwirkt. Vermutlich übt diese Wirkung das Kaliumsalz des tautomerisierten Nitro-propanolats (IV.) aus, und zwar ähnlicherweise, wie dies bei der Bildung des Essigsäure-anhydrids aus Acetylchlorid und Kaliumnitrat von *O. Diels* und *H. Okada*⁵ beobachtet wurde. Dabei wird naturgemäss auch der Nitro-alkohol weitgehend verändert; dem Zeichnen nach erfolgt eine Sprengung der Seitenkette zwischen den α - und β -ständigen Kohlenstoffatomen, wobei der arylierte Teil des Moleküls als Veratrumaldehyd stabilisiert wird.

Beschreibung der Versuche.

Asaronsäure-anhydrid (II.) a) Ein Gemisch von 60 ccm Toluol, 3,1 g Amylen-hydrat und 1,4 g Kalium wurde rückfliessend solange gekocht, bis das Kalium gänzlich in Lösung ging. Die etwas abgekühlte Lösung wurde mit einer warmen Lösung von 7,5 g α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanol (I.) in 100 ccm Toluol versetzt, wobei sofort ein gelblicher, gallertartiger Niederschlag ausschied. Man zentrifugierte die Lösung⁶ ab und wusch den Niederschlag — durch Aufschlänmen in Benzol und hierauf folgendes Zentrifugieren — wiederholt gründlich durch. Der mit Benzol durchtränkte Niederschlag wurde in Benzol aufgeschlänmt und mit — aus 12 g Asaronsäure frisch bereitetem,⁷ aus Benzol einmal umgelöstem — Asaroyl-chlorid versetzt. Nach 12 stündigem Stehen wurde die Lösung vom abgeschiedenen Kaliumchlorid getrennt, mit 10 proz. Sodalösung wiederholt durchgeschüttelt und über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Nach Verdampfen des

⁴ Vgl.: *Deniger*, Journ. prakt. Chem. 50, 480 (1850).

⁵ Ber. d. D. Chem. Ges. 44, 3335 (1912).

⁶ Die Lösung roch deutlich nach Veratrumaldehyd.

⁷ Darst.: *J. Haraszti*, Diese Zeitschrift Tom. II. Fasc. 2. S. 59—80 (1931).

Benzols bei Unterdruck blieb ein dickes Öl zurück. Es wurde zuerst aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther, nachher wiederholt als Alkohol (!) umgelöst. — Farblose, flache Nadeln vom Schmp. 141—142°. Eine Mischprobe mit Asaronsäure (Schmp. 144°) ergab eine erhebliche Schmelzpunktsdepression.

4,095. 4,306 mg Subst.: 8,915. 9,342 mg CO₂, 2,095. 2,070 mg H₂O. — 5,302 mg Subst.: 14,32 ccm n/30 Na₂S₂O₃.

$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_2\text{O}$ Ber. C 59,09 H 5,46 CH₃O 45,83
Gef. C 59,37, 59,17 H 5,72, 5,38 CH₃O 46,55

Die Substanz geht auf Einwirkung von siedender wässrigen Kalilauge allmählich in Lösung. Säuert man die Lösung an, scheiden farblose Nadeln aus; sie wurden aus Wasser umgelöst und schmolzen bei 144°. Eine Mischprobe mit Asaronsäure (Schmp. 144°) ergab keine Schmelzpunktsdepression.

b) 3,5 g frisch bereitetes Asaroyl-chlorid wurden in 70 ccm warmem Benzol gelöst und die Lösung mit 3,5 g fein zerriebenem asaronsauren Natrium versetzt. Man kochte das Gemisch 4 Stunden rückfliessend und filtrierte nach 12 stündigem Stehen die ausgeschiedenen Krystalle — (die vorwiegend aus Asaronsäure und unverändertem Asaroyl-chlorid bestanden) — ferner das fein verteilte Natriumchlorid ab. Das Filtrat wurde mit 10 proz. Natronlauge gründlich durchgewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei Unterdruck blieb ein krystallines Rohprodukt zurück. Dieses wurde fein zerpulvert, am Filter mit 10. proz. Natronlauge und darauf folgend mit Wasser des öfteren gewaschen. Das so gewonnene, fast weisse Produkt wurde einmal aus einem Gemisch von Benzol-Petroläther, hierauf dreimal aus Alkohol umkrystallisiert. — Farblose, flache Nadeln. Schmp. 144°. — Eine Mischprobe mit dem nach a) gewonnenen Produkt schmolz bei 142—144°, zeigte also keine Depression; eine Mischprobe mit Asaronsäure (Schmp. 144°) begann schon bei 114° zu schmelzen, ergab also eine beträchtliche Depression.

4,733 mg Subst.: 10,225 mg CO₂, 2,390 mg H₂O. —

$[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_2\text{O}$ Ber. C 59,09 H 5,46
Gef. C 58,92 H 5,65

Veratrumsäure-anhydrid (III.) Eine in der Siedehitze bereitete Lösung von 1,2 g Kalium in einem Gemisch von 2,5 g Amylen-hydrat und 50 ccm Toluol wurde mit einer warmen Lösung von 8,5 g α -(3,4-Dimethoxy-phenyl)- β -nitro-propanol in 50 ccm Toluol versetzt. Man behandelte den entstandenen Niederschlag in der oben angegebenen Weise und liess dann seine Aufschlammung in Benzol mit einer benzolischen Lösung von 6 g Veratroyl-chlorid reagieren. Nach 12 stündigem Stehen wurde das Gemisch — wie oben beschrieben — aufgearbeitet. Es resultierte ein mit Krystallen reichlich durchsetztes Öl. Aus Benzol-Ligroin (1:1) feine, farblose Nadeln. Schmp. 122°.

4,653. 3,762 mg Subst.: 10,657. 8,638 mg CO₂, 2,092. 1,827 mg H₂O. — 4,388 mg Subst.: 9,12 ccm n_D²⁰/30 Na₂S₂O₃.

$[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}]_2\text{O}$	Ber. C 62,41	H 5,24	CH ₃ O 35,82
	Gef. C 62,83, 62,62	H 5,51, 5,43	CH ₃ O 35,82

Die auf Einwirkung von heisser wässrigen Kalilauge entstandene Lösung liefert nach Ansäuern reichlich farblose Nadeln, die aus wässrigem Alkohol (10:1) umgelöst wurden. Schmp. 179°. Eine Mischprobe mit Veratrumsäure von Schmp. 179—180° ergab keine Schmelzpunktsdepression.

Es ist uns eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle der „Rockefeller Foundation“ für die materielle Unterstützung bestens zu danken.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1935.
