

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 β -Dimethylamidobenzothiazol.

Die Ueberführung des obigen Salzes in β -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 β -Dimethylamidodihydrobenzothiazol μ , ω -sulfonsäure wurden in beiden Fällen verglichen und wie das Endproduct, das β -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

Wasser versetzte, von Alkohol durch Destillation befreite Flüssigkeit liefert beim Ausäthern ein Oel, welches unter 40 mm Druck zwischen 185—188° siedet. Unter gewöhnlichem Luftdruck lässt es sich nicht ohne Verlust destilliren. Ein grosser Theil geht bei 260—270° über.

0.2150 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.1594 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₃. Ber. C 68.57, H 8.57.

Gef. » 68.49, » 8.23.

Die Analyse bewies, dass in diesem Falle ein Bihydroderivat vorlag. Die addirten Wasserstoffatome hatten zweifelsohne die doppelte Bindung der C₃H₅-Gruppe gesättigt, und die Formel des Dihydroasarons kann nur die oben angegebene sein.

Das Dihydroasaron ist eine fast farblose Flüssigkeit von schwachem, aromatischem Geruch, die sich mit Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig mischen lässt.

Asarondibromid, (CH₃O)₃C₆H₂.CHBr.CHBr.CH₃.

Diese Verbindung haben schon im Jahre 1884 B. Rizza und A. Butlerow¹⁾ zur Aufklärung der damals noch nicht genau bekannten Constitution des Asarons dargestellt, aber nicht weiter untersucht. Zu ihrer Gewinnung schreiben die beiden Forscher Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel vor. Man kann das Bromiren auch in Schwefelkohlenstofflösung in folgender Weise durchführen.

3 g Asaron werden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in die gut gekühlte Lösung langsam, bis zur andauernden Gelbfärbung Brom — gleichfalls mit Schwefelkohlenstoff verdünnt — eingetragen. Die klare, hellgelbe Lösung liefert beim Eindunsten im Paraffinexsiccator ein hellgelbes, krystallisiertes, reines Product, das jedoch sehr veränderlich ist und an der Luft alle möglichen grünen bis grünlich-grauen Färbungen annimmt. Aus diesem Grunde gelingt auch die Umkrystallisirung sehr schwer.

Aus Alkohol, Aether oder Benzol schied es sich krystallinisch, doch äusserst schmierig aus. Die frisch bereiteten reinen Krystalle schmelzen bei 83°.

0.1932 g Sbst.: 0.2773 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1702 g Sbst. 0.1730 g AgBr.

C₁₂H₁₆O₃Br₂. Ber. C 39.13, H 4.44, Br 43.47.

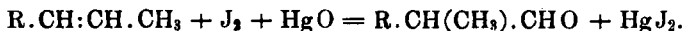
Gef. » 39.14, » 4.34, » 43.40.

Wird das Dibromid des Asarons in Alkohol gelöst und einige Zeit mit überschüssigem Natriumäthylat gekocht, bis keine Abscheidung von Bromnatrium sich mehr bemerkbar macht, so erhält man nach dem Abdestilliren des Alkohols, auf Zusatz von Wasser, ein schmieriges Oel von unangenehmem Geruch, welches den Charakter einer reinen Substanz nicht besitzt.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1159 [1884].

α -(2.4.5-Trimethoxyphenyl)-propionaldehyd,
 $(\text{H}_3\text{CO})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$.

Nach Bougault¹⁾ lassen sich meist alle Propenylderivate des Benzols mit Jod und Mercurioxyd zu den entsprechenden Propionaldehyden oxydiren, nach der allgemeinen Gleichung:



Asaron ist auch dieser Reaction zugänglich und bildet den α -(2.4.5-Trimethoxyphenyl)propionaldehyd:

40 g Asaron werden in ca. 300 ccm Alkohol gelöst und mit 42 g frisch bereitetem Mercurioxyd versetzt. Zu der Mischung wird während einer Stunde 50 g fein pulverisiertes Jod allmählich — unter fortdauerndem Umrühren und Abkühlen — in sehr kleinen Antheilen hinzugegeben. Schon während man das Jod hinzufügt, scheidet sich aus der Lösung Mercurijodid aus, welches nach Beendigung der Reaction von der Flüssigkeit getrennt wird, während das in der Lösung gebliebene überschüssige Jod mit schwefliger Säure entfärbt wird. Die fast klare Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand ausgeäthert. Die Aetherlösung hinterlässt beim Abdunsten ein wenig gefärbtes Oel, welches nach öfterem Durchschütteln mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit zu einem Brei der Doppelverbindung erstarrte. Man filtrirt diese an der Saugpumpe ab, wäscht mit wenig Wasser, darauf mit Alkohol und schliesslich mit Aether nach. Die Doppelverbindung wird dann mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit einer erkalteten Natriumcarbonatlösung versetzt. Nach kurzer Zeit gehen die Krystalle in Lösung und der Aldehyd scheidet sich als Oel ab, welches mit Aether aufgenommen und mit entwässerter Soda getrocknet wird.

Nach dem Verdampfen des Aethers wird der Aldehyd destillirt. Er siedet unter gewöhnlichem Luftdruck — ohne Zersetzung — bei 275°.

0.1970 g Sbst.: 0.4646 g CO₂, 0.1313 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.28, H 7.15.

Gef. » 64.32, » 7.40.

Kolozsvar, Juni 1906.

¹⁾ Compt. rend. 130, 1766; 131, 45; Ann. d. Chim. et Phys. 7. S. 25, 515.