

J. Prakt. Chem. **138**, 268-274 (1933)

Über das Pseudonitrosit des Asarons

Von Viktor Bruckner

(Eingegangen am 31. August 1933)

Asaron-pseudonitrosit wurde bisher — meines Wissens nach — in der Literatur noch nicht beschrieben. Obwohl A. Angeli¹⁾ die Darstellung und nähere Beschreibung vor geraumer Zeit in Aussicht stellte, blieben solche Arbeiten bis heute aus.

Unterwirft man Asaron [2,4,5-Trimethoxy-propenyl-benzol (I)] in ätherischer oder ligroinischer Lösung der Einwirkung von nitrosen Gasen²⁾, so ist keine Ausscheidung eines Additionsproduktes zu bemerken. Auch im Falle sehr energischer Außenkühlung findet nur Oxydation oder Nitrierung statt, die zur Bildung von 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol (II) führt und stets von starker Verharzung begleitet wird. Diese merkwürdige Reaktion findet ihre Erklärung in der besonderen Sensibilität des Asarons, die wahrscheinlich mit der Stellung der Methoxylgruppen zur Propenylkette im Zusammenhange steht.³⁾

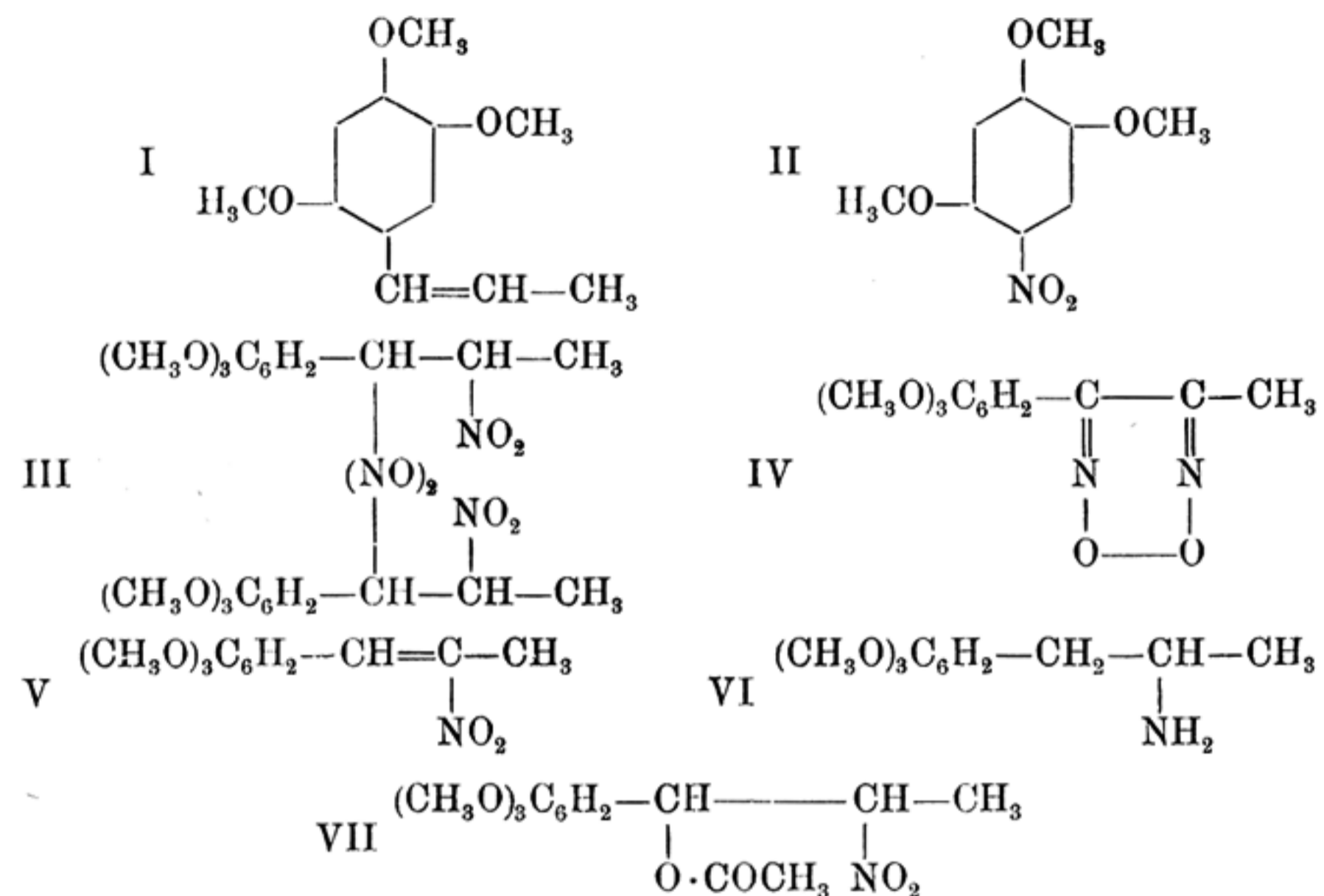
Überschichtet man eine kalt gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung mit einer ätherischen Lösung von Asaron und läßt allmählich verdünnte Mineralsäure zutropfen, so scheidet sich

¹⁾ Ber. **24**, 3994 (1891).

²⁾ Vgl. u. a. J. Schmidt, Ber. **34**, 623 (1901); **35**, 2323 (1902); K. Ssidorenko, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 399; H. Wieland, Ann. Chem. **328**, 154 (1903).

³⁾ Eine ähnliche Erscheinung trafen beim Nitrierungsversuch der Asaronsäure (2,4,5-Trimethoxy-benzoesäure) R. Fabinyi u. T. Széki, Ber. **39**, 3681 (1906), an, indem in Eisessiglösung auf Einwirkung von 81prozent. Salpetersäure die Carboxylgruppe abspaltete und ebenfalls 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol entstand.

— bei gewisser Arbeitsweise in sehr guter Ausbeute — das dimere Pseudonitrosit des Asarons (III) ab; als Nebenprodukt entsteht auch hier 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol. Läßt man auf eine mäßig warme Eisessiglösung des Asarons Natriumnitrit einwirken, erhält man das entsprechende Glyoximperoxyd¹⁾ (IV).



Asaron-pseudonitrosit zeigt im großen und ganzen das Verhalten der Pseudonitrosite propenylhaltiger Phenoläther. So müssen wir auch ihm einen dimeren Aufbau²⁾ zuschreiben. Die thermische Dissoziation zur monomeren Modifikation erfolgt in Lösung schon bei der Siedehitze des Chloroforms und läßt sich durch eine auftretende Grünfärbung, die beim Erkalten wiederum verschwindet, erkennen.

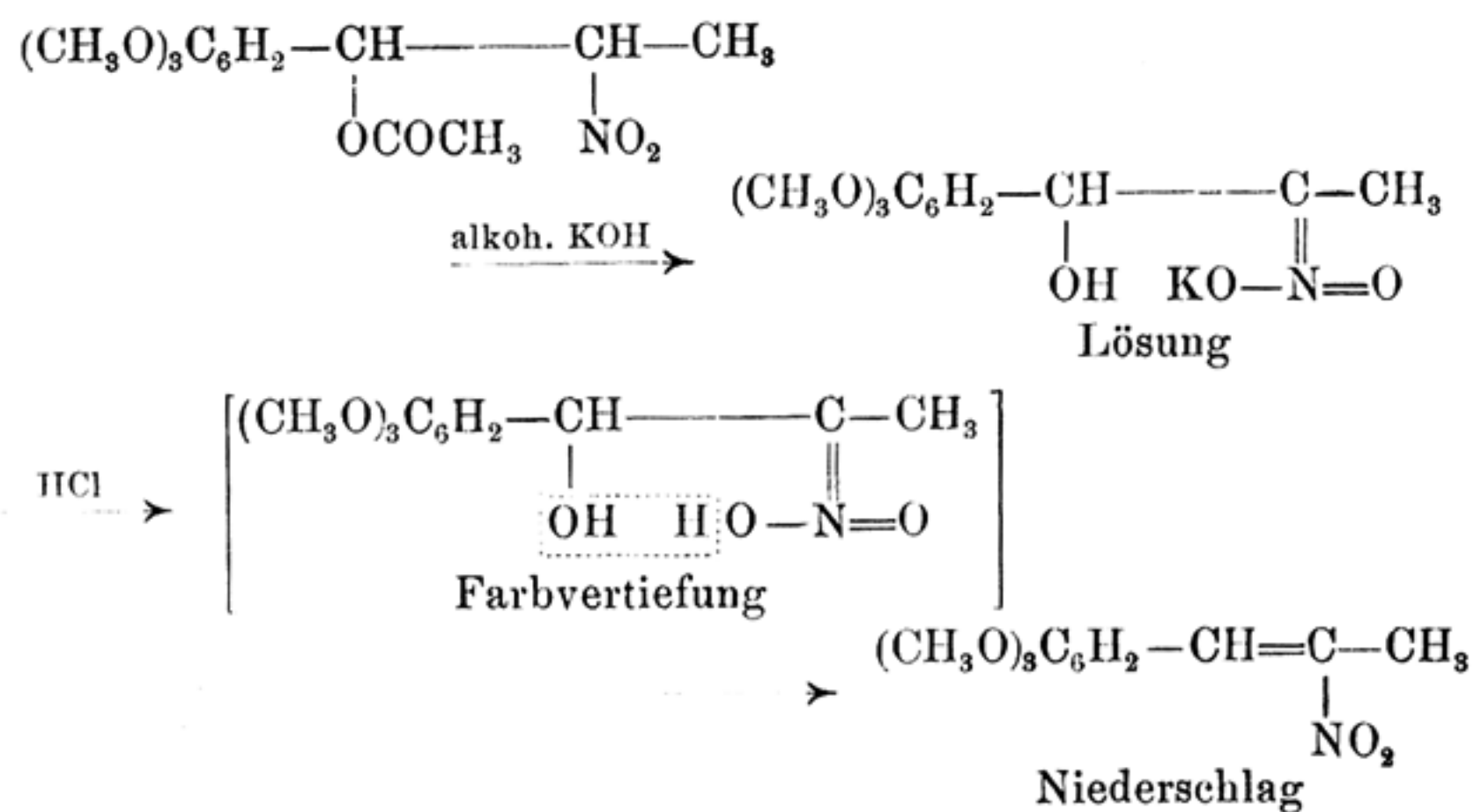
Besonders leicht erfolgt seine Umwandlung durch alkoholische Kalilauge zu β -Nitro-asaron (V)³⁾, wobei sich stets etwas Asarylaldehyd (2,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd) bildet. — Durch Reduktion konnte aus β -Nitro-asaron das β -Amino-dihydro-asaron (VI) gewonnen werden, das schwache Adrenalinwirkung zeigt.

¹⁾ Vgl. hierzu H. Wieland, Ber. **36**, 3020 (1903).

²⁾ O. Piloty, Ber. **35**, 3090 (1902); J. Schmidt, Ber. **35**, 2323 (1902); J. Schmidt u. P. C. Austin, Ber. **35**, 3721 (1902); H. Wieland, Ann. Chem. **328**, 154 (1903); **329**, 225 (1903); Ber. **36**, 2558 (1903).

³⁾ Vgl. hierzu H. Wieland, Ann. Chem. **329**, 225 (1903).

Das Pseudonitrosit reagiert mit Essigsäureanhydrid weniger glatt, so daß das erwartete¹⁾ α -Acetoxy- β -nitro-dihydro-asaron(VII) nur schwer rein isoliert werden konnte. Die Acetylgruppe der Acetoxynitroverbindung ist ziemlich schwach gebunden. Die Substanz löst sich nämlich in kalter alkoholischer Kalilauge leicht auf; säuert man die Lösung an, so scheidet sich allmählich — nach einer vorangehenden Farbvertiefung — β -Nitro-asaron aus. Diese Reaktion kann wie folgt gedeutet werden:



Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß die Abspaltung der Acetylgruppe erst beim Ansäuern erfolgt.

Untersuchungen über weitere Umwandlungsprodukte des Asaron-pseudonitrosits sind im Gange.

Beschreibung der Versuche

Asaron-pseudonitrosit. Eine gesättigte wäßrige Lösung von 40 g Natriumnitrit wurde in einem mit einer Capillare verschlossenen Kolben mit einer 10 prozent. ätherischen Lösung von 10 g im Hochvakuum frisch destilliertem Asaron²⁾ überschichtet. Durch einen Tropftrichter läßt man binnen 4—5 Stunden 75 ccm 20 prozent. Schwefelsäure zutropfen. Nach 12 Stunden ist die Abscheidung des Pseudonitrosits vollendet. Man wusch das Krystallpulver zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schließlich mit Äther und trocknete im Vakuum-

exsiccator bei Zimmertemperatur. Gelbes Krystallpulver, zersetzt sich an der Luft allmählich. Ausbeute 80% d. Th.

Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte gar nicht, bei Siedehitze nur nach vorheriger Zersetzung (nitrose Gase!) löslich. Sie löst sich leicht in lauwarmem Chloroform (wegen thermischer Dissoziation warme Lösung bläulich-grün) und kann aus dieser Lösung mit der vierfachen Menge Äther teilweise ausgefällt werden, in Form sehr feiner, gelblicher Nadelchen, die aber stets halogenhaltig sind und von diesem nicht befreit werden können. Die — wie oben beschrieben — gewaschene und getrocknete Substanz ist übrigens analysenrein. Schmp. 130°, Zers.

4,720 mg Subst.: 8,721 mg CO₂, 2,345 mg H₂O.

(C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₂) ₂	Ber. C 50,68	H 5,67
	Gef. „ 50,39	„ 5,56

Das ätherische Filtrat hinterläßt nach Verdunsten des Äthers eine schwarz-braune, schmierige Masse, die aus Alkohol, nach Klärung mit Knochenkohle, in Form verfilzter, grünlich-gelber Nadeln 2,4,5-Trimethoxy-nitrobenzol liefert. Schmelzpunkt 130° C. Mischprobe mit einem Präparat anderer Darstellungsart¹⁾ vom Schmp. 130° C ergab keine Depression.

3,920 mg Subst.: 7,263 mg CO₂, 1,804 mg H₂O.

C ₉ H ₁₁ O ₅ N	Ber. C 50,68	H 5,20
	Gef. „ 50,53	„ 5,15

Glyoximperoxyd des α , β -Diketo-dihydro-asarons. 5 g reinsten Asarons wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und zur zwischen 50 und 60° C gehaltenen Lösung binnen 3 Stunden portionsweise 30 ccm gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung gegeben. Man ließ über Nacht stehen, wusch die ausgeschiedenen Krystalle mit eiskaltem wäßrigem (1:1) Alkohol. Sie wurden zuerst aus wäßrigem Alkohol, dann aus Methanol wiederholt umgelöst. Weiße Nadeln mit grünlichem Stich. Schmp. 149° C. Unlöslich in Alkalien.

5,687 mg Subst.: 11,36 mg CO₂, 2,741 mg H₂O.

C ₁₂ H ₁₄ O ₅ N ₂	Ber. C 54,11	H 5,30
	Gef. „ 54,48	„ 5,39

¹⁾ H. Wieland, Ann. Chem. 329, 225 (1903).

²⁾ V. Bruckner u. T. Széki, dies. Journ. 134, 134 (1932).

¹⁾ R. Fabinyi u. T. Széki, a. a. O.

β -Nitro-asaron. 10 g Asaron-pseudonitrosit werden in 60 ccm 8prozent. alkoholischer Kalilauge durch Schütteln und ganz gelindes Erwärmen (höchstens bis 30° C) gelöst. Nach Zusetzen von etwa 150 g Eis wird mit 100 ccm verdünnter Salzsäure angesäuert und zwischen Eis $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. Das mit Wasser gewaschene, im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium getrocknete, ockergelbe Rohprodukt wog 7,2 g. — Läßt man die Kalilauge warm einwirken, so erhält man als Nebenprodukt erhebliche Mengen von Asarylaldehyd¹⁾, und zwar desto mehr, je höher die Temperatur und länger die Dauer der Einwirkung war. Man erhielt z. B. aus 10 g Nitrosit bei Siedehitze arbeitend 3,5 g β -Nitro-asaron und 3 g Asarylaldehyd, der nach Verdünnung beim Abkühlen zur Ausscheidung gelangte. (Aus wäßrigem Alkohol weiße, feine Nadeln. Schmp. 113° C. Mischprobe mit Asarylaldehyd anderer Darstellungsart²⁾ vom Schmp. 113° C ergab keine Depression.)

β -Nitro-asaron kann aus Weingeist oder Methanol umgelöst werden. Es erscheint in zwei Modifikationen, und zwar je nach der Konzentration und Ausscheidungsgeschwindigkeit gelangt man entweder zu chromatgelben oder zu bichromat-roten Prismen. Oft erhält man beide nebeneinander. Beide Modifikationen schmelzen bei 101° C; die rote verwandelt sich, bevor sie schmilzt (ober 90° C), in die gelbe. Ihre Mischprobe ergibt demgemäß keine Schmelzpunktsdepression.

4,290 mg Subst. (rot), 5,363 mg Subst. (gelb): 8,942, 11,21 mg CO₂, 2,203, 2,866 mg H₂O.

C ₁₂ H ₁₅ O ₅ N	Ber. C 56,89	H 5,97
	Gef. „ 56,85, 57,01	„ 5,75, 5,98

Die Verbindung additioniert in Schwefelkohlenstofflösung kein Brom! In acetonischer Lösung entfärbt sie Kaliumpermanganat schon in der Kälte fast momentan.

β -Amino-dihydro-asaron konnte am besten durch elektrolytische Reduktion gewonnen werden. 4 g β -Nitro-asaron wurden in einem Gemisch von 150 ccm Alkohol und 50 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Als Kathode diente eine zylindrisch gebogene, dicht

¹⁾ Vgl. hierzu H. Wieland, Ann. Chem. 329, 225 (1903).

²⁾ R. Fabinyi u. T. Széki, Ber. 39, 1211, 3679 (1906).

durchlöcherte, 1 mm dicke Bleiplatte. Anode: Bleiplatte. Anolyt: 20prozent. Schwefelsäure. Nebst Außenkühlung (Eis) und starkem Turbinieren des Katholyts wurde die Stromdichte auf 0,07 Amp./1 qcm-Kathodenfläche eingestellt und der Vorgang bis zur Entfärbung der Lösung geleitet. Das bis auf 20 ccm im Vakuum eingeengte Filtrat des Katholyts wurde bei Eiskühlung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die gewaschene und getrocknete Lösung hinterließ nach Verdunsten des Äthers ein gelblich weißes Rohprodukt in sehr guter Ausbeute. — Stromausbeute fast quantitativ. — Die freie Base ist in Methanol und Chloroform leicht, in Äther etwas schwerer löslich. In analysenreinen Zustand konnte nur ihr Chlorhydrat gebracht werden. Zu diesem Zweck wurde sie in 10 ccm n-Salzsäure gelöst und die filtrierte Lösung im Vakuum bis zur Zähflüssigkeit eingedampft. Nach dem Erkalten schieden reichlich Krystalle des Chlorhydrats aus. Sie wurden mit kaltem Aceton gewaschen und aus wenig Alkohol enthaltendem Äthylacetat umgelöst. Weiße, glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Äther und Aceton, leicht löslich in Alkohol, Wasser. Schmelzpunkt 187° C.

4,464, 4,235 mg Subst.: 9,033, 8,557 mg CO₂, 3,093, 2,997 mg H₂O.

C ₁₂ H ₁₉ O ₃ N.HCl	Ber. C 55,04	H 7,70
	Gef. „ 55,19, 55,11	„ 7,75, 7,91

α -Acetoxy- β -nitro-dihydro-asaron. 3 g Asaron-pseudonitrosit wurden in 10 ccm lauwarmem Essigsäureanhydrid aufgeschlämmt und hierauf mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat und die Substanz vollkommen in Lösung ging, wurde mit 25 ccm Alkohol versetzt und über Nacht stehen gelassen. Man versetzt im Scheidetrichter mit Wasser und schüttelt mit Essigester aus. Die erhaltene Lösung wird zuerst mit Wasser, dann mit 8prozent. Sodalösung und schließlich wiederum mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äthylacetat im Vakuum abgedampft, wobei ein gelber Krystallkuchen zurückblieb. Aus wäßrigem Methanol (1:2) goldgelbe, stark glänzende Krystallschuppen. Schmp. 141° C. Ausbeute schwach.

3,821 mg Subst.: 7,523 mg CO₂, 2,062 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₉ O ₇ N	Ber. C 53,65	H 6,11	Gef. C 53,69	H 6,04
--	--------------	--------	--------------	--------

Wird die Zersetzung des Pseudonitrosits unter Eiskühlung durchgeführt, erhält man erhebliche Mengen eines Krystallgemisches (aus 9 g Nitrosit 7,5 g Substanz), das neben der Acetoxy-nitroverbindung anscheinend noch zwei andere Komponenten enthält. Erstere ist in wäßrigem Methanol etwas schwerer löslich und konnte somit — jedoch nur mit großem Verlust an Zeit und Substanz — durch fraktionierte Krystallisation rein herausgewonnen werden. Man gelangt zum selben Resultat, wenn man Asaron-nitrosit der Einwirkung siedendem Eisessigs unterwirft.

Das Verhalten der Verbindung gegen alkoholische Kalilauge wurde im allgemeinen Teil besprochen. Die nach Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnene Substanz wurde aus Methanol umgelöst. Gelbe Prismen. Schmp. 101° C. Mischprobe mit β -Nitro-asaron anderer Darstellungsart vom Schmelzpunkt 101° C ergab keine Depression.

Es sei auch an dieser Stelle der „Rockefeller Foundation“ für die materielle Unterstützung aufrichtigst gedankt. — Die Mikroanalysen wurden von Frl. Dr. M. Kovács Oskolás durchgeführt, wofür ich auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.