

dem Umlösen aus Petroläther in weißen Krystallen ausfiel, die bei 83⁰ nach vorherigem Sintern schmolzen.

4.897 mg Sbst.: 10.40 mg CO₂, 3.045 mg H₂O. — 1.549 mg Sbst.: 5.336 mg AgJ.

C₁₃H₁₈O₆ = C₇H₂O₂(OCH₃)₂(OC₂H₅)₂. Ber. C 57.75, H 6.72, AgJ-Zahl 347.7.

Gef. „ 57.94, „ 6.96, „ 344.7.

194. F. Krollpfeiffer und K. Schneider: Über das 2.3-Thionaphthen-4-oxo-γ-pyran-5.6-dihydrid.

(Eingegangen am 24. April 1928.)

Während der Ringschluß von β-Phenoxy-propionsäuren¹⁾ zu den in kaltem und warmem wäßrigen Alkali unlöslichen Chromanonen führt, entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid der aus 3-Oxy-thionaphthen und β-Chlor-propionsäure gewonnenen β-[Thionaphthenyl-3-oxy]-propionsäure (I) ein in kaltem wäßrigem Alkali unlösliches Produkt, das aber schon bei schwachem Erwärmen unter Gelbfärbung völlig in Lösung geht. Rein formal kommen für die Konstitution dieses Produktes die Formeln II und III in Betracht. Formel III besitzt zwar wenig Wahrscheinlichkeit wegen des Siebenringes, dessen geringe Beständigkeit aber die Löslichkeit der Verbindung in warmem, wäßrigem Alkali erklären könnte. Bei Zutreffen der Formel II könnte die Alkali-Löslichkeit durch Enolisation oder durch leichte Spaltbarkeit des Heteroringes bedingt sein.

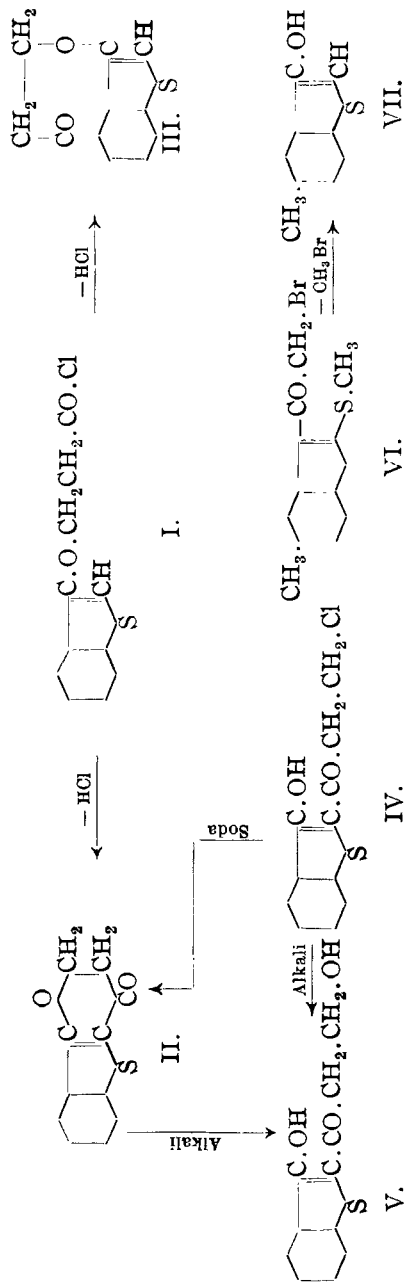
Durch Darstellung des Produktes aus 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxythionaphthen (IV) analog dem von Auwers und Krollpfeiffer²⁾ für den Aufbau des 6-Methyl-chromanons beschrittenen Wege konnte als Konstitution Formel II, also das Vorliegen des 2.3-Thionaphthen-4-oxo-γ-pyran-5.6-dihydrids sichergestellt werden. Von den 2-Acyl-3-oxythionaphthenen hat Smiles³⁾ das Acetyl- und Benzoylderivat durch Kondensation von Thio-salicylsäure mit Acetyl- resp. Benzoyl-aceton gewonnen. Durch Einwirkung von Acetyl- resp. Benzoylchlorid auf den 3-Oxy-thionaphthen-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelangten wir zu den gleichen Substanzen. Bei Anwendung von β-Chlor-propionylchlorid erhielten wir das 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxythionaphthen (IV). Eine Probe hiervon konnte durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in das 2-Propionyl-3-oxy-thionaphthen übergeführt werden. Durch vorsichtiges Behandeln des 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxythionaphthens (IV) mit 10-proz. Sodalösung entsteht die gleiche Substanz wie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid der β-[Thionaphthenyl-3-oxy]-propionsäure. Aus der gelinde erwärmten Lösung des 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxythionaphthens in Alkali fällt auf Zusatz von Säure die gleiche Substanz wie aus den alkalischen Lösungen des 2.3-Thionaphthen-4-oxo-γ-pyran-5.6-dihydrids. Mit Eisenchlorid zeigt die

1) Amer. chem. Soc. **45**, 2708 [1923]; **B. 57**, 202, 206 [1924].

2) **B. 47**, 2588 [1914].

3) Journ. chem. Soc. London **107**, 1381 [1915], **119**, 1810 [1921], **125**, 876 [1924].

alkoholische Lösung dieser Verbindung die charakteristische olivgrüne Färbung der 2-Acyl-3-oxy-thionaphthene. Hiernach, dem Verhalten gegenüber Phenylisocyanat und nach der Elementaranalyse liegt hierin das 2-[β -Oxy-propionyl]-3-oxy-thionaphthen (V) vor. Während also der Ring des 4-Oxo- γ -pyran-5,6-dihydrids in den 2,3-Benzo-derivaten, den Chromanonen, Alkali gegenüber recht beständig ist, wird er im 2,3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5,6-dihydrid hierdurch leicht gesprengt. Weiter ließ sich im Gegensatz zu den Chromanonen, deren in 3-Stellung befindlichen Wasserstoffatome bei der Einwirkung von Benzaldehyd oder Brom sehr reaktionsfähig sind, beim 2,3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5,6-dihydrid keine Benzalverbindung und unter den üblichen Bedingungen kein Bromderivat gewinnen. Erst bei Anwendung von unverdünntem elementarem Brom im Überschuß entsteht ein Monobromderivat, dessen Brom nicht durch Kochen mit Dimethyl-anilin abgespalten werden kann. Beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali geht es, besonders leicht nach vorherigem Anspritzen mit Alkohol, in Lösung. Die aus der gelben alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallende Substanz enthält noch Brom, ist aber mit dem Ausgangsmaterial nicht identisch. Nach Analyse und Verhalten der alkoholischen Lösung gegenüber Eisenchlorid (Olivgrünfärbung) handelt es sich um ein Monobromderivat des 2-[β -Oxy-propionyl]-3-oxy-thionaphthens. Leider verbot die infolge spärlicher Ausbeuten schlechte Zugänglichkeit dieser Substanzen vorläufig die Aufklärung ihrer Konstitution. Allem Anschein nach wird aber der Eintritt des Broms im vorliegenden Falle in den Benzolkern erfolgt sein. Versuche zum Aufbau dieser Substanzen aus den entsprechenden bromierten



Oxy-thionaphthenen führten noch zu keinem befriedigenden Resultat⁴⁾, wohl aber beobachtete man hierbei den unter Abspaltung von Brommethyl außerordentlich leicht eintretenden Übergang des *o*-[ω -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläthers (VI) in 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen (VII). Das 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen hatten von Auwers und Arndt⁵⁾ durch Einwirkung von Chlor-acetylchlorid auf *p*-Thiokresol-methyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Bei ihren Versuchen, Methyläther von Thio-phenolen durch Behandeln mit Aluminiumchlorid oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu verseifen, bekamen sie stets die unveränderten Ausgangsmaterialien zurück, ein Beweis für die Beständigkeit der Thiophenol-äther. Im Gegensatz hierzu geht der *o*-[ω -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther sowohl beim Erhitzen über den Schmelzpunkt als auch beim Erhitzen mit Lösungsmitteln, wie Eisessig und Toluol, ja sogar bei der Destillation mit Wasserdampf unter Abspaltung von Brommethyl in das 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen über. Beim entsprechenden Jodderivat destillierten beim Kochen mit Wasser im Zeiselschen Apparat für die Methoxylbestimmung 80% des Jods als Jodmethyl über, 13% fanden sich noch als Jodwasserstoff in dem zur Kochung benutzten Wasser. Wie die Bildung des Oxy-thionaphthens aus der *S*-Methyl-thiosalicylsäure⁶⁾, spricht auch unsere Beobachtung für die außerordentlich große Neigung entsprechend konstituierter Verbindungen zur Bildung von Oxy-thionaphthen-Derivaten. Auch der *o*-[α -Brom-propionyl]-*p*-thiokresol-methyläther spaltet bei der Wasserdampf-Destillation ebenfalls Brommethyl ab, wobei allerdings verschiedene Reaktionsprodukte entstehen, deren Konstitution noch aufzuklären ist.

Da zur Bildung der Cumaranone, den entsprechenden Ringsystemen der Sauerstoff-Reihe, wesentlich weniger Neigung besteht, diese vielmehr durch das Bestreben, ihren Heteroring aufzuspalten, charakterisiert sind, war es vorauszusehen, daß der *o*-[ω -Brom-aceto]-*p*-kresol-methyläther bei der Wasserdampf-Destillation unverändert übergeht und selbst beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt kein Brommethyl abspaltet.

Beschreibung der Versuche.

β -[Thionaphthenyl-3-oxy]-propionsäure (I).

10 g 3-Oxy-thionaphthen werden mit 18 g einer ca. 45-proz. Kalilauge übergossen und das Ganze sodann unter Wasserkühlung portionsweise mit einer möglichst konzentrierten, wäßrigen Lösung von 7 g β -Chlor-propionsäure versetzt. Nach 10 Min. langem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt beim Ansäuern die rohe β -[Thionaphthenyl-3-oxy]-propionsäure ölig aus. Durch Aufnehmen in Äther und Ausschütteln mit Sodalösung trennt man von den Verunreinigungen. Aus Alkohol farblose Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen von 164—165^o schmelzen. Ausbeute 2.5 g.

0.1068 g Sbst.: 0.1126 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₃S. Ber. S 14.42. Gef. S 14.48.

2.3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5.6-dihydrid (II).

Die β -[Thionaphthenyl-3-oxy]-propionsäure läßt sich nicht mit konz. Schwefelsäure oder durch Vakuum-Destillation über Phosphorpentoxyd

⁴⁾ s. K. Schneider, Dissertat., Marburg 1927.

⁵⁾ B. 42, 540 [1909].

⁶⁾ Frdl., Teerfarb.-Fabrikat. 9, 500 und 559.

zum Ring schließen, wohl aber über das Säurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Man arbeitet zunächst analog der von Arndt und Källner⁷⁾ für die Darstellung des Chromanons aus β -Phenoxy-propionsäure angegebenen Vorschrift. Nach dem Zersetzen mit Eis entzieht man der benzolischen Schicht durch Schütteln mit eiskalter Natronlauge unveränderte Säure und etwas gebildetes Oxy-thionaphthen. Den beim Abdampfen der über Chlorcalcium getrockneten benzolischen Lösung hinterbleibenden halbfesten Rückstand destilliert man in mehreren kleinen Portionen in einem Sichelkolben unter vermindertem Druck. Hierbei geht das 2.3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5.6-dihydrid unter 12 mm Hg bei ca. 205° über. Das erstarrte Destillat krystallisiert aus Alkohol in Form feiner, farbloser, zu Büscheln vereinigter Nadeln vom Schmp. 144—145°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure gelb.

19.89 mg Sbst.: 47.03 mg CO₂, 7.17 mg H₂O. — 0.1263 g Sbst.: 0.1445 g BaSO₄, C₁₁H₈O₂S. Ber. C 64.71, H 3.92, S 15.69. Gef. C 64.49, H 4.03, S 15.71.

Mit Semicarbazid entstand ein von 229—230° schmelzendes Semicarbazon, das aber bei der Analyse keine konstanten Stickstoffwerte lieferte.

In kalter wäßriger Natronlauge ist das 2.3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5.6-dihydrid unlöslich. Beim gelinden Erwärmen geht es jedoch unter Gelbfärbung völlig in Lösung. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen aus Benzol in schwach gelben, derben Nadeln vom Schmp. 129—130° krystallisiert und dessen alkoholische Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid olivgrün färbt. Das gleiche 2-[β -Oxy-propionyl]-3-oxy-thionaphthen erhält man beim Ansäuern der gelinde erwärmten Lösung des 2-[β -Chlor-propionyl]-3-oxy-thionaphthens in 2-n. Natronlauge.

20.01 mg Sbst.: 43.8 mg CO₂, 8.295 mg H₂O. — 0.1369 g Sbst.: 0.1446 g BaSO₄, C₁₁H₁₀O₂S. Ber. C 59.46, H 4.51, S 14.42. Gef. C 59.70, H 4.64, S 14.50.

Beim Erwärmen gleicher Teile 2-[β -Oxy-propionyl]-3-oxy-thionaphthen und Phenylisocyanat erstarrt die zunächst entstehende Schmelze sehr bald. Der durch Verreiben mit Äther und Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigte Carbamidsäure-ester bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 148—150°.

0.1748 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 727 mm, über Wasser).

C₂₅H₂₀O₆SN₂. Ber. N 6.09. Gef. N 6.08.

Versuche, das 2-[β -Oxy-propionyl]-thionaphthen durch Ringschluß wieder in das 2.3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5.6-dihydrid überzuführen, führten nicht zum Ziel.

2-Acyl-3-oxy-thionaphthene.

3-Oxy-thionaphthen-methyläther und Säurechlorid werden in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und das Ganze sodann portionsweise unter guter Kühlung mit Aluminiumchlorid versetzt. Nach 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird der nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende Rückstand mit Eis und Salzsäure zersetzt. Nach einigem Stehen werden die Reaktionsprodukte fest. Nur das 2-Propionyl-3-oxy-thionaphthen mußte, ehe es erstarrte, nach Aufnehmen mit Äther über Alkali und durch Vakuum-Destillation gereinigt werden. Bei Anwendung

⁷⁾ B. 57, 204 [1924].

von Oxy-thionaphthen entstehen die 2-Acyl-3-oxy-thionaphthene neben hauptsächlich höher molekularen Produkten nur in sehr geringen Mengen. Die alkoholischen Lösungen färben sich bei Zusatz von Eisenchlorid olivgrün.

2-Acetyl-3-oxy-thionaphthen: Ein Ansatz von 5 g Oxy-thionaphthen-methyläther, 3 g Acetylchlorid und 5 g Aluminiumchlorid lieferte das von Smiles (a. a. O.) beschriebene Produkt vom Schmp. 82°.

2-Propionyl-3-oxy-thionaphthen: Hierbei bringt man gleiche Mengen von Methyläther, Propionylchlorid und Aluminiumchlorid zur Reaktion. Sdp.₁₅ 183°. Aus Methylalkohol farblose, spießige Nadeln vom Schmp. 73—74°.

0.1307 g Subst.: 0.1488 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₂S. Ber. S 15.53. Gef. S 15.64.

Reagiert nur langsam mit Semicarbazid. Aus Methylalkohol krystallisiert das Semicarbazon in schwach gelblichen, verwachsenen Nadeln vom Schmp. 188—189°.

0.0604 g Subst.: 8.25 ccm N (15°, 738 mm, über Wasser).

C₁₂H₁₃O₂SN₃. Ber. 15.97. Gef. N 15.72.

2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxy-thionaphthen (IV): Angewandt 10 g Methyläther, 8 g β-Chlor-propionylchlorid und 9 g Aluminiumchlorid. Aus Alkohol feine, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen vom Schmp. 121—122°.

0.1144 g Subst.: 0.0669 g AgCl.

C₁₁H₉O₂ClS. Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 14.47.

Kocht man in der 5-fachen Menge Eisessig gelöstes 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxy-thionaphthen nach portionsweisem Versetzen mit Zinkstaub 1 Stde., so scheidet das Filtrat vom unveränderten Zinkstaub auf Zusatz von Wasser ein nach mehrtägigem Stehen erstarrendes Reaktionsprodukt aus, dem man mit wäßriger Natronlauge 2-Propionyl-3-oxy-thionaphthen entziehen kann.

Zur Überführung des 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxy-thionaphthens in das 2.3-Thionaphthen-4-oxo-γ-pyran-5.6-dihydrid versetzt man eine Lösung des 2-[β-Chlor-propionyl]-3-oxy-thionaphthens in der 5-fachen Menge Alkohol mit überschüssiger 10-proz. wäßriger Sodalösung und vermeidet durch Zusatz von Wasser und Alkohol die Bildung zweier Schichten. Nach kurzem Erwärmen (ca. 1 Min.) wird das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Wasser gefällt. Aus Alkohol zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, die identisch sind mit dem aus β-[Thionaphthenyl-3-oxy]-propionsäure hergestellten Präparat.

2-Benzoyl-3-oxy-thionaphthen: Bei einem Ansatz von 5 g Oxy-thionaphthen-methyläther, 5 g Benzoylchlorid und 5 g Aluminiumchlorid liefert die bei der Aufarbeitung erhaltene gelbe, flockige Ausscheidung, neben einer in Alkohol unlöslichen, gelben Substanz, 2 g schön goldgelbe Nadeln vom Schmp. 118—119°. Beim langsamen Auskrystallisieren aus der alkohol. Lösung scheiden sich oft neben den goldgelben Nadeln rote, verwachsene Krystallaggregate vom gleichen Schmelzpunkt ab. In einem Fall erhielt man auch nur die rote Form. Daß in diesen beiden Formen die beiden Desmotropen des Benzoyl-oxy-thionaphthens vorliegen, wie es Smiles⁸⁾ annimmt, trifft nicht zu, da beide Produkte sich spielend in kalter wäßriger Natronlauge lösen.

Das Phenyl-hydraxon krystallisierte aus Alkohol in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 167—168° (Smiles 160°).

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 880 [1924].

Bromierung des 2.3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5.6-dihydrids.

Bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel blieb selbst nach längerem Kochen unter Rückfluß das Ausgangsmaterial unverändert. Mit elementarem Brom werden zweckmäßig nur Portionen von 0.5—1 g Ausgangsmaterial verarbeitet. Das mit Eiswasser gekühlte 2.3-Thionaphthen-4-oxo- γ -pyran-5.6-dihydrid wird unter gutem Verreiben so lange im Reagensglas mit elementarem Brom versetzt, bis die Masse unter Bromwasserstoff-Entwicklung schmierig zu werden beginnt. Das beim Versetzen mit Alkohol sich fest abscheidende Produkt krystallisiert aus Alkohol in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 189—190°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure orange, die des Ausgangsmaterials gelb.

0.1161 g Sbst.: 0.0774 g AgBr. — 0.1200 g Sbst.: 0.1005 g BaSO₄.
C₁₁H₇O₂BrS. Ber. Br 28.24, S 11.33. Gef. Br 28.37, S 11.50.

Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Dimethyl-anilin gewann man bei der Aufarbeitung das unveränderte Monobromderivat zurück. Beim Erwärmen mit 2-n. Natronlauge auf dem Wasserbade geht das mit Alkohol angefeuchtet-Monobromderivat mit gelber Farbe in Lösung. Der beim Ansäuern ausfallende, schwach gelbliche Niederschlag krystallisiert nach dem Trocknen aus Benzol in farblosen, halogen-haltigen Nadelchen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 135—136° schmelzen (aus 2 g 0.1 g reines Alkali-Umwandlungsprodukt). Die alkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid olivgrün.

0.1029 g Sbst.: 0.0648 g Br. — 0.0581 g Sbst.: 0.0429 g BaSO₄.
C₁₁H₉O₃BrS. Br 26.55, S 10.65. Gef. Br 26.80, S 10.14.

5-Methyl-3-oxy-thionaphthen aus *o*-[ω -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther.

o-[ω -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther⁹⁾: Auf Zusatz der in der 4-fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelösten äquimolekularen Menge Brom zu einer 10-proz. Lösung von *o*-Aceto-*p*-thiokresol-methyläther im gleichen Lösungsmittel scheidet sich zunächst ein gelbes, nicht beständiges Zwischenprodukt aus, das bei gelindem Erwärmen unter Bromwasserstoff-Entwicklung in Lösung geht. Der nach Abblasen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende feste Rückstand krystallisiert aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 77—78°, die sich bei längerem Stehen rot färben.

0.1542 g Sbst.: 0.1122 g AgBr.
C₁₀H₁₁OBrS. Ber. Br 30.85. Gef. Br 30.97.

Bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel bei der Bromierung entsteht ein halogen-freies, orangefrote Prismen bildendes Produkt vom Schmp. 226—227¹⁰⁾.

Eine Lösung des *o*-[ω -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläthers in Eisessig färbt sich beim Erhitzen unter Rückfluß bald rot unter Abscheidung geringer Mengen 5.5'-Dimethyl-thioindigo. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Sieden fällt auf Zusatz von Wasser die Hauptmenge als 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen aus. Ebenso verlief ein Versuch mit Toluol als Lösungsmittel.

Unterwirft man 1 g *o*-[ω -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther der Wasserdampf-Destillation, so gehen 0.6—0.7 g 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen über. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Abspaltung von Brommethyl 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen gebildet.

⁹⁾ H. Schultze, Dissertat., Marburg 1924.

¹⁰⁾ s. K. Schneider, Dissertat., Marburg 1927, S. 32.

o-[ω -Jod-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther: 3 g in Aceton gelöste Bromverbindung werden bei Zimmer-Temperatur mit einer Lösung von 2 g Jodkalium in Aceton und einigen Tropfen Wasser versetzt. Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bromkaliums wird bis zur reichlichen Ausscheidung gelber Krystalle eingedunstet. Aus Alkohol gelbe Krystalle vom Schmp. 86–87°, die sich ebenfalls beim längeren Aufbewahren rot färben.

0.1712 g Sbst.: 0.1322 g AgJ.

$C_{10}H_{11}OJS$. Ber. J 41.50. Gef. J 41.74.

Verhält sich wie die Bromverbindung: bei der Wasserdampf-Destillation liefert 1 g 0.5 g 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen. Bei vorsichtigem Erhitzen von *o*-[ω -Jod-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther in einer mit Rückflußkühler versehenen Apparatur zur Methoxylbestimmung nach Zeisel fiel in der vorgelegten alkohol. Silbernitrat-Lösung Jodsilber aus. Im Destillationskölbchen blieben neben dem gebildeten 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen geringe Mengen verharzter Substanzen zurück. Im Filtrat hiervon fällt man nach vorhergehendem Ausäthern den in Nebenreaktion gebildeten Jodwasserstoff.

0.3792 g Sbst.: 0.2251 g AgJ in der Vorlage, 0.0367 g AgJ im Destillationsköbchen.

Von den 41.5 % Jod des angewandten *o*-[ω -Jod-aceto]-*p*-thiokresol-methyläthers wurden also hiernach 32.1 % als Jodmethyl und 5.3 % als Jodwasserstoff, also zusammen 37.4 % wieder gefunden. Weitere Versuche lieferten für das als Jodmethyl übergegangene Jod Werte von 32.5 und 33.5 %.

o-Propionyl-*p*-thiokresol-methyläther: Analog der von Auwers und Arndt¹¹⁾ gegebenen Vorschrift für den *o*-Aceto-*p*-thiokresol-methyläther erhält man aus 10 g *p*-Thiokresol-methyläther, 9 g Propionylchlorid und 10 g Aluminiumchlorid ca. 6 g. Sdp₁₀ 176–177°. Farblose Prismen aus Alkohol; Schmp. 42–43°.

0.1589 g Sbst.: 1889 g BaSO₄.

$C_{11}H_{14}OS$. Ber. S 16.50. Gef. S 16.33.

o-[α -Brom-propionyl]-*p*-thiokresol-methyläther: Aus Alkohol schwach gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 98°.

0.1061 g Sbst.: 0.0736 g AgBr.

$C_{11}H_{13}OBrS$. Ber. Br 29.3. Gef. Br 29.5.

Bei der Wasserdampf-Destillation von 11 g *o*-[α -Brom-propionyl]-*p*-thiokresol-methyläther gingen 5 g halogen-freies gelbes Öl über. Weder im wäßrigen Destillations-Rückstand, noch im wäßrigen Destillat ließen sich beträchtliche Mengen Bromwasserstoff nachweisen. Die Hauptmenge des Broms war also wieder als Bromalkyl abgespalten. Beim Verreiben mit 2-*n*. Natronlauge ging die überwiegende Menge des halogen-freien Öles in Lösung. Die geringen alkali-unlöslichen Anteile nahm man mit Äther auf. Das nach Verdampfen des Äthers zunächst hinterbleibende Öl erstarrte beim Verreiben mit Alkohol. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol hinterblieb in sehr geringer Menge ein schwach rosa gefärbtes, mikrokrySTALLINES Produkt vom Schmp. 199°. Aus der natron-alkalischen Lösung fiel die Hauptmenge des Reaktionsproduktes beim Ansäuern als gelbes Öl aus, das nach Aufnehmen mit Äther und Trocknen über Natriumsulfat unter 10 mm Druck bei 165° übergang (3 g). Beim Verreiben mit Petroläther erhielt man

¹¹⁾ B. 42, 540 [1909].

ein festes, grünstichig gelbes Produkt. Aus Ligroin 0.4 g reines Produkt, gelbe Prismen vom Schmp. 126—127°, spielend löslich in wäßrigem Alkali. Auf Zusatz von Ferricyankalium fiel in der alkalischen Lösung kein Niederschlag. Durch nochmalige Vakuum-Destillation des nach Verdampfen des zum Anreiben benutzten Petroläthers hinterbleibenden Öles erhielt man noch 0.1 g des gelben Produktes. Nach der Elementaranalyse berechnet sich die atomistische Formel $C_{10}H_{10}O_2S$. Der nicht erstarrende Anteil löste sich in Alkali mit gelber Farbe. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von Ferricyankalium ein käsiger Niederschlag, der roh bei 160°, nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol — zu weiterer Reinigung reichte die Menge nicht — bei 182° schmolz und in Mischung mit dem bei 199° schmelzenden Produkt keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

o-[ω-Brom-aceto]-p-kresol-methyläther: Farblose Nadeln aus Ligroin. Schmp. 74—75°.

0.1090 g Subst.: 0.0848 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2Br$. Ber. Br 32.9. Gef. Br 33.1.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

195. N. D. Zelinsky und K. P. Lawrowsky: Cholesterin als Muttersubstanz des Erdöls (II. Mitteil.)¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

In vorliegender Mitteilung soll auf die chemische Beschaffenheit der durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Cholesterin gewonnenen Kohlenwasserstoffe eingegangen werden. 655 g Cholesterin ergaben uns 405 g eines öligen, dem Erdöl ganz ähnlichen Produktes, das unter Abkühlung bei 0° aufgefangen wurde. Spez. Gew. des Öls $d_4^{20} = 0.8539$. Mit Wasserdampf wurden daraus ca. 190 g abgetrieben, wobei sich gasförmige Kohlenwasserstoffe bemerkbar machten, die in dem Öl in gelöstem Zustande vorhanden waren. Das gewonnene leichte Öl wurde mit konz. Schwefelsäure behandelt, die sich hierbei nur schwach färbte. Das gut gewaschene und getrocknete, leichte Öl wurde in 2 Fraktionen geteilt: Sdp. 35—150° (120 g) und Sdp. 150—250° (63 g). Zur Feststellung der chemischen Natur der in diesem Öl enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurden die einzelnen Fraktionen desselben der Dehydrogenisations-Katalyse unterworfen.

Die Fraktion 119—125° (12 g) mit $n^{17} = 1.4166$, schied im Kontakt mit Pt-Kohle bei 300° reichlich Wasserstoff aus, wobei das aufgefangene Katalysat eine auffallend starke Erhöhung des Brechungsindex aufwies: $n^{17} = 1.4322$. Es genügte einmaliges Überleiten über den Katalysator, um die Fraktion völlig zu dehydrogenisieren. Das Resultat war eine Anreicherung an aromatischen Kohlenwasserstoffen, die sich mittels rauchender Schwefelsäure (7%) entfernen ließen; hierbei wurden 26% des gewonnenen Katalysats von der Säure aufgenommen. Die ungelöst gebliebenen Kohlenwasserstoffe

¹⁾ I. Mitteil.: B. 60, 1793 [1927].