

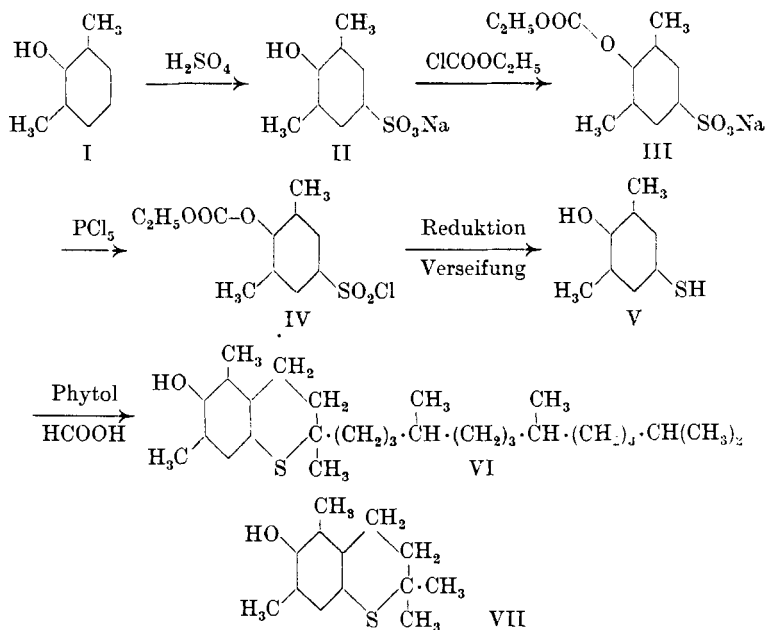
82. Über einige Thiochromanderivate mit Tocopherol-Struktur

von P. Karrer und P. Leiser.

(27. III. 44.)

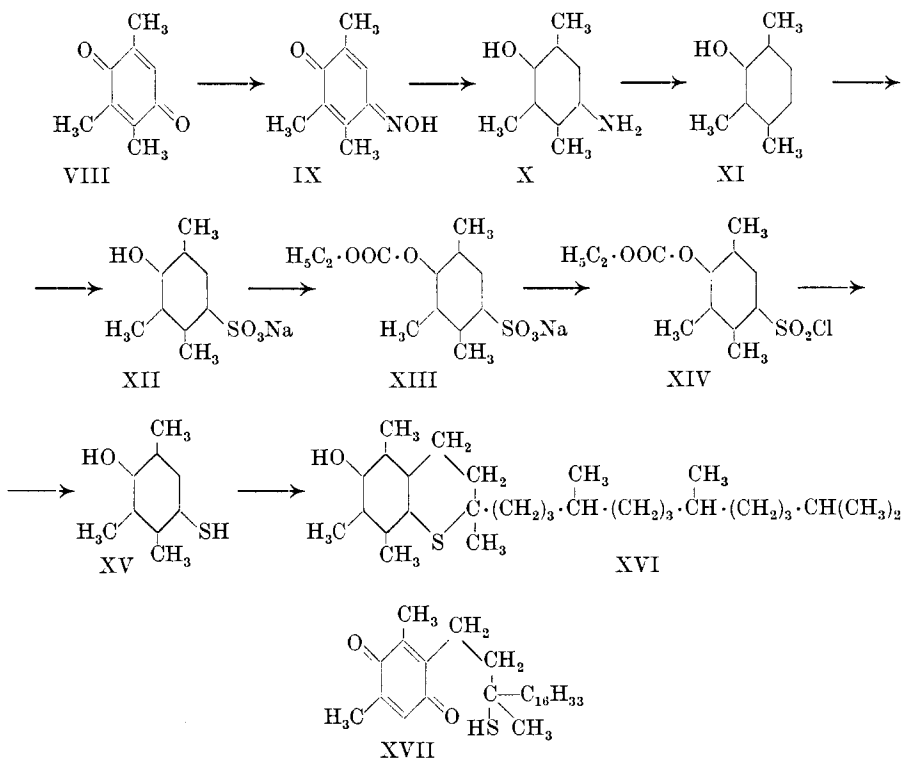
Es schien uns von Interesse zu sein; Thiochromane mit Tocopherol-Struktur, d.h. Tocopherole, deren ringförmig gebundener Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, herzustellen, um sie auf eventuelle Vitamin-E-Wirkung zu prüfen. Zu diesem Zweck mussten Dimethyl- und Trimethyl-4-mercapto-phenole hergestellt werden, die man bisher nicht kannte.

Zum 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V) gelangten wir auf folgendem Weg: 2,6-Dimethyl-phenol (I) wurde durch Sulfurierung in 2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsäure verwandelt, deren Natrium-salz (II) in O-carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (III) übergeführt, aus diesem das Sulfonsäurechlorid (IV) bereitet und letzteres mit Zinkstaub und Salzsäure zum 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V) reduziert. Dieses Dimethyl-mercapto-phenol liess sich, analog wie 2,6-Dimethyl-hydrochinon, mit Phytol und wasserfreier Ameisensäure kondensieren, wobei als Hauptprodukt 5,7-Dimethyl-thiotocol (VI), d.h. 2-[4',8',12'-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochroman, entstand. Die Verbindung wurde als Acetat isoliert und gereinigt.



In entsprechender Weise konnte 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V) mit 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) zum 2,2,5,7-Tetramethyl-thiochroman (VII) kondensiert werden.

Für die Herstellung des 2,3,6-Trimethyl-4-mercaptophenols (XV) musste zunächst 2,3,6-Trimethyl-phenol synthetisiert werden, welches wir auf einem neuen Weg gewannen, welcher zu wesentlich besseren Ausbeuten als das in der Literatur beschriebene Verfahren führt. Aus Trimethyl-chinon (VIII) wurde das Monoxim (IX) dargestellt und dieses zum 2,3,6-Trimethyl-4-aminophenol (X) reduziert. Wenn man letzteres diazotiert und die Diazoniumsalzlösung mit Alkohol und Zinkstaub behandelt, so wird die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt und 2,3,6-Trimethyl-phenol (XI) gebildet. Dieses haben wir über 2,3,6-Trimethyl-phenol-4-sulfonsäure (XII), ihr O-Carbäthoxyderivat (XIII) und das O-Carbäthoxy-2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsäurechlorid (XIV) in das 2,3,6-Trimethyl-4-mercapto-phenol (XV) übergeführt. Daraus liess sich durch Kondensation mit Phytol und Ameisensäure 5,7,8-Trimethyl-thiocol, d. h. 2-[4',8',12'-Trimethyl-tridecyl]-5,7,8-trimethyl-6-oxy-thiochroman (XVI) gewinnen; die Verbindung war allerdings nicht ganz analysenrein.



Die drei hier beschriebenen „Thiotocole“ (VI, VII und XVI) haben wir bisher als viskose Öle erhalten; es ist denkbar, dass es noch gelingen wird, 2,2,5,7-Tetramethyl-thiochroman (VII) zu krystallisieren, während die Verbindungen VI und XVI bei Zimmertemperatur wie die entsprechenden Tocole vermutlich Öle bleiben werden. Die Thiotocole besitzen wie die Tocopherole starkes Reduktionsvermögen und werden wie letztere schon durch Eisen(III)-chlorid, Gold(III)-chlorid und Silbernitrat oxydiert. 5,7-Dimethyl-thiotocol (VI) haben wir mit Eisen(III)-chlorid bei Gegenwart von α -Dipyridyl oxydiert, d. h. nach der Methode, die *Emerie* und *Engel*¹⁾ zur kolorimetrischen Bestimmung der Tocopherole eingeführt haben. 1 Mol α -Tocopherol verbraucht dabei bekanntlich 2 Äquivalente des Oxydationsmittels, wobei sich „Tocopherol-chinon“ bildet. 5,7-Dimethyl-thiotocol (VI) reduzierte dagegen annähernd drei Mol Eisen(III)-chlorid. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, dass das primär gebildete Mercaptan XVII durch FeCl_3 zum Disulfid weiter oxydiert wird.

Bei der Oxydation des Thiotocols VI in der Kälte mit Gold(III)-chlorid fällt kein Gold aus, sondern ein in Äther vollkommen lösliches, braunes Öl, das Gold enthält. Ob es sich um ein Goldsalz handelt oder ob das Gold kolloid darin gelöst ist, bleibt noch unentschieden; die Reaktion scheint nicht einheitlich zu verlaufen, da auch Spuren von Xylochinon (1—2 mg aus 1 g Ausgangsmaterial) dabei auftraten.

Das Acetat des 2-[4',8',12'-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochromans (VI) wurde im pharmakologischen Laboratorium von *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel auf Vitamin-E-Wirkung in Dosen bis 40 mg geprüft. Es erwies sich dabei wirkungslos. Ferner wurde untersucht, ob die Verbindung die antiabortive Wirkung des α -Tocopherol-acetats aufheben, d. h. ob es sich als Antagonist des Vitamins E betätigen kann. Auch das war nicht der Fall; die 10-fache Dosis des Thiotocols VI (als Acetat) vermochte die Vitamin-E-Wirkung von 3 mg α -Tocopherol-acetat nicht herabzusetzen.

Der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* in Basel sprechen wir für die Ausführung der Tierversuche unseren besten Dank aus.

Experimenteller Teil.

2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium²⁾ (II).

21 g 2,6-Dimethyl-phenol, dargestellt durch Diazotieren und Verkochen von 30 g vic.m-Xylidin, werden mit 25 g Schwefelsäuremonohydrat 6 Stunden im Ölbad auf 100—110° (Badtemperatur) erhitzt. Die Masse färbt sich dabei dunkel und wird fest. Nach dem Erkalten setzt man 250 cm³ Wasser hinzu, filtriert ein dunkles, schleimiges Produkt ab und versetzt die wässrige Lösung mit so viel Natronlauge und Barytwasser, dass sie neutral reagiert und alle SO_4^{--} als BaSO_4 gefällt sind. Das ausgefallene Barium-

¹⁾ R. 57, 1351 (1938).

²⁾ Bei der Herstellung der Verbindungen II bis V lehnten wir uns an Vorschriften von *Lincke* und *Ebel*, B. 47, 1100 (1914), für die Herstellung von 4-Mercapto-phenol an.

sulfat wird abzentrifugiert, die klare Lösung im Vakuum auf 40–50 cm³ eingengt und bei 0° zur Krystallisation hingestellt. Man erhält 26 g nadelförmig krystallisiertes Natriumsalz der 2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsäure, das ohne weitere Reinigung für die Weiterverarbeitung benützt werden kann¹⁾.

O-Carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (III).

26 g des Natriumsalzes der 2,6-Dimethyl-phenol-4-sulfonsäure werden in 75 cm³ Wasser, das 4,6 g NaOH enthält, gelöst, 14 g Chlorameisensäure-äthylester nach und nach zugegeben und die Flüssigkeit ständig geschüttelt. Beim Kühlen erfolgt teilweise Krystallisation. Nach Zugabe der ganzen Menge Chlorameisensäure-äthylester schüttelt man noch eine Stunde weiter, wobei der im Gefäß herrschende Überdruck öfteres Öffnen desselben nötig macht. Nach mehrstündigem Aufbewahren der Reaktionsmischung bei 0° werden die Krystalle abgesaugt; die Mutterlauge liefert nach dem Einengen eine zweite Krystallisation des O-carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsauren Natriums. Ausbeute 22 g. Analyse eines 2 mal aus wässerigem Alkohol umkrystallisierten Präparates:

$C_{11}H_{13}O_6SNa$, H_2O	Ber. C 42,02	H 4,80%
(314,1)	Gef. „ 41,80	„ 4,77%

O-Carbäthoxy-2,6-dimethyl-phenol-4-sulfonsäurechlorid (IV).

22 g der vorbeschriebenen Verbindung werden mit 30 g Phosphorpentachlorid verrieben. Während der heftig verlaufenden Reaktion verflüssigt sich die Masse. Man erwärmt sie unter Feuchtigkeitsausschluss 1 Stunde auf dem Wasserbad, lässt erkalten und zersetzt bei stärkster Aussenkühlung mit 100 g Eis. Der ausgeschiedene Krystallbrei des Sulfonsäurechlorids wird abgenutscht, mit eiskaltem Wasser gewaschen und scharf getrocknet. 20,5 g Rohprodukt (93% Ausbeute). Beim Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin-Mischung (1:2) erhält man lange, farblose Nadeln vom Smp. 127° (16 g).

$C_{11}H_{13}O_5ClS$	Ber. C 45,11	H 4,47	Cl 12,13%
(292,6)	Gef. „ 45,11	„ 4,43	„ 12,20%

2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol (V).

Zur Reduktion gelangten 20 g des vorbeschriebenen Sulfonsäurechlorids IV. In ein Gemisch von 160 cm³ Alkohol und 20 g Zinkstaub trug man zunächst 2,0 g des Chlorids ein und gab hierauf 2–3 cm³ konz. Salzsäure hinzu, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Unter Kühlen und ständigem Rühren wurde dann der Rest des Sulfonsäurechlorids in kleinen Portionen eingetragen. (Temperatur stets unter 30°.) Ohne Rücksicht auf die eintretende Erwärmung wurden hierauf 67 cm³ konz. Salzsäure einfließen gelassen und das Reaktionsgemisch 10 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Schliesslich haben wir noch 12 g Zink und ein Gemisch von 50 cm³ Salzsäure und 80 cm³ Alkohol zugefügt, weitere 10–15 Minuten gekocht, die Lösung filtriert, die Hauptmenge des Alkohols unter Stickstoff im Vakuum eingedampft, etwas Wasser zugefügt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde eingedampft und der Rückstand nach Zugabe von 50 cm³ 2-n. Natronlauge 20 Minuten im Stickstoffstrom gekocht. Nach dem Abkühlen säuerte man mit Salzsäure an, wobei das 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol in festem Zustand ausfiel. Dieses haben wir im Hochvakuum im Schwertkolben destilliert. Bei 100–110° Ölbadtemperatur gingen 6,5–7,5 g der farblosen Verbindung über. Sie bildet nadelförmige Krystalle und schmilzt bei 86°.

$C_8H_{10}OS$	Ber. C 62,29	H 6,54	S 20,77	Mol.-Gew. 154,1
(154,1)	Gef. „ 62,00	„ 6,57	„ 21,24	„ 161
				(in Campher)

¹⁾ Diese Sulfonsäure und ihre Salze sind bisher nicht beschrieben, dagegen findet sich eine Angabe über ihre hydrolytische Spaltung in Z. analyt. Ch. **75**, 290 (1928).

2-[4',8',12'-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochroman (VI).

1,5 g 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenol wurden mit 3,1 g Phytol und 25 cm³ wasserfreier Ameisensäure 5 Stunden unter Einleiten von trockenem Kohlendioxyd und Ausschluss von Feuchtigkeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 150 cm³ Wasser und zog mit Äther aus. Der Ätherextrakt wurde zuerst mit Wasser, hierauf 4mal mit je 25 cm³ 2-n. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Den Rückstand kochte man 30 Minuten mit 5-proz. methanolischer Natronlauge, verdünnte mit Wasser, extrahierte mit Äther, verdampfte das Lösungsmittel und nahm den Rückstand in Petroläther auf. Diese Lösung wurde in einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. (Waschflüssigkeit 500 cm³ Petroläther.) Das Thiochromanderivat VI haftet in der oberen, ca. 20 cm langen Schicht der Adsorptionssäule, die hellbräunliche Farbe besitzt. Man eluierte mit Äther-Methanol-Mischung (9:1), verdampfte das Elutionsmittel und erhielt 2,6 g rohes 2-[4',8',12'-Trimethyl-tridecyl]-5,7-dimethyl-6-oxy-thiochroman.

Zur Reinigung haben wir die Substanz in Pyridin (9 cm³) mit Essigsäure-anhydrid (1 g) acetyliert (1 Stunde bei 60°). Nach der üblichen Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Acetat des 5,7-Dimethyl-thiotocols im Kugelrohr unter 0,001 mm Druck destilliert; nach einem Vorlauf (0,2 g) ging die Hauptfraktion (1,9 g) als viskoses Öl zwischen 190—205° über.

C ₃₀ H ₅₀ O ₂ S	Ber. C 75,88	H 10,62	S 6,75%
(447,4)	Gef. „ 76,17	„ 10,63	„ 6,65%

2,2,5,7-Tetramethyl-6-oxy-thiochroman (VII).

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden 3-Methyl-buten-(2)-ols-(1) benützten wir die Reduktion des 3-Methyl-croton-aldehyds nach der Methode von *Meerwein-Ponndorf*, die für diesen Fall noch nicht beschrieben ist. 25 g 3-Methyl-croton-aldehyd wurden in 200 cm³ Isopropylalkohol mit 45 g Aluminiumisopropylat 3 Stunden im Ölbad (110°) erwärmt, wobei gleichzeitig über einen 50 cm hohen Fraktionieraufsatz das gebildete Aceton abdestillierte. Man zersetzte die Reaktionsmasse mit 100 cm³ 6-n. Schwefelsäure und 100 cm³ Eiswasser, trennte die entstandenen zwei Schichten im Scheidetrichter, ätherte die untere, wässrige Schicht aus und vereinigte den Ätherextrakt mit der oberen Schicht. In diese wurde festes Kaliumcarbonat eingetragen, worauf sich eine gesättigte Kaliumcarbonat-Lösung ausschied. Nachdem diese abgesehen war, trugen wir weiteres K₂CO₃ ein bis das Salz trocken blieb. Nun wurde die Flüssigkeit unter allmählicher Verminderung des Druckes bis auf 15 mm und Verwendung einer Fraktionierkolonne destilliert, und zwar bis die Badtemperatur 130° erreichte. Das Destillat haben wir nochmals mit K₂CO₃ getrocknet und hierauf unter Atmosphärendruck fraktioniert. 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) destillierte zwischen 139—142°. Ausbeute 9,5 g nach der ersten, 6,9 g nach der zweiten Rektifikation.

Zur Kondensation des 2,6-Dimethyl-4-mercapto-phenols (V) mit 3-Methyl-buten-(2)-ol-(1) wurden 5 g der ersteren Substanz mit 3,7 g des Alkohols und 50 cm³ wasserfreier Ameisensäure 2 Stunden in trockenem CO₂-Strom zum Sieden erhitzt. Man zersetzte mit Wasser, zog mit Äther aus, wusch die Ätherlösung mehrmals mit 2-n. Natronlauge, hierauf mit Wasser, verdampfte das Lösungsmittel, kochte den Rückstand im Stickstoffstrom 1 Stunde mit 50 cm³ 6-proz. methanolischer Kalilauge, verdünnte mit Wasser und extrahierte mit Äther. Diese Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit Wasser und nach dem Trocknen eingedampft und der Rückstand aus einem Kugelrohr im Vakuum fraktioniert. Nach zweimaliger Fraktionierung erhielten wir 1,5 g unter 0,002 mm bei 120—125° übergehendes viskoses Öl, dessen Analyse mit der Zusammensetzung des 2,2,5,7-Tetramethyl-6-oxy-thiochromans übereinstimmte.

C ₁₃ H ₁₈ OS	Ber. C 70,14	H 8,17	S 14,40%
(222,15)	Gef. „ 69,97	„ 8,16	„ 14,27%

Trimethyl-p-benzochinon-monoxim (IX).

Zur Lösung von 7 g Trimethyl-p-benzochinon in 20 cm³ heissem Alkohol wird eine solche von 3,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 10 cm³ heissem Wasser und 0,5 cm³ Salzsäure gegeben. 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmen, abkühlen. Nach einigen Stunden ist das Oxim auskrystallisiert; durch Wasserzusatz kann eine zweite Krystallisation erhalten werden. Ausbeute 6,5 g. Smp. 182°.

2, 3, 6-Trimethyl-4-amino-phenol (X).

Zur Lösung von 10 g des vorbeschriebenen Oxims in 50 cm³ heissem Alkohol gibt man unter Erhitzen auf dem Wasserbad eine Lösung von 20 g Na₂S₂O₄ in 80 cm³ Wasser. Hierauf werden im Verlauf von 10 Minuten noch 15 g festes Na₂S₂O₄ eingetragen. Gleichzeitig fügt man ca. 50 cm³ Alkohol und ca. 250 cm³ Wasser hinzu, wodurch das Ausfallen eines Niederschlages verhindert wird. Nach 10–20 Minuten ist die Lösung farblos geworden; man lässt abkühlen und destilliert ca. 100 cm³ ab. Dabei scheiden sich ca. 2 g farblose Krystallblättchen ab, die nach den Farbreaktionen ein Leukoindophenol zu sein scheinen. Nach der Filtration wird die Lösung durch Eintragen von Natriumbicarbonat lakmus-alkalisch gemacht, worauf sich das 2,3,6-Trimethyl-4-amino-phenol in farblosen Krystallen abscheidet. Man nutsch ab, trocknet im Vakuum auf Ton und bewahrt dieses Rohprodukt (7 g) in evakuierten Ampullen auf.

2, 3, 6-Trimethyl-phenol (XI).

Zur Lösung von 14 g 2,3,6-Trimethyl-4-amino-phenol in 100 cm³ Alkohol und 18 cm³ konz. Salzsäure gibt man unter Eiskühlung nach und nach 16 cm³ Amylnitrit. Die tiefrote Lösung erwärmt man auf dem Wasserbad unter Rühren und allmählicher Zugabe von 10 g Zinkstaub. Schliesslich kocht man die Reaktionsmischung 10–15 Minuten unter gleichzeitigem Zusatz von 5 g Zink. Die gelbbraune Lösung wird abgekühlt, filtriert, im Vakuum auf 30 cm³ eingengt, mit etwas Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt hinterlässt nach dem Vertreiben des Lösungsmittels einen Rückstand, den man im Schwertkolben destilliert. Das 2,3,6-Trimethyl-phenol ging unter 14 mm aus einem Ölbad von 120–130° bei ca. 100° über. Smp. 59–62°. Ausbeute bis 50% der Theorie.

2, 3, 6-Trimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (XII).

19 g 2,3,6-Trimethyl-phenol werden mit 23 g Schwefelsäuremonohydrat 5 Stunden auf 100–110° Ölbadtemperatur erhitzt. Hierauf arbeitet man die dunkle Masse gut mit Wasser durch, filtriert von ca. 8 g schwarzem, unlöslichem Rückstand ab und trägt in das Filtrat bis zur Fällung aller SO₄'' fein gepulvertes Bariumhydroxyd ein; ein Überschuss ist zu vermeiden. Das BaSO₄ wird abfiltriert oder abcentrifugiert, das Filtrat mit Natronlauge genau neutralisiert und stark eingengt. Dabei krystallisieren 14 g des Natriumsalzes der 2,3,6-Trimethyl-4-sulfonsäure aus.

O-Carbäthoxy-2, 3, 6-trimethyl-phenol-4-sulfonsaures Natrium (XIII).

Zur Lösung von 13,7 g 2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsauren Natriums in 40 cm³ Wasser, das 2,3 g NaOH gelöst enthält, gab man unter ständigem Schütteln und Aussenkühlung 6,2 g Chlorkohlensäure-ester in kleinen Portionen. Nach zweistündigem Schütteln (Überdruck öfters ablassen) bleibt die Flüssigkeit über Nacht stehen, wobei das O-Carbäthoxyderivat auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach dem Einengen im Vakuum eine weitere Menge. Ausbeute 14 g. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert enthält die Substanz 1 Mol Krystallwasser.

C ₁₂ H ₁₅ O ₆ SNa · H ₂ O	Ber. C 43,88	H 5,21%
(328,1)	Gef. „ 43,83	„ 5,27%

O-Carbäthoxy-2, 3, 6-trimethyl-phenol-4-sulfonsäurechlorid (XIV).

14 g scharf getrocknetes und gepulvertes Natriumsalz der O-Carbäthoxy-2,3,6-trimethyl-phenol-4-sulfonsäure werden mit 20 g Phosphorpentachlorid unter Kühlen verrieben. Unter heftiger Reaktion tritt Verflüssigung ein. Man erwärmt mit aufgesetztem Calciumchloridrohr 1 Stunde auf dem Wasserbad, kühlt und zersetzt mit Eis. Dabei scheidet sich eine viskose, schleimige Masse aus. Diese wird mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und auf 20 cm³ eingeeengt. Nach Zusatz desselben Volumens Petroläther beginnt die Krystallisation des Sulfonsäurechlorids. Nach mehrstündigem Aufbewahren in der Kälte erhält man ca. 9 g, die man aus Benzol-Petroläther-Mischung umkrystallisiert. Smp. 81°.

$C_{12}H_{15}O_3SCl$	Ber. C 46,96	H 4,93	Cl 11,57	S 10,44%
(306,6)	Gef. „ 47,37	„ 4,64	„ 11,80	„ 10,63%

2, 3, 6-Trimethyl-4-mercapto-phenol (XV).

Zu einem Gemisch von 2 g Zinkstaub und 16 cm³ Alkohol gibt man zunächst 0,2 g des Sulfonsäurechlorids XIV und 0,3 cm³ konz. Salzsäure und trägt dann unter Rühren weitere 1,8 g des Sulfonsäurechlorids ein, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen soll. Hierauf wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad erwärmt und nach und nach mit weiteren 8 cm³ Salzsäure versetzt. Ist die Wasserstoffentwicklung abgeflaut, setzt man erneut 1,5 g Zinkstaub und 4 cm³ konz. Salzsäure hinzu. Der dabei ausfallende Niederschlag wird durch Zusatz von 8 cm³ Alkohol wieder in Lösung gebracht. Nachdem man weitere 10—15 Minuten erwärmt hat, lässt man die Flüssigkeit erkalten, verdünnt mit Wasser und zieht mit Äther aus. Nach dem Auswaschen der Ätherschicht mit Natriumbicarbonatlösung wird das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgedampft und der Rückstand mit 20 cm³ 2-n. Natronlauge unter ständigem Einleiten von reinem Stickstoff 1 Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Ansäuern der gut gekühlten Lösung mit Salzsäure fällt ein krystalliner Niederschlag des Trimethyl-mercapto-phenols aus. Die Verbindung wird nach dem Trocknen durch Hochvakuum-Sublimation (Luftbadtemperatur 90—95°) gereinigt. Ausbeute bis 0,7 g, manchmal etwas weniger. Die Verbindung bildet weiche, verfilzte Nadeln, die bei 87° schmelzen. Gibt ein gelbes Bleisalz.

$C_9H_{12}OS$	Ber. C 64,24	H 7,19	S 19,04%
(168,1)	Gef. „ 64,28	„ 7,32	„ 18,75%

2-[4', 8', 12'-Trimethyl-tridecyl]-5, 7, 8-trimethyl-6-oxy-thiochroman (XVI).

Die Herstellung dieser Verbindung geschah in analoger Weise wie die oben beschriebene Synthese des 2-[4', 8', 12'-Trimethyl-tridecyl]-5, 7-dimethyl-6-oxy-thiochromans (VI). Auch hier erfolgte die Isolierung und Reinigung über das Acetat, das unter 0,001 mm Druck im Luftbad von 215—225° überdestillierte. In der Destillationskugel blieb ein beträchtlicher, nicht destillierbarer Rückstand.

Infolge der relativ kleinen, zur Verfügung stehenden Menge (1,2 g) konnten wir das Acetat des 2-[4', 8', 12'-Trimethyl-tridecyl]-5, 7, 8-trimethyl-6-oxy-thiochromans nicht ganz analysenrein erhalten:

$C_{31}H_{52}O_2S$	Ber. C 76,17	H 10,72%
(488,4)	Gef. „ 76,96	„ 10,92%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.