

64. A. Steiner: Ueber Dithymoläthan.

(Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.)
(Eingegangen am 6. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Jäger¹⁾ hat durch Behandlung von Thymol mit Chloral und conc. Schwefelsäure das Dithymoltrichloräthan²⁾ erhalten. Aldehyd vereinigt sich unter diesen Bedingungen allerdings auch mit dem Thymol, indessen bilden sich dabei harzartige Produkte, welche nicht in krystallisirten Zustand gebracht werden können. Dagegen gelang es nach demselben Verfahren, welches zur Bereitung des Diphenoläthans gedient hat, die entsprechende Verbindung darzustellen. Das so direct aus Aldehyd erhaltene Dithymoläthan, erwies sich, wie voraus zu sehen war, als identisch mit den von Jäger durch Reduction der Chloralverbindung bereiteten Substanz.

Zur Darstellung der Substanz wird eine Lösung von 50 Theile Thymol in 10 Theilen Paraldehyd in einem Kolben in kleinen Portionen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Zinnchlorid und Chloroform unter beständigem Schütteln und unter Abkühlung versetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth, wird nach und nach undurchsichtig und bildet schliesslich eine zähe, gelbe Masse. Das Zusetzen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet und bis die Masse weisse Dämpfe auszustossen beginnt. Man lässt die zähe Masse nun einige Stunden stehen, bringt Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Aus dem Rückstand wird das überschüssige Thymol durch Behandlung mit Wasserdampf entfernt, die erhaltene feste Masse getrocknet aus siedendem Benzol unkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge des Dithymoläthans als kleine, weisse Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol in vollkommen reinem Zustande erhalten werden.

Dithymoläthan.

Aus Benzol krystallisirt Dithymoläthan in kleinen, weissen Nadeln, aus Alkohol in grossen Platten, die alsbald an der Luft verwittern, die aus Benzol krystallisirte Substanz gab folgende Zahlen:

0.1500 Gr. Substanz geben 0.444 Gr. CO₂ und 0.1252 Gr. H₂O

	Berechnet.	Gefunden.
C	80.98	80.73
H	9.20	9.27

Es lässt sich desshalb das Dithymoläthan durch Krystallisiren aus Benzol in vollkommen reinem Zustande erhalten, während es

¹⁾ Diese Berichte VII, 1197; Journ. of the Chem. Soc. 1877, I, 262.

²⁾ Bei der Benennung der Phenolcondensationsprodukte erscheint es zweckmässiger, das Phenol mit der Endsylbe „ol“ anstatt „yl“ einzuführen, weil bei der letzteren früher gebrauchten Bezeichnung Zweideutigkeiten nicht zu vermeiden sind, z. B. „Diphenoläthan.“ B.

Jäger bei der aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirten Substanz, nur durch starkes Erhitzen gelangt, das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Der Schmelzpunkt des Dithymoläthans liegt bei 185°, Jäger fand 180°. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, beinahe unlöslich in kochendem Petroleumäther.

Dithymoläthan lässt sich unzersetzt destilliren. Aetzkali löst es in der Kälte nur wenig auf, sehr leicht jedoch beim Erwärmen, auf Zusatz von Säuren wird das ursprüngliche Produkt ausgefällt.

Diacetyldithymoläthan.

Dithymoläthan wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nur unvollkommen acetylisirt, dagegen bei tagelangem Erhitzen auf 160 bis 170° vollkommen in die Diacetylverbindungen übergeführt:

0.1362 Gr. Substanz gaben 0.3805 CO₂ und 0.1033 Gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden.
	C ₂₆ H ₃₄ O ₄ .	
C	76.09	76.19
H	8.29	8.42

Das Diacetyldithymoläthan krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°, es lässt sich unzersetzt destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol und in heissem Petroleumäther.

Dibenzoyldithymoläthan.

Wie Essigsäureanhydrid verhält sich auch Benzoylchlorid. Man erhitzt Dithymyläthan mit einem kleinen Ueberschuss von Benzoylchlorid mehrere Stunden im Oelbad auf 150°, löst die gelbgefärbte Masse in siedendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die unreine Benzoylverbindung krystallinisch ab, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in farblosen Nadeln erhalten, welche bei 190° schmelzen:

0.1455 Gr. Substanz gaben 0.4314 Gr. CO₂ und 0.942 Gr. H₂O.

	Berechnet für	Gefunden.
	C ₃₆ H ₃₈ O ₄ .	
C	80.90	80.86
H	7.12	7.19

Das Dibenzoyldithymoläthan ist leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether und Aceton, schwer dagegen in denselben Lösungsmitteln in der Kälte. Es lässt sich ebenfalls unzersetzt destilliren.

Diäthyldithymoläther.

Wird Dithymoläthan in Alkohol gelöst, mit der theoretisch berechneten Menge Jodäthyl (2 Moleküle) und Aetzkali in einem Kolben mit Rückflusskühle mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt, die alko-

holische Lösung eingedampft, hierauf in Wasser gegossen um das gebildete Jodkalium zu entfernen, die weisse Masse in Alkohol gelöst, so krystallisirt nach längerer Zeit der Aether aus, der durch oftmaliges Umkrystallisiren von den harzartigen Beimengungen getrennt werden kann.

Aus Alkohol krystallisirt derselbe in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 72° schmelzen. Bei 100° getrocknet, entweicht der Krystallalkohol, und es bleibt eine dickflüssige Masse zurück, die nach einiger Zeit porzellanartig wird.

Die vom Alkohol befreite Masse gab folgende Zahlen:

0.0713 Gr. Substanz gaben 0.2125 Gr. CO_2 und 0.066 Gr. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2$.	Gefunden.
C	81.67	81.27
H	9.94	10.28

Der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und Methylalkohol.

Die Versuche, ein krystallisiertes Nitroprodukt zu erhalten, führten zu keinem Resultat, ebensowenig gelang es ein gut charakterisiertes Bromderivat zu erhalten.

Oxydation des Dithymoläthans.

Wird Dithymoläthan mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oxydirt, so erhält man ein gelbes Oel, welches mit Wasser dämpfen flüchtig ist und in der Vorlage zu gelben Krystallen erstarrt, die alle Eigenschaften des Thymochinons¹⁾ besitzen. Wird das Diacetyldithymoläthan mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, so erhält man ebenfalls Thymochinon. Mit Chromsäure und Eisessig wird nur eine schmierige Substanz erhalten, die den Thymolgeruch zeigte.

65. O. R. Jackson u. H. B. Hill: Ueber die Mucobromsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 7. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns in dem Nachlauf eines unter eigenthümlichen Umständen dargestellten Holzgeistes eine reichliche Menge Furfurols aufgefunden. Kurz darauf ist die erste Mittheilung Baeyer's²⁾ erschienen, in Folge deren die von unserer

¹⁾ Jäger (Inauguraldissertation, Bonn 1875), hat bei dieser Reaction ein Produkt erhalten, welches sich wie Thymochinon verhielt, aber bei 143° anstatt 45° schmolz und höchstwahrscheinlich aus theilweise polymerisirten Thymochinon bestand, vergl. Liebermann, diese Ber. X, 2177.

²⁾ Diese Berichte X, 355.