

8. Nach solcher Behandlung ist der Glührückstand der Substanz im Vakuum reines Zinn, und die Stickstoffabgabe beim Glühen wird allmählich Null.

Die vorstehenden Untersuchungen werden mit verbesserten Mitteln fortgesetzt werden, und zwar besteht die Absicht, die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung bei allen Metallen einerseits in flüssigem Argon, andererseits in flüssigen Argon-Stickstoff-Gemischen, bezw. in reinem flüssigem Stickstoff zu untersuchen. Im ersteren Falle dürften, wenn auch keine Argonverbindungen, so doch die pyrophoren Formen der Metalle entstehen, in den beiden anderen Fällen werden noch unbekannte Nitride zu finden sein.

Berlin, im Oktober 1908.

### 77. K. Auwers und F. Arndt:

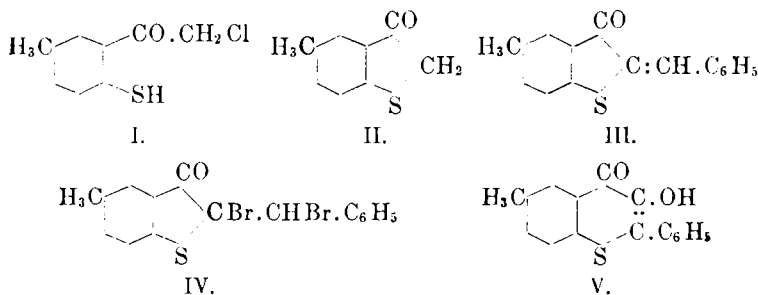
#### Über eine Darstellungsweise von Oxy-thionaphthenen.

(Eingegangen am 25. Januar 1909.)

Die kürzlich<sup>1)</sup> erschienene Arbeit von Fries und Finck, in der ein einfaches Verfahren zur Gewinnung von Cumaranon beschrieben wird, veranlaßt uns, bereits jetzt einiges über ähnliche Versuche zu berichten, die wir mit schwefelhaltigen Substanzen angestellt haben.

Gemeinsam mit K. Müller hat der eine von uns vor kurzem<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß man ausgehend vom *p*-Kresolmethyläther und Chloracetylchlorid leicht zum 4-Methylcumaranon gelangen und dieses über seine Benzalverbindung verhältnismäßig glatt in das 2-Methylflavonol verwandeln kann.

Es sollte nun geprüft werden, ob sich auf dem durch die Formeln;



bezeichneten Wege die entsprechenden Derivate des Oxythionaphthens und des Thioflavonols gewinnen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 4271 [1908].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 4233 [1908].

Die Lösung der ersten Aufgabe gelang ohne Schwierigkeit; ja die Bildung des 4-Methyl-oxythionaphthens(II) vollzieht sich sogar mit besonderer Leichtigkeit. Während bei der Synthese des Methylcumaranon, auch nach dem Fries-Finckschen Verfahren, zunächst das *o*-Chloraceto-*p*-kresol dargestellt und dieses erst in einer zweiten Operation durch Behandlung mit chlorwasserstoffentziehenden Mitteln in das Cumaranon übergeführt wird, entsteht die geschwefelte Verbindung unmittelbar bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von *p*-Thiokresolmethyläther und Chloracetylchlorid. Die Ausbeute ist dabei ziemlich befriedigend, denn sie beträgt ohne Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln gegen 50% der Theorie und wird sich vermutlich noch steigern lassen.

Das zu erwartende primäre Reaktionsprodukt, das *o*-Chloraceto-*p*-thiokresol (I) oder dessen Methyläther, haben wir bisher bei unseren Versuchen nicht fassen können, denn auch wenn man bei der Friedel-Craftsschen Reaktion einen Überschuß von Aluminiumchlorid vermied und das Reaktionsprodukt in der Kälte aufarbeitete, erhielt man das Oxythionaphthen-Derivat.

Wie in diesem Fall der schwefelhaltige Ring wesentlich leichter gebildet wird, als der sauerstoffhaltige, so auch bei anderen Reaktionen; denn beispielsweise wird der Methyläther der Thiosalicylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{S}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , durch Schmelzen mit alkalischen Mitteln glatt in Oxythionaphthen verwandelt<sup>1)</sup>, während das entsprechende Derivat der Salicylsäure unter den gleichen Bedingungen keine Spur von Cumaranon liefert, sondern in Anisol und Kohlendioxyd zerfällt.

Besonders auffallend erscheint die Entstehung des Methyl-oxythionaphthens bei unserem Versuch, wenn man das Verhalten des *o*-Aceto-

*p*-thiokresolmethyläthers,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{S}\cdot\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , damit vergleicht. Diese

Verbindung, die in annähernd quantitativer Ausbeute aus *p*-Thiokresolmethyläther und Acetylchlorid gewonnen wird, läßt sich nämlich, soweit unsere Erfahrungen reichen, nach den bekannten Methoden nicht verseifen, sondern bleibt entweder unangegriffen oder erleidet tiefgehende Zersetzung.

Die Darstellung des freien *o*-Aceto-*p*-thiokresols gelang auch nicht durch Behandlung des *p*-Thiokresols mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, denn während aus 3-Alkoxy-1-thiophenolen nach diesem Ver-

<sup>1)</sup> Höchster Farbwerke, D. R. P. Nr. 200200.

fahren Ketone dieser Thiophenole erhalten werden<sup>1)</sup>, blieb in unserem Falle die Reaktion bei der Bildung des Acetylesters stehen.

Einige vergleichende Versuche mit dem Methyläther des Thiophenols ergaben, daß auch diese einfachere Verbindung nicht in ähnlicher Weise wie ein Phenoläther verseift werden kann (vergl. experimentellen Teil); es scheint sich also um einen Unterschied allgemeinerer Art zu handeln.

Nach diesen Erfahrungen ist anzunehmen, daß bei der besprochenen Synthese des Methyl-oxythionaphthens nicht erst Verseifung des primären Äthers, wie bei den Phenolderivaten, und dann Abspaltung von Salzsäure stattfindet, sondern das Oxythionaphthen direkt aus dem Äther durch Austritt von Chlormethyl entsteht. Daß eine ungewöhnliche Neigung zur Bildung derartiger Verbindungen vorhanden ist, geht ja zur Genüge aus der umfangreichen Patentliteratur über dieses Gebiet hervor; erwähnt sei nur, daß *o*-Acetothiophenole in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft zu Farbstoffen der Thioindigo-Reihe oxydiert werden<sup>2)</sup>.

Versuche, das freie *o*-Chloraceto-*p*-thiokresol durch Umlagerung des Esters  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  zu gewinnen, sind bis jetzt erfolglos geblieben, da dieser Ester, ähnlich wie die Äther der Thiophenole, durch Aluminiumchlorid entweder nicht verändert oder aber zerstört wurde. Wir haben übrigens diese Versuche vorläufig abbrechen müssen, da die Verbindung, ebenso wie der chlorfreie Acetylerster des *p*-Thiokresols, sehr unangenehme Hautekzeme hervorruft; eine Eigenschaft, die den Thiophenolen und deren Derivaten vielfach nachgesagt wird, die wir aber bei unseren Arbeiten bisher nur bei diesen beiden Verbindungen empfunden haben.

Zur Gewinnung des Methyl-oxythionaphthens wird man daher bis auf weiteres den Weg über den Methyläther des Thiokresols beibehalten müssen, während für die Darstellung des entsprechenden Cumaranonderivates die von Fries und Finck angegebene Methode, die den Chloracetylerster des Kresols benutzt, den Vorzug verdient.

Andere Unterschiede in dem Verhalten der analogen Sauerstoff- und Schwefelderivate haben bis jetzt die Umwandlung des Methyl-oxythionaphthens in ein Methyl-thioflavonol verhindert. Allerdings lagert die Benzalverbindung III ebenso leicht ein Molekül Brom an wie das Benzal-methylcumaranon, aber das Brom ist in der Substanz IV viel lockerer gebunden als in dem Cumaranonderivat. Bei allen Versuchen, das Bromid durch Behandlung mit Alkali in das

1) Höchstler Farbwerke, D. R. P. Nr. 202632.

2) Höchstler Farbwerke, D. R. P. Nr. 198509.

Thioflavonol überzuführen, wurde aus diesem Grunde im wesentlichen die ursprüngliche Benzalverbindung zurückerhalten; die Menge der daneben entstandenen alkalilöslichen Produkte war bisher stets so gering, daß sie nicht näher untersucht werden konnten.

Zum Vergleich wurde auch die Benzalverbindung des einfachen Oxythionaphthens in der gleichen Richtung untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß deren Bromid noch weit unbeständiger ist, denn dieses spaltet sein Brom bereits völlig ab, wenn man versucht, es aus Lignoïn oder Methylalkohol umzukristallisieren.

Die Versuche zur Darstellung von Thioflavonolen aus den Benzal-oxythionaphthenen sollen fortgesetzt werden.

Erwähnt sei schließlich noch, daß der — auch von P. Friedlaender<sup>1)</sup> dargestellte — 4.4'-Dimethyl-thioindigo dem Stammkörper im allgemeinen sehr ähnelt, seinen Lösungen jedoch fast gänzlich die starke und schöne gelbe Fluoreszenz fehlt, durch die sich die Lösungen des einfachen Farbstoffs auszeichnen.

#### Experimentelles.

*p*-Thiokresol-methyläther. Man löst *p*-Thiokresol unter mäßigem Erwärmen in der erforderlichen Menge 10-prozentiger Natronlauge, fügt zur lauwarmen Flüssigkeit das gleiche Gewicht Dimethylsulfat und schüttelt um. Sobald alles Dimethylsulfat verschwunden ist, hebt man das auf der Flüssigkeit schwimmende Öl ab, trocknet in ätherischer Lösung über Chlorcalcium und destilliert es im Vakuum.

0.2064 g Sbst.: 0.5255 g CO<sub>2</sub>, 0.1356 g H<sub>2</sub>O, 0.3502 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S. Ber. C 69.6, H 7.2, S 23.2.

Gef. » 69.4, » 7.3, » 23.3.

Farbloses Öl. Sdp<sub>747</sub> = 209°; Sdp<sub>31</sub> = 94°. —  $d_4^{16} = 1.0302$ .

$n_D^{16} = 1.56945$ ;  $n_D^{16} = 1.57537$ ;  $n_F^{16} = 1.59165$ ;  $n_G^{16} = 1.60611$ .

	M <sub>x</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>F</sub>	M <sub>G</sub>	M <sub>G</sub> —M <sub>x</sub>
Ber. 43.33 <sup>2)</sup>	43.44	—	—	—	—
Gef. 43.92	44.29	45.31	46.21	2.29	

Der Überschuß der gefundenen Molekularrefraktion über den theoretischen Wert ist ungefähr ebenso groß wie bei manchen Phenol-äthern. Für die Dispersion kann der theoretisch zu erwartende Betrag nicht berechnet werden, da das Dispersionsäquivalent des Schwefels noch nicht bekannt ist.

<sup>1)</sup> Privatmitteilung.

<sup>2)</sup> Für die Berechnung wurde der von Nasini (diese Berichte **15**, 2878 [1882]) bestimmte Wert  $r_x = 7.87$  benutzt.

*4-Methyl-oxythionaphthen (II).* Zu einer Lösung von 10 g Thio-kresolmethyläther und 8.5 g Chloracetylchlorid in 100 g trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man allmählich 12 g Aluminiumchlorid und digeriert das Gemisch 5 Stdn. auf dem Wasserbad, wobei die anfangs dunkelrote Flüssigkeit schließlich grünlichgelb und durchsichtig wird. Man destilliert darauf den Schwefelkohlenstoff ab, zersetzt den Rückstand mit Eis und Salzsäure und treibt das Oxythionaphthen mit Wasserdampf über. Es erstarrt bereits im Kühler zu weißen Kristallen und ist so gut wie rein. Zum Umkrystallisieren eignet sich Ligroin oder Petroläther oder ein Gemisch von beiden. Ausbeute: 5–6 g.

Farblose Nadeln vom Schmp. 102°. In feuchtem Zustand färbt sich die Verbindung erst gelblich, schließlich carminrot; doch ist sie erheblich haltbarer als das einfache Oxythionaphthen, das sich bereits bei der Destillation mit Dampf rot zu färben pflegt. Lösungen des Körpers in Laugen nehmen in der Kälte allmählich, rasch beim Erwärmen eine blaue Farbe an.

Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln, spärlich in heißem Wasser.

0.1451 g Sbst.: 0.3519 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1778 g Sbst.: 0.2563 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>OS. Ber. C 65.9, H 4.9, S 19.5.

Gef. » 66.1, » 5.4, » 19.8.

Da es denkbar war, daß sich das Thionaphthen-Derivat erst bei der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasserdampf gebildet hatte, wurde in einem Versuch, der mit genau der theoretisch erforderlichen Menge Aluminiumchlorid durchgeführt worden war, die Masse nach der Zersetzung durch Eis und Salzsäure sofort mit Äther ausgezogen. Nach dem freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus annähernd reinem Methyl-oxythionaphthen bestand. *o*-Chloraceto-thiokresol oder dessen Methyläther waren, wenn überhaupt vorhanden, jedenfalls nicht in nennenswerter Menge beigemengt.

*4,4'-Dimethyl-thioindigo.* Der Farbstoff scheidet sich in dunkelroten Flocken aus, wenn die Lösung des Methyl-oxythionaphthens in verdünnter Natronlauge mit Ferricyankalium versetzt wird. Zur Reinigung genügt Auskochen mit Alkohol.

Aus Nitrobenzol krystallisiert der Körper in schönen, kupferglänzenden, braunroten, flachen Nadeln und Blättchen. Siedendes Xylol nimmt ihn nur schwer auf. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.1469 g Sbst.: 0.3578 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 66.7, H 3.7.

Gef. » 66.4. » 3.9.

In Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich die Substanz mit blauroter Farbe; die Lösung in dem ersten Mittel fluoresciert äußerst schwach, die in dem zweiten mäßig, während der einfache Thioindigo namentlich in Schwefelkohlenstoff eine leuchtend gelbe Fluorescenz hervorruft.

Die Absorptionsspektren beider Farbstoffe unterscheiden sich dadurch, daß die Lösungen des methylierten Körpers das Grün und Gelb völlig auslöschen, während in den Lösungen der Stammsubstanz ein Teil des Gelbs sichtbar bleibt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Dimethyl-thioindigo mit rein grüner, der Thioindigo mit bläustichig-grüner<sup>1)</sup> Farbe auf; entsprechend sieht man im Absorptionsspektrum der ersten Lösung neben Grün nur sehr wenig Blau, während im Spektrum des Friedlaenderschen Farbstoffes Grün und das ganze Blau zu sehen sind.

*Benzal-methyl-oxythionaphthen.* Äquimolekulare Mengen von Methyl-oxythionaphthen und Benzaldehyd werden in heißem Alkohol gelöst und mit etwas konzentrierter Salzsäure — auf 6 g Substanz etwa 1 ccm Säure — versetzt. Nach ganz kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Kondensationsprodukts, das aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert wird. Lange, gelbe, glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in den heißen Mitteln, sowie in kaltem Chloroform. Schmp. 145.5°.

0.1647 g Sbst.: 0.4584 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>OS. Ber. C 76.2, H 4.8.

Gef. » 75.9, » 5.2.

*Dibromid.* Fügt man zu einer Lösung der Benzalverbindung in kaltem Chloroform die berechnete Menge (1 Mol.-Gew.) Brom, das gleichfalls mit Chloroform verdünnt ist, hinzu und läßt die Lösung verdunsten, so hinterbleibt eine ölige Masse, die entweder allmählich von selbst, oder sofort beim Verreiben mit Methylalkohol erstarrt.

Man kann die Substanz aus heißem Ligroin oder Methylalkohol mehrfach umkrystallisieren, ohne daß sie sich zersetzt. Auch kurzes Lösen in heißem Äthylalkohol verträgt sie; kocht man die Lösung jedoch etwas länger, so tritt bald der Geruch des Acetaldehyds auf, und beim Erkalten scheidet sich die ursprüngliche Benzalverbindung wieder aus. Heißer Eisessig zersetzt das Bromid sehr schnell; auch in kalter essigsaurer Lösung wird allmählich Brom abgespalten.

Derbe, glänzende Prismen, die meist schwach gelblich gefärbt sind. Schmp. 116°. Im allgemeinen ziemlich schwer löslich.

<sup>1)</sup> Friedlaender (Ann. d. Chem. **351**, 412 [1907]) bezeichnet die Farbe als Blau. Die Konzentration der Lösung spielt dabei eine Rolle: in dünnen Lösungen überwiegt der grüne, in stärkeren der blaue Farbton.

0.1331 g Sbst.: 0.1194 g AgBr.

$C_{16}H_{12}OBr_2S$ . Ber. Br 38.8. Gef. Br 38.2.

Daß Alkalien den Körper unter Abspaltung von Brom sehr leicht in die Benzalverbindung vom Schmp.  $145.5^\circ$  zurückverwandeln, wurde bereits gesagt.

*Benzal-oxythionaphthen*. Wurde genau so wie die methylierte Verbindung dargestellt.

Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp.  $131.5^\circ$ . Leichter löslich als das Homologe, namentlich in kaltem Eisessig.

0.1650 g Sbst.: 0.4575 g  $CO_2$ , 0.0687 g  $H_2O$ , 0.1606 g  $BaSO_4$ .

$C_{15}H_{10}OS$ . Ber. C 75.6, H 4.2, S 13.5.

Gef. » 75.6, » 4.7, » 13.4.

*Bromid*. Wurde die Anlagerung von Brom an die Benzalverbindung in Chloroform vorgenommen, so erhielt man nach dem Eindunsten ein rotes Öl, das von selbst oder beim Verreiben mit Methylalkohol zu rotgelben Krystallen erstarrte, die bei weiterem Verreiben mit Eisessig allmählich hellgelb wurden. Der Schmelzpunkt dieser Produkte lag bei  $114-115^\circ$ . Löste man die Substanz in warmem Ligroin oder Methylalkohol auf, so wurde Brom abgespalten, und beim Erkalten krystallisierte die ursprüngliche Benzalverbindung wieder aus.

Sofort rein erhielt man das Bromid, wenn man die Benzalverbindung in kaltem Eisessig — 1 g in etwa 30 ccm — auflöste, die berechnete Menge Brom zusetzte und die Lösung darauf im Vakuum über Kalk eindunsten ließ. Das Bromid schied sich dabei in schön ausgebildeten, glasglänzenden, derben Krystallen aus, die gleichfalls bei  $114-115^\circ$  schmolzen. Man filtrierte die Krystalle zweckmäßig ab, wenn die Flüssigkeit etwa auf die Hälfte eingedunstet war, denn bei stärkerer Konzentration und längerem Stehen begann die Zersetzung des Bromids.

0.2565 g Sbst.: 0.4217 g  $CO_2$ , 0.0658 g  $H_2O$ , 0.1858 g Sbst.: 0.1751 g AgBr.

$C_{15}H_{10}OBr_2S$ . Ber. C 45.2, H 2.5, Br 40.2.

Gef. » 44.9, » 2.9, » 40.1.

Die Versuche über die Einwirkung von Alkalien auf den Körper sind noch nicht abgeschlossen.

*o-Aceto-p-thiokresolmethyläther*. Angewandt wurden auf 15 g *p*-Thiokresolmethyläther in 150 g Schwefelkohlenstoff 12–13 g Acetylchlorid und 20 g Aluminiumchlorid, das in kleinen Portionen zugegeben wurde. Danach erwärmte man das Gemisch noch 4 Stunden auf dem Wasserbade, arbeitete das Reaktionsprodukt in üblicher Weise auf und trieb das entstandene Keton mit Wasserdampf über. Ausbeute: etwa 18 g

0.1774 g Subst.; 0.4310 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O, 0.2248 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OŠ. Ber. C 66.7, H 6.7, S 17.8.

Gef. » 66.2, » 6.4, » 17.4.

In allen organischen Mitteln sehr leicht löslich. Aus Petroläther lange, glänzende, weiße Nadeln. Schmp. 51.5°.

Auf eine siedende Lösung des Körpers in Schwefelkohlenstoff wirkte Aluminiumchlorid nicht ein. Erhitzte man die trockene Substanz mit Aluminiumchlorid zusammen, so begann bei etwa 100° unter Schwärzung der Masse eine Reaktion. Man ließ die Temperatur bis auf 130° steigen, hielt sie längere Zeit auf dieser Höhe und verarbeitete dann das Produkt. Fast alles war verharzt; nur Spuren alkalilöslicher Substanz waren entstanden.

In gleicher Weise verliefen andere Versuche, die unter ähnlichen Bedingungen angestellt wurden.

Als zum Vergleiche *p*-Thiokresol-methyläther mit Aluminiumchlorid erhitzt wurde, trat gleichfalls bei etwa 100° die Reaktion ein. Der reichlich entstehende Schwefelwasserstoff zeigte eine tiefergehende Zersetzung an. In der Tat wurden bei der Aufarbeitung neben unverändertem Äther nur ganz geringe Mengen Thiokresol erhalten.

Ebensowenig ließ sich der Äther durch Jodwasserstoffsäure verseifen, denn nachdem ein Gemisch von 1 g Äther und 4 g konzentrierter Säure 4 Stunden im Rohr auf 160° erhitzt worden war, konnte die Hauptmenge des Äthers unverändert zurückgewonnen werden; *p*-Thiokresol war in nachweisbarer Menge nicht gebildet worden.

Auch die von Stoermer für die Verseifung von Phenoläthern empfohlenen Methoden: Kochen mit einem Gemisch von Eisessig und starker Bromwasserstoffsäure<sup>1)</sup> oder 15-stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 180–200°<sup>2)</sup> waren gegenüber dem widerstandsfähigen geschwefelten Äther so gut wie völlig wirkungslos, denn Thiokresol entstand höchstens in Spuren.

*p*-Thiokresol-chloracetylesther. 10 g Thiokresol und 11 g Chloracetylchlorid wurden erst auf 100°, dann, als die anfangs lebhaft entwickelte Chlorwasserstoff-Entwicklung schwächer geworden war, allmählich höher, bis schließlich auf 140° erhitzt. Die ganze Operation dauerte 4–5 Stunden. Bei der alsdann folgenden Destillation im Vakuum ging die Hauptmenge unter einem Druck von 12 mm konstant bei 153° als farbloses Öl über, das in der Vorlage zu einer schneeweißen Kristallmasse erstarrte.

Spielend leicht löslich in allen organischen Mitteln. Schmp. 38°.

<sup>1)</sup> Stoermer, diese Berichte **41**, 321 [1908].

<sup>2)</sup> Stoermer und Kahlert, diese Berichte **34**, 1812 [1901].



0.2005 g Sbst.: 0.1438 g AgCl.

$C_9H_9OClS$ . Ber. Cl 17.7. Gef. Cl 17.7.

Gegen Aluminiumchlorid verhielt sich dieser Ester ähnlich wie die oben erwähnten Äther: unter milden Bedingungen, z. B. bei der Digestion in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff, wurde er nicht verändert, beim Erhitzen auf höhere Temperatur ohne Lösungsmittel dagegen gänzlich zersetzt. Die Bildung von Methyloxythionaphthen konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, obwohl dieser Körper leicht zu isolieren und durch seine Überführbarkeit in den methylierten Thioindigo noch leichter zu erkennen ist.

*p*-Thiokresol-acetylexer. Zur Darstellung von *o*-Aceto-*p*-thiokresol behandelte man ein Gemisch von Thiokresol, Acetylchlorid, Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff genau nach der Vorschrift des D. R.-P. Nr. 202632. Es wurde nur freies *p*-Thiokresol zurückerhalten.

Bei einem zweiten Versuch wurde nach beendeter Umsetzung das Reaktionsgemisch nicht mit Salzsäure gekocht, sondern nur in der Kälte damit behandelt und dann mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das unter 14 mm Druck bei 121° farblos überging.

Der Körper erwies sich als das Acetat des Thiokresols; in den Kern war keine Acetylgruppe eingetreten.

0.1863 g Sbst.: 0.2592 g  $BaSO_4$ .

$C_9H_{10}OS$ . Ber. S 19.3. Gef. S 19.1.

Wird die Substanz mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluß gekocht, so beginnen alsbald sich weiße Krystalle von *p*-Thiokresol im Kühler anzusetzen, und in verhältnismäßig kurzer Zeit ist die Verseifung vollendet.

Greifswald, Chemisches Institut.

## 78. August Albert: Zur Kenntnis der bicyclischen Quartärbasen.

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1909.)

Im Jahre 1896 haben Gabriel und Stelzner<sup>1)</sup> aus Piperidin und  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther das Phenoxypropyl-piperidin dargestellt und es durch Bromwasserstoffsäure unter Abspaltung von Phenol in das Bromhydrat des *N*- $\gamma$ -Brompropyl-piperidins übergeführt. Aus diesem Salz wurde mit Kali das Brompropyl-piperidin (I) abgeschie-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 2388 [1896]; s. auch S. Gabriel und J. Colman, ebenda **39**, 2875 [1906].