

42. L. GATTERMANN UND F. EGGLERS: Synthese des Asarons.

(Eingegangen am 2. Februar.)

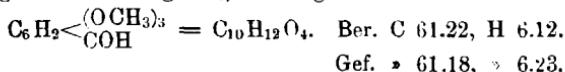
Trotzdem das Asaron mehrfach Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen gewesen ist, kennt man zur Zeit weder die genaue Constitution desselben, noch ist eine Synthese des Körpers ausgeführt worden. Unsere Kenntnisse bezüglich der Constitution des Asarons lassen sich wie folgt zusammenfassen: Dasselbe leitet sich von dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons ab, indem in diesem ein Kernwasserstoffatom durch den Propenylrest ersetzt ist. An welcher Stelle diese Substitution eingetreten ist und welche Constitution der Propenylgruppe zukommt, ob $\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, ist nicht entschieden, wenngleich bezüglich des letzteren Punktes die erstere Formel sehr wahrscheinlich gemacht ist. Durch die von dem Einen von uns aufgefundene Synthese aromatischer Aldehyde in den Stand gesetzt, mit Hülfe von Blausäure die Aldehydgruppe in Phenoläther einführen zu können, haben wir zunächst versucht, ob es vielleicht zu ermöglichen sei, aus dem Trimethyläther des Oxyhydrochinons einen Aldehyd zu erhalten, der möglicher Weise mit dem durch Oxydation aus dem Asaron erhaltenen Asarylaldehyd, welcher die Zusammensetzung eines Trimethoxybenzaldehydes besitzt, identisch sein könnte. Unsere Versuche in dieser Richtung waren von Erfolg begleitet, indem es uns gelang, in glatter Reaction aus Oxyhydrochinontrimethyläther und Blausäure einen Aldehyd zu erhalten, welcher sich mit dem Asarylaldehyd als identisch erwies. Nunmehr bot auch die Gewinnung des Asarons selbst keine grossen Schwierigkeiten mehr. Führt man unter Anwendung von Propionsäure mit dem Aldehyd die Perkin'sche Zimtsäuresynthese aus, so erhält man, neben geringeren Mengen der primär entstehenden Zimtsäure, direct durch Abspaltung von Kohlensäure einen indifferenten Körper, welcher alle Eigenschaften des Asarons zeigt.

Synthese des Asarylaldehydes.

Eine Mischung von 10 g Benzol, 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther und 6 ccm Blausäure wird vorsichtig unter Eiskühlung mit 5 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und durch das Reactionsgemisch, welches am Rückflusskühler auf 40--50° erwärmt wird, vier Stunden lang ein mässiger Strom von trockner, gasförmiger Salzsäure geleitet. Das dickflüssig gewordene Reactionsprodukt wird sodann vorsichtig mit Eiswasser versetzt, worauf man durch Einleiten von Wasserdampf das Benzol übertreibt. Den nichtflüchtigen Rückstand löst man dann in heissem Wasser auf und kocht mit Thierkohle, worauf nach dem Filtriren der Asarylaldehyd sich beim Erkalten in

Form langer, seidenglänzender Nadeln in sehr guter Ausbeute ausscheidet.

0.1155 g Sbst.: 0.2591 g CO₂, 0.0648 g H₂O.



Der so erhaltene Aldehyd schmilzt wie der durch Oxydation des Asarons gewonnene Asarylaldehyd bei 114° und liefert bei der Oxydation mit Permanganat eine Trimethoxybenzoësäure, welche wie die ebenfalls aus dem natürlichen Asaron durch Oxydation erhaltene Asaronsäure bei 144° schmilzt.

Zur näheren Charakterisirung haben wir das Azin des Asarylaldehydes dargestellt, welches, da es in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, aus Nitrobenzol umkristallisiert wurde, woraus es in Form derber, gelber Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer, die bei 263° schmelzen, erhalten wird.

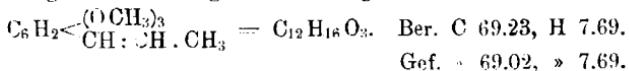
0.109 g Sbst.: 7.2 ccm N (15°, 751 mm).

C₂₉H₂₄N₂O₆. Ber. N 7.22. Gef. N 7.5.

Synthese des Asarons.

Eine Mischung von 2 g Asarylaldehyd, 3 g Propionsäureanhydrid und 1 g Natriumpropionat wird in einem Bombenrohr 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Bombe zeigte sich starker Druck, von abgespaltener Kohlensäure herrührend. Der Bombeninhalt wurde sodann mit Wasser aufgenommen und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das Asaron überdestillirt. Das alkalisch gemachte Destillat wurde mit Aether aufgenommen, worauf nach dem Verdampfen des letzteren das Asaron in Form eines Oeles zurückblieb, welches beim Abkühlen jedoch sehr leicht erstarrte. Nachdem es durch Abpressen auf einem Thonteller von geringen Mengen eines sehr intensiv riechenden Oeles befreit war, wurde es in der folgenden Weise umkristallisiert: Es wurde in der Kälte in 50-prozentigem Alkohol gelöst und die Lösung längere Zeit im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es scheidet sich hierbei das Asaron in Form derber, farbloser Krystalle ab, welche wie das natürliche Product scharf bei 61° schmelzen. Die Identität beider Körper ergiebt sich fernerhin noch daraus, dass eine Mischung beider wiederum den gleichen Schmelzpunkt zeigte.

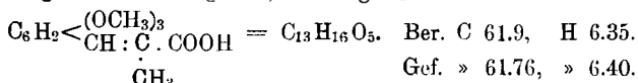
0.1091 g Sbst.: 0.2761 g CO₂, 0.0748 g H₂O.



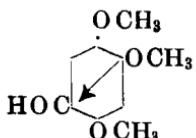
Die Ausbeute an Asaron beträgt 60 pCt. der Theorie. Das primäre Reactionsproduct der Synthese, die Trimethoxymethylzimtsäure, kann aus dem nichtflüchtigen Rückstand der Wasserdampf-

destillation durch Ausäthern gewonnen werden. Sie krystallisiert aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 157°.

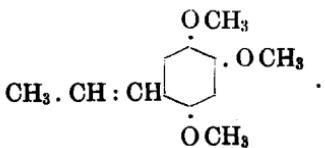
0.1092 g Subst.: 0.2473 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .



Was nun schliesslich die Constitution des Asarylaldehydes bezw. des Asarons anbelangt, so muss ersterem die folgende Formel zukommen:



Es ergibt sich dies aus folgender Ueberlegung: Bei allen bislang ausgeführten Synthesen von Phenolätheraldehyden ist stets die Aldehydgruppe in Parastellung zu dem Oxalkylrest getreten. Ist diese besetzt, wie z. B. beim *p*-Kresoläther oder Hydrochinonäther, so tritt keine Synthese ein. Der Analogie nach folgt daraus für den Asarylaldehyd die angeführte Constitution. Dem Asaron selbst kommt demnach die folgende Constitutionsformel zu, da bei der eindeutig verlaufenden Zimmtsäuresynthese die Bildung eines anderen Körpers ausgeschlossen ist:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

43. Richard Abegg:

Über Säure- und Alkali-Stabilität stereoisomerer Oxime.

Die nachfolgenden Zeilen haben den Zweck, eine Regelmässigkeit hervorzuheben, die die Umwandlung resp. Stabilität stereoisomerer Oxime zu beherrschen scheint und in einer gewissen Analogie zu dem Dissociationsverhalten zweibasischer Säuren steht, wie es von Ostwald¹⁾ auf Grund elektrostatischer Betrachtungen erklärt worden ist.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass die Oxime vermöge der :N-OH-Gruppe befähigt sind, sowohl als Basen — als Deri-

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chem. 9 [1891], 556.