

Oel ab. In ihm war offenbar das aus dem Amidodimethylanilinmercaptan entstandene Disulfid vorhanden.

Aus 3.30 g Dimethylamidodihydrobenzothiazol- $\mu, \omega$  sulfonsäure wurden erhalten:

1.40 g Zinksalz des Amidodimethylanilinmercaptans = 27.5 pCt. der Theorie.  
 1.00 »  $\beta$ -Dimethylamidobenzothiazol . . . . . = 44.2 » » »

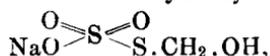
### 380. Otto Schmidt: Ueber die Verbindungen von Thioschwefelsäure mit Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 20. Juni 1906.)

Bisher kennt man zwei anorganische Sauerstoffsäuren des Schwefels, welche mit Aldehyden sich vereinigen: die schweflige Säure und die Sulfoxylsäure; ein molekulares Gemenge von formaldehydschwefligsaurem und formaldehydsulfoxylsaurem Natrium entsteht bekanntlich<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumhydro-sulfit und hat als Aetzmittel grosse technische Bedeutung. Die Formaldehydschwefligsäure dient zur Darstellung einer Reihe technisch wichtiger  $\omega$ -Sulfonsäuren oder findet sich in diesen Abkömmlingen<sup>2)</sup>.

Verbindungen von Aldehyden mit Thioschwefelsäure sind bisher nicht isolirt worden. Zwar glaubte Vanino, der vor etwa 4 Jahren die Einwirkung von Formaldehyd und Säuren auf Natriumthiosulfatlösung untersuchte und hierbei die glatte Bildung von Trithioformaldehyd feststellte<sup>3)</sup>, diese Bildung durch die Annahme des intermediären Entstehens von Natriumoxymethylenthiosulfat,



erklären zu müssen; es ist ihm jedoch nicht gelungen, dieses Zwischenproduct zu fassen.

Im Folgenden glaube ich nun den Nachweis der Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure erbringen zu können. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Formaldehydthioschwefelsäure mit dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen polymeren Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan ein prachtvoll krystallisirendes Salz liefert.

<sup>1)</sup> Vergl. die Arbeiten von Reinking, Dehnel u Labhardt, diese Berichte 38, 1069 [1905]; Bazlen, diese Berichte 38, 1038 [1905].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 132261 Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Friedl. VI, 534; D. R.-P. 157909 Bucherer, Friedl. VII, 777.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3251 [1902].

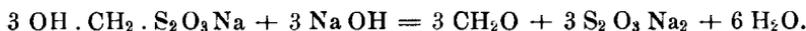
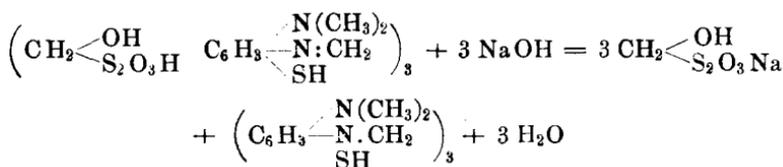
Dass diese Substanz ein formaldehydthioschwefelsaures Salz darstellt, konnte folgendermassen bewiesen werden:

1. Das Salz entsteht, wenn man eine salzsaure Lösung obiger Anhydrobase mit einer mit Formaldehyd versetzten, angesäuerten Thiosulfatlösung zusammenbringt; es entsteht nicht bei Abwesenheit von Formaldehyd oder Ersatz dieses durch einen anderen Aldehyd, z. B. Acetaldehyd.

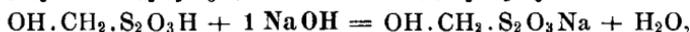
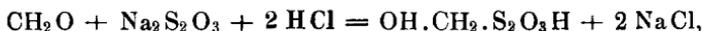
2. Das Salz ist mit der grössten Leichtigkeit z. B. durch Behandeln mit verdünnten Alkalien in der Kälte rückwärts in Formaldehyd und Thioschwefelsäure einerseits und in die Anhydrobase andererseits spaltbar. Es zeigt dementsprechend auch alle Reactionen der freien Anhydrobase, im besonderen ist es in der in der vorhergehenden Abhandlung für die polymere Base beschriebenen Weise in  $\beta$ -Dimethylamidobenzothiazol überföhrbar.

Damit dürfte die Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure bewiesen sein. Andere Salze der Formaldehydthioschwefelsäure habe ich bisher nicht isoliren können.

Die Formaldehydthioschwefelsäure ist sehr wenig beständig; schon beim Umkrystallisiren obigen Salzes aus heissem Wasser findet theilweiser Zerfall unter Bildung von Schwefelwasserstoff statt. Die Zersetzung des obigen Salzes durch Alkali wurde bereits erwähnt; die Formaldehydthioschwefelsäure zerfällt hierbei anscheinend selbst noch weiter in Formaldehyd und Thioschwefelsäure:



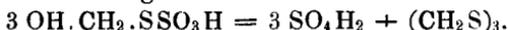
Dass die Formaldehydthioschwefelsäure in alkalischer Lösung nicht beständig ist, ergibt sich daraus, dass eine mit Formaldehyd versetzte, angesäuerte Natriumthiosulfatlösung, die nach dem Obigen Formaldehydthioschwefelsäure enthält, beim Neutralisiren keine Abnahme der Acidität zeigt. Wäre das Salz  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$  gegen Alkali beständig, so müsste gemäss den Gleichungen:



Abnahme der Acidität der angesäuerten Lösungen eintreten; denn es ist nicht anzunehmen, dass die Verbindung  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ , welche neben der Hydroxylgruppe noch 2 Wasserstoffatome am selben Kohlen-

stoffatom hat, bei der maassanalytischen Bestimmung sich mit Phenolphthalein als Säure titrieren lassen würde.

Während also die Formaldehydthioschwefelsäure in neutraler oder alkalischer Lösung nicht existenzfähig zu sein scheint, existirt sie in saurer Lösung und ist darin ziemlich beständig. Angesäuerte, mit Formaldehyd versetzte Thiosulfatlösungen scheiden erst nach stundenlangem Stehen Trithioformaldehyd ab<sup>1)</sup>. Beim Kochen solcher Lösungen tritt bei Anwesenheit genügender Mengen Formaldehyd nahezu quantitative Zersetzung der Formaldehydthioschwefelsäure im Sinne folgender Gleichung ein:



Die gebildeten Mengen Schwefelsäure betragen 97.30 und 97.07 pCt. der Theorie.

Thioschwefelsäure ist nicht nur bei Gegenwart von Formaldehyd, sondern auch bei Anwesenheit anderer wasserlöslicher Aldehyde beständig, mit denen sie offenbar in gleicher Weise Verbindungen bildet wie mit Formaldehyd; doch konnte ich bisher Salze dieser Säuren nicht isoliren.

Dagegen findet bekanntlich die Zersetzung der Thioschwefelsäure in Lösung unter Schwefelabscheidung bei Abwesenheit von Aldehyden in kurzer Zeit statt; sie kann durch Zusatz von Natriumsulfit<sup>2)</sup> oder anderen Reductionsmitteln wie Zinnchlorür, arseniger Säure, herabgesetzt, aber nicht verhindert werden.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung des formaldehydthioschwefelsauren Salzes des Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylendiamin-mercaptans.

Die Darstellung gelingt am besten unter Vermeidung der Isolirung der leicht zersetzlichen Anhydrobase in folgender Weise:

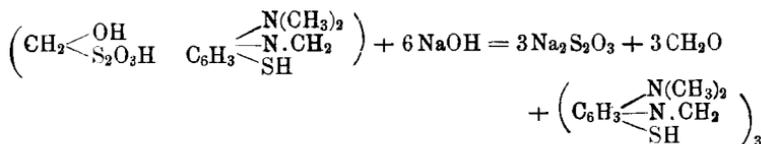
20 g Dimethyl-*p*-phenylendiaminthiosulfansäure wurden in 20 ccm 20-proc. Ammoniak und 300 ccm Wasser gelöst; die schwach hellgrün gefärbte Lösung wurde auf 500 ccm aufgefüllt; dann wurde eine Lösung von 25 g Thiosulfat in 100 ccm Wasser, 40 ccm 30-proc. Formaldehyd, sowie 50 ccm 30-proc. Salzsäure hinzugefügt. Nach wenigen Sekunden beginnt die Abscheidung des schneeweissen Salzes in glänzenden Blättchen. Nach einer halben Stunde wird abgenutscht, mit Wasser erschöpfend gewaschen und im Vacuum zur Constanz getrocknet. Ausbeute 30.44 g, berechnet 32.70 g, also 92.9 pCt. der Theorie. In einem zweiten Versuche wurde die gleiche Ausbeute erzielt.

<sup>1)</sup> Vanino, loc. cit.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 33, 14.



wendung von Phenolphthalein zurücktitriert. Verbrauch 12.33 ccm, berechnet für eine Zersetzung gemäss der Gleichung:



12.83 ccm.

Desgleichen wurden verbraucht:

2. Auf 0.3950 g Subst.: 21.23 ccm, berechnet 24.36 ccm.

3. Auf 0.2042 g Subst.: 10.79 ccm, berechnet 12.59 ccm.

Der nach der obigen Reaktionsgleichung gebildete Formaldehyd wird, wie Blindversuche zeigten, in der Kälte durch die verdünnte Natronlauge nicht verändert.

4. Da die Anhydrobase auf Phenolphthalein nicht einwirkt, so wurde bei dem folgenden Versuche die Rücktitration in Gegenwart der Base vorgenommen. 0.2048 g wurden mit 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge versetzt und auf 50 ccm aufgefüllt. Die Flüssigkeit wurde im verschlossenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt und alle 5 Minuten wurden 10 ccm herauspipettiert und zurücktitriert mit Phenolphthaleinzusatz. Es betrug der Gesamtverbrauch an Alkali:

Nach 5 Minuten 12.519 ccm, nach 10 Minuten 12.519 ccm, nach 15 Minuten 12.519 ccm, berechnet 12.63 ccm.

Eine Veränderung des Formaldehyds unter Bildung von Ameisensäure hatte also nicht stattgefunden, offenbar, weil die leicht oxydirbare Anhydrobase die Selbstoxydation des abgespaltenen Formaldehyds verhinderte.

Zum Nachweis, dass bei der Zersetzung obigen Salzes Formaldehyd und Natriumbiosulfat auftritt, wurde folgendermassen verfahren:

Eine grössere Probe des Salzes wurde mit kalter  $\frac{2}{1}$  n. Natronlauge verrieben und filtriert; dieses Filtrat entwickelte beim Erwärmen Formaldehyd und gab mit Säuren Schwefelabscheidung und Entwicklung von schwefliger Säure, demnach die Zersetzungsproducte der Thioschwefelsäure.

Der Filtrerrückstand, mit Wasser gewaschen und in verdünnter Salzsäure vorsichtig gelöst, gab mit Formaldehydthioschwefelsäure einen Niederschlag des formaldehydthioschwefelsauren Salzes, reagierte aber nicht mit Acetaldehydthioschwefelsäure. Für den richtigen Ausfall der Reaction ist es notwendig, den Filtrerrückstand sorgfältig zu waschen und so alle Spuren von Formaldehyd zu entfernen, da sonst auch mit Acetaldehydthioschwefelsäure ein geringer Niederschlag entsteht.

Oben wurde gezeigt, dass das formaldehydthioschwefelsaure Salz der Anhydrobase durch Natronlauge in seine Componenten gespalten

wird. Bei schnellem Arbeiten gelingt es, diese Componenten nahezu vollständig in das Ausgangsproduct zurück zu verwandeln.

2 g Salz wurden in 25 ccm 55° warmer  $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge eingetragen. Das feste Salz wurde sofort in die bei 55° ölige Anhydrobase verwandelt; schwacher Geruch nach Formaldehyd. Abgekühlt und unter Kühlung angesäuert; geringe Entwicklung von schwefliger Säure, sofortige Abscheidung des Salzes, das nach kurzer Zeit abgenutscht und getrocknet wurde. Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 119°, 1.55 g = 77.5 pCt. der Theorie; das saure Filtrat enthielt keine Anhydrobase mehr, gab aber mit Alkali Dimethylamin-geruch und geringe, ölige Fällung.

#### b) Verhalten gegen Säuren.

Vorversuch. Verhalten angesäuertes Formaldehydthiosulfatlösungen.

10.00 g Natriumthiosulfat (100.17 pCt.) wurden mit 50 ccm destillirtem Wasser, 120 ccm 40-proc. schwefelsäurefreiem Formaldehyd und 50 ccm 25-proc. Salzsäure am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Schwefelabscheidung nicht bemerkbar. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Trithioformaldehyds. Nach dem Erkalten abfiltrirt und getrocknet. Trithioformaldehyd 1.61 g, berechnet 1.85 g; Ausbeute 87.0 pCt. der Theorie. Das Filtrat wurde heiss mit Baryumchlorid gefällt; erhalten 9.16 g Baryumsulfat, berechnet 9.41 g, Ausbeute 97.30 pCt. der Theorie. — In einem weiteren Versuche wurden erhalten aus 1.0743 g Natriumthiosulfat (100.17 pCt.), 10 ccm 40-proc. Formaldehyd, 10 ccm 25-proc. Salzsäure, 50 ccm Wasser: 0.9817 g Baryumsulfat (berechnet 1.0113, Ausbeute 97.07 pCt.). Die Zersetzung der Thioschwefelsäure in obigem Sinne tritt nur bei Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von Formaldehyd ein; sonst findet die Zersetzung der Thioschwefelsäure teilweise in der bekannten Weise unter Bildung von Schwefel und Schwefeldioxyd statt.

Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, blieb die Menge des erhaltenen Trithioformaldehydes beträchtlich hinter der berechneten zurück; das ist darauf zurückzuführen, dass der Trithioformaldehyd in Wasser ziemlich löslich ist, und vielleicht auch darauf, dass der Uebergang der zuerst entstehenden, wasserlöslichen, monomolekularen in die schwerlösliche, trimolekulare Form sich sehr allmählich vollzieht.

Die Zersetzung des formaldehydthioschwefelsauren Salzes durch Formaldehyd und Salzsäure ergab eine den obigen Resultaten entsprechende Ausbeute an Baryumsulfat, eine geringere Ausbeute an Trithioformaldehyd.

7.78 g wurden mit 30 ccm 40-proc. Formaldehyd und 40 ccm concentrirter Salzsäure eine Stunde lang gekocht; schon während des Kochens krystallisirte der Trithioformaldehyd aus (Schmp. 217°, stickstofffrei, schwefelhaltig, identisch mit Typ.) Die gewaschenen und getrockneten Krystalle wogen 0.64 g, berechnet 1.10 g.

Das Filtrat wurde mit Baryumchlorid gefällt. Erhalten 5.17 g Baryumsulfat, berechnet 5.60 g, Ausbeute 92.30 pCt. In einem zweiten Versuche werden erhalten aus 2.50 g Salz 1.770 g Baryumsulfat; berechnet 1.800 g; Ausbeute 98.25 pCt. der Theorie.

Bei Abwesenheit von Formaldehyd wird das formaldehydschwefelsaure Salz durch Säuren, wie alle Thiosulfate unter Bildung von Schwefel und schwefliger Säure zersetzt.

#### Ueberführung des formaldehydschwefelsauren Salzes in $\beta$ -Dimethylamidobenzothiazol.

Die Ueberführung des obigen Salzes in  $\beta$ -Dimethylamidobenzothiazol gelingt in genau der gleichen Weise und mit den gleichen Zwischenkörpern, wie bei dem freien, polymeren Anhydroformaldehyddimethyl-*p*-phenylendiaminmercaptan in der vorigen Abhandlung angegeben ist; die Ueberführung gelingt in diesem Falle leichter, weil das Salz handlicher ist. Die Zwischenproducte, insbesondere die  $\beta$ -Dimethylamidodihydrobenzothiazol  $\mu$ ,  $\omega$ -sulfonsäure wurden in beiden Fällen verglichen und wie das Endproduct, das  $\beta$ -Dimethylamidobenzothiazol, als identisch befunden.

### 381. Tibor Széki: Ueber einige Derivate des Asarons.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. der kgl. F. J. Universität zu Kolozsvár.]

(Eingegangen am 22. Juni 1906.)

Es wurden bis jetzt — mit Ausnahme des Asarons — beinahe aus allen bekannten aromatischen Propenylverbindungen die Dihydro- und Dibrom-Verbindungen, ferner durch Oxydation mit Jod und Quecksilberoxyd die entsprechenden Propionaldehyde dargestellt. Es erschien mir wünschenswerth, auch die analogen Derivate des Asarons darzustellen. Wie aus dem Folgenden ersichtlich, sind diese Verbindungen auch ziemlich leicht erhältlich.

#### Dihydroasarons, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ .

Zur Reduction des Asarons wurden 20 g Asaron in 100 ccm Alkohol gelöst und in die, schliesslich auf dem Wasserbade erwärmte Lösung Natrium in Scheiben bis zur Sättigung eingetragen. Die mit