

Tris- $[\beta$ -(*p*-nitro-phenylcarboxy)-äthyl]-amin (V): Diese Verbindung erhält man aus 3 Mol *p*-Nitro-benzoylchlorid mit 1 Mol Triäthanolamin i.Ggw. von  $3\frac{1}{2}$  Mol Pyridin. Man wäscht mit Wasser aus, saugt ab und krystallisiert aus Methanol um. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 125–126°; leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton und Methanol.

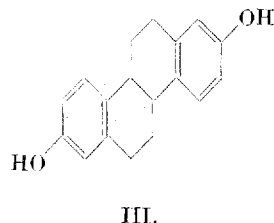
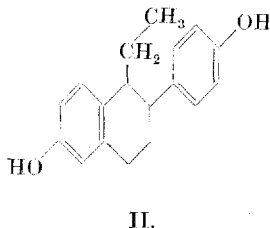
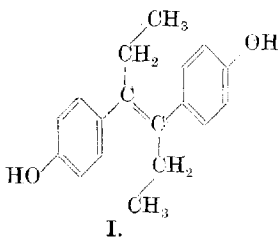
$C_{27}H_{24}O_{12}N_4$  (596.2) Ber. C 54.36 H 4.06 N 9.40 Gef. C 54.06 H 4.12 N 9.38.

### 39. Emil Buchta, Hans Galster und Sofie Dauner: Versuche zur Synthese von Steroiden, VI. Mittel.\*) \*\*): Die oestrogene Wirkung einiger in 1-,2-,6- bzw. 1-,6-Stellung substituierter 3,4-Dihydro-naphthalin-Derivate.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 23. November 1948.)

Als Beitrag zur Frage des Zusammenhanges zwischen oestrogener Wirkung und chemischer Struktur wird über die Synthese von Derivaten des 3,4-Dihydro-naphthalins, die in 1-, 2- und 6-Stellung bzw. in 1- und 6-Stellung geeignete Substituenten tragen, berichtet. Es werden 1-Äthyl-2-cyclopentyl-, 1-Äthyl-2-[2'-methyl-cyclopentyl]- und 6-Oxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalin, sowie 6-Oxy-1-β-phenäthyl- und 6-Oxy-1-β-[3-oxy-phenyl]-äthyl-3,4-dihydro-naphthalin dargestellt, von denen das 6-Oxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalin oestrogen wirksam ist.

Die brunsterzeugende Wirkung der Follikelhormone hielt man lange Zeit für streng spezifisch und führte sie, wenn man von Isomeriemöglichkeiten absieht, auf das gleichzeitige Vorhandensein einer phenolischen Oxygruppe, einer angulären Methylgruppe und einer Keto- bzw. sekundären Alkoholgruppe im Fünfring zurück. Diese Ansicht mußte man jedoch aufgeben, als durch Arbeiten englischer Forscher bekannt wurde, daß zahlreiche andere Verbindungen, die in ihrer Konstitution nicht die geringste Ähnlichkeit mit den natürlichen Keimdrüsenhormonen haben und die den verschiedensten Klassen angehören, die Fähigkeit besitzen, den Oestrus auszulösen, wenn auch erst in viel höheren Dosen als die Naturstoffe<sup>1)</sup>.



E. C. Dodds und Mitarbeiter<sup>2)</sup> fanden in der *trans*-Form des 4,4'-Dioxy- $\alpha,\beta$ -diäthylstilbens (I) (Diäthylstilboestrol) einen künstlichen Brunststoff, der in seiner physiologischen Wirkung dem Oestradiol gleichwertig und dem Oestron etwa um das Dreifache überlegen ist.

\*) V. Mittel.: B. 82, 126 [1949].

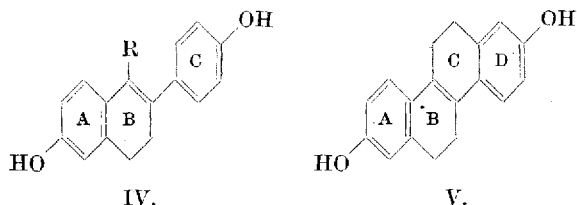
\*\*\*) Das 1-Äthyl-2-cyclopentyl- und das 1-Äthyl-2-[2'-methyl-cyclopentyl]-3,4-dihydro-naphthalin sind u. a. in der Doktorarbeit von Sofie Dauner, experimentell abgeschlossen Ende Januar 1947, beschrieben; das 6-Methoxy-1-β-phenäthyl-3,4-dihydro-naphthalin wurde u. a. von Wilhelm Haagner in seiner Diplomarbeit, experimentell abgeschlossen Mitte Dezember 1946, beschrieben. Die restlichen Verbindungen dieser Mitteilung sind u. a. Inhalt der Doktorarbeit von Hans Galster, experimentell abgeschlossen Ende Juli 1948.

<sup>1)</sup> Siehe z.B. F. v. Wessely, Angew. Chem. 53, 197 [1940].

<sup>2)</sup> Nature London 141, 247 [1938] (C. 1939 I, 1387).

Die von den englischen Forschern<sup>3)</sup> synthetisierten Verbindungen II und III, in welchen die beiden phenolischen Oxygruppen einem tri- bzw. tetracyclischen System angehören, entsprachen trotz ihrer engeren strukturellen Verwandtschaft mit dem Oestradiol nicht den auf sie gesetzten Erwartungen; die beiden Verbindungen waren nur etwa  $\frac{1}{1000}$  so wirksam wie Diäthylstilboestrol.

Eine wichtige Feststellung über die Beziehung zwischen oestrogener Wirkung und chemischer Struktur brachten von W. Salzer<sup>4)</sup> dargestellte Verbindungen, die den tri- und tetracyclischen Dioxyverbindungen II und III analog sind, nur mit dem Unterschied, daß sie im Ring B eine „stilbenoide“ Doppelbindung aufweisen (IV und V) und daß weiterhin bei IV  $R = C_2H_5$  durch  $R = CH_3$  ersetzt ist.



Diese beiden Verbindungen besitzen im Allen-Doisy-Test die gleiche oestrogene Wirksamkeit wie die natürlichen Keimdrüsenhormone. Als wichtiges Ergebnis seiner Untersuchungen stellt W. Salzer die Regel auf, daß die hohe oestrogene Wirksamkeit dieser Dioxyverbindungen an das Vorhandensein der „stilbenoiden“ Doppelbindung zwischen den beiden aromatischen Ringen gebunden ist. Wird die Doppelbindung durch Wasserstoff abgesättigt, dann geht die Wirksamkeit auf etwa den tausendsten Teil zurück, was mit dem Befund der englischen Forscher hinsichtlich der Wirkung von II und III in bester Übereinstimmung steht.

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen oestrogener Wirkung und chemischer Konstitution haben wir Verbindungen dargestellt, die sich von den von Salzer dargestellten Verbindungen IV dadurch unterscheiden, daß der Ring C ein carbocyclischer Fünfring ist. Unsere Verbindungen stehen somit den natürlichen Oestrogenen strukturell noch näher, weisen dafür aber die Stilbengruppierung nur noch zum Teil auf.

Als erstes Ergebnis unserer Untersuchungen beschreiben wir die Synthese der den Verbindungen VI und VII zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe, des 1-Äthyl-2-cyclopentyl- (VIII) und 1-Äthyl-2-[2'-methyl-cyclopentyl]-3,4-dihydro-naphthalins (IX) und der Verbindung VI selbst, des 6-Oxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalins. Die Synthese geht aus vom 2-Cyclopentyl- bzw. 2-[2'-Methyl-cyclopentyl]-tetralon-(1)<sup>5)</sup> und 6-Methoxy-2-cyclopentyl-tetralon-(1)<sup>6)</sup>, die leicht mit Äthylmagnesiumjodid unter Bildung der tertiären Alkohole reagieren. Diese spalten beim Destillieren teilweise Wasser ab; wir haben deshalb die Rohprodukte sofort der Dehydratisierung, durch Kochen mit Diphosphorpentoxyd in Benzol, unterworfen.

Die Verbindung IX ( $C_{18}H_{24}$ ) hat die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen wie die natürlichen Oestrogene. Die Entmethylierung von X haben wir mit Methylmagnesiumjodid<sup>7)</sup> vorgenommen.

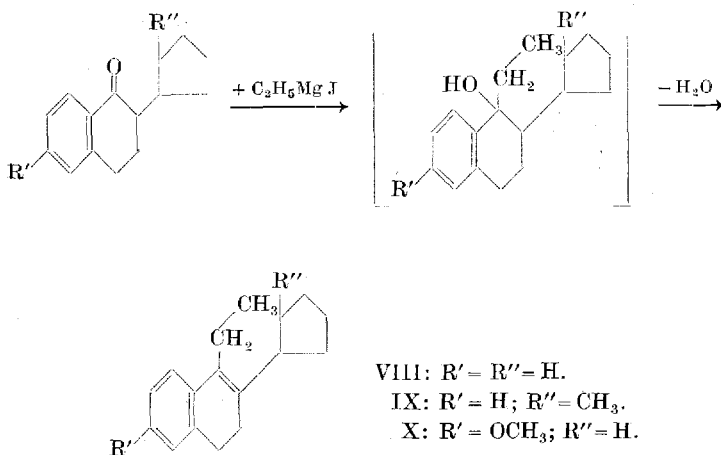
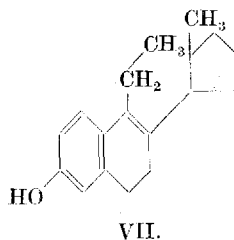
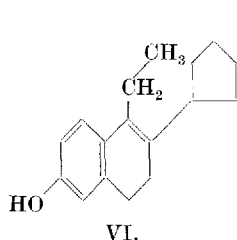
<sup>3)</sup> Proceed. Roy. Soc. London, Ser. B. **127**, 140 [1939] (C. **1939** II, 646); Nature London **141**, 247 [1938] (C. **1939** I, 1387).

<sup>4)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **274**, 39 [1942].

<sup>5)</sup> I. Mittel. B. **81**, 247 [1948]. <sup>6)</sup> B. **82**, 126 [1949].

<sup>7)</sup> E. Späth, Monatsh. Chem. **35**, 319 [1914].

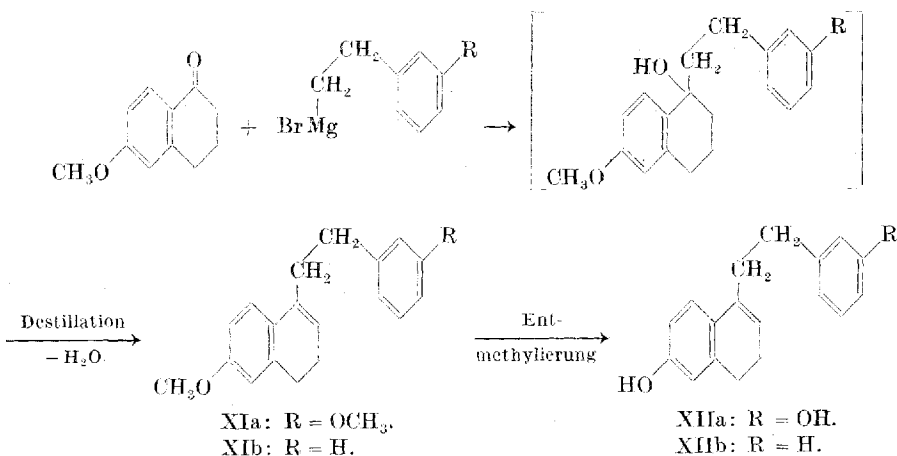
Das 6-Oxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalin (VI) ist im Oestrus-Test an der infantilen Ratte in einer Grenzdosis von 80—100  $\gamma$  bei 50% der Tiere wirksam.



Weiterhin synthetisierten wir Derivate des 3,4-Dihydro-naphthalins, die in 6-Stellung eine Oxygruppe tragen, in 2-Stellung nicht substituiert sind, dafür aber in 1-Stellung durch den  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-äthyl- bzw.  $\beta$ -Phenäthyl-Rest substituiert sind. Wir gingen dabei von folgender Überlegung aus: Wenn zur Erzielung einer hohen oestrogenen Wirkung — neben der Anwesenheit zweier phenolischer Oxygruppen — vor allem die „stilbenoide“ Doppelbindung verantwortlich zu machen ist, dann erscheint es von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die Wirksamkeit sich wesentlich ändern wird, wenn der dritte Ring mit dem partiell hydrierten Naphthalinring nicht in 2-Stellung arylverkettet ist, wie bei den Salzerschen tricyclischen Verbindungen, sondern in Form eines  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-äthyl-Restes in 1-Stellung am 6-Oxy-3,4-dihydro-naphthalin eingreift, d. h., wenn das 6-Oxy-1-[ $\beta$ -(3-oxy-phenyl)-äthyl]-3,4-dihydro-naphthalin (XIIa) vorliegt.

Diese Verbindung entsteht aus 6-Methoxy-tetralon-(1) durch Umsetzung mit  $\beta$ -[3-Methoxy-phenyl]-äthylmagnesiumbromid über den tertiären Alkohol, der beim Destillieren i. Vak. 1 Mol. Wasser abspaltet und in XIa übergeht,

das mit Pyridinhydrochlorid<sup>8)</sup> zu XIIa entmethyliert wird. Das  $\beta$ -Phenäthylmagnesiumbromid liefert analog die Monoxy-Verbindung XIIb.



Das 6-Oxy-1- $\beta$ -phenäthyl-3,4-dihydro-naphthalin (XIIb) ist in Dosen von 1 mg völlig unwirksam, während das 6-Oxy-1-[ $\beta$ -(3-oxy-phenyl)-äthyl]-3,4-dihydro-naphthalin (XIIa) bei 1–2 mg eine Spur oestrogene Wirkung zeigt.

Über das 6-Oxy-1- $\beta$ -cyclopentyl-äthyl-3,4-dihydro-naphthalin, das mit VI isomer ist, soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Die Präparate wurden im physiologischen Laboratorium des Werkes Elberfeld der Farbenfabriken Bayer ausgetestet. Hrn. Dr. F. Mietzsch sprechen wir für seine Vermittlung auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aus.

Der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim/Rhein, danken wir für die Überlassung von Präparaten.

### Beschreibung der Versuche.

1-Äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalin (VIII): Zu einer Grignard-Lösung aus 1.2 g Magnesiumspänen und 7.5 g frisch dest. Äthyljodid in 50 ccm Äther gibt man schnell tropfenweise 8 g 2-Cyclopentyl-tetralon-(1) in 20 ccm Äther. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man noch  $\frac{1}{3}$  Sde. zum Sieden, zersetzt die erkalte Reaktionsmasse mit Eis und Salzsäure und nimmt in Äther auf. Dann schüttelt man mit etwas Schwefliger Säure, anschließend mit Natriumcarbonat-Lösung und schließlich mit Wasser, trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Das Rohprodukt wird in 80 ccm trockenem Benzol aufgenommen und mit Phosphorperoxyd 1 Sde. unter Rückfluß erhitzt. Die kalte Benzollösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. destilliert. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>3</sub> 143–145.5°; Ausb. 5 g (60% d.Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}$  (226.3) Ber. C 90.23 H 9.77 Gef. C 89.09, 89.17 H 9.83, 9.53.

Der um etwa 1% zu tief gefundene C-Wert dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Substanz auch im Sauerstoffstrom nur sehr langsam verbrennt.

1-Äthyl-2-[2'-methyl-cyclopentyl]-3,4-dihydro-naphthalin (IX): Die Darstellung wird analog der der vorstehend beschriebenen Verbindung VIII durchgeführt unter Anwendung der gleichen Gewichts- und Flüssigkeitsmengen. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>2</sub> 139–141°; Ausb. 4 g (50% d.Th.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$  (240.4) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 89.64, 90.25 H 9.50, 10.63.

6-Methoxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3,4-dihydro-naphthalin (X): Zu einer Grignard-Lösung aus 13 g ( $\frac{1}{12}$  Mol) frisch dest. Äthyljodid in 100 ccm Äther und 2 g ( $\frac{1}{12}$  Mol) Magnesiumspänen läßt man die Lösung von 11 g ( $\frac{1}{24}$  Mol) 6-Methoxy-2-

<sup>8)</sup> V. Prey, B. 74, 1219 [1941].

cyclopentyl-tetralon-(1) in 50 cem Äther fließen. Die Lösung ist nach der Zugabe klar. Nun wird 1 Stde. gekocht, abgekühlt und mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Die wäbr. Schicht wird mit Äther durchgeschüttelt, die beiden Ätherlösungen werden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand wird in 100 cem trockenem Benzol aufgenommen und mit 10 g Phosphorperoxyd 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüss. Phosphorperoxyd unter Außenkühlung des Kolbens mit Eis zersetzt. Die Benzolschicht wird mit Wasser und verd. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet, das Benzol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Sdp.<sub>0,8</sub> 169–172°; Ausb. 8.5 g (79% d.Th.). Farbloses Öl, das nach einigem Stehen zu krystallisieren beginnt; aus Methanol Schmp. 78–79°.

$C_{18}H_{24}O$  (256.4) Ber. C 84.32 H 9.44 Gef. C 84.23, 84.04 H 9.37, 9.34.

6-Oxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-naphthalin (VI): Zu einer Grignard-Lösung aus 1 g ( $1/25$  Mol) Magnesiumspänen und 6 g ( $1/25$  Mol) Methyljodid in 100 cem Äther gibt man 5.2 g ( $1/30$  Mol) 6-Methoxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-naphthalin (X). Unter leichtem Aufsieden des Äthers geht die Methoxyverbindung in Lösung. Nun wird der Äther soweit wie möglich abdestilliert, die letzten Reste im Ölbad bei 110–115°. Man setzt ein Steigrohr mit Chlorcalciumrohr auf und steigert die Temperatur. Bei 120° entwickeln sich weiße Nebel, die Temperatur wird langsam auf 170–180° gesteigert und in dieser Höhe  $1/2$  Stde. gehalten. Das Aufschäumen im Kolben läßt gegen Ende der Reaktion nach, der Kolbeninhalt wird immer zähflüssiger und erstarrt zuletzt zu einer farblosen, glasigen Masse. Man läßt erkalten, zersetzt vorsichtig mit Eis und verd. Salzsäure, wobei das rohe 6-Oxy-1-äthyl-2-cyclopentyl-3.4-dihydro-naphthalin ausfällt. Die groben Anteile werden fein zerrieben, dann wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet; Rohausb. 4.6 g (96% d.Th.). Das Rohprodukt wird zuerst aus 70-proz. Methanol, dann aus Petroläther umkrystallisiert; farblose, glänzende Krystalle vom Schmp. 129°, die sich in verd. warmer Kalilauge lösen.

$C_{17}H_{22}O$  (242.3) Ber. C 84.25 H 9.15 Gef. C 84.30 H 9.21.

6-Methoxy-1- $\beta$ -phenäthyl-3.4-dihydro-naphthalin (XIb). Zu der Grignard-Lösung aus 18.5 g ( $1/10$  Mol)  $\beta$ -Phenäthylbromid in 60 cem Äther und 2.4 g ( $1/10$  Mol) Magnesiumspänen wird bei Zimmertemperatur unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise eine Lösung von 17.6 g ( $1/10$  Mol) 6-Methoxy-tetralon-(1) in 400 cem Äther gegeben, sodann  $1/2$  Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt, die wäbr. Schicht mit Äther ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der braunrote, ölige Äther-Rückstand wird i.Vak. destilliert; Sdp.<sub>0</sub> 224–226°. Gelbliches schweres Öl, das nach einigem Stehen zu farblosen Krystallen erstarrt. Ausb. 9.5 g (33.6% d.Th.); aus Petroläther Schmp. 54–55°.

$C_{19}H_{20}O$  (264.3) Ber. C 86.32 H 7.63 Gef. C 86.14 H 7.59.

6-Oxy-1- $\beta$ -phenäthyl-3.4-dihydro-naphthalin (XIIb): Zu der Grignard-Lösung aus 1.6 g Magnesiumspänen und 9.5 g Methyljodid in 75 cem Äther läßt man die Lösung von 17.6 g 6-Methoxy-1- $\beta$ -phenäthyl-3.4-dihydro-naphthalin in 50 cem Äther zufließen. Sodann wird der Äther abdestilliert, zuletzt im Ölbad bei 110°. Nach Aufsetzen eines Steigrohrs mit Chlorcalciumrohr wird die Temperatur gesteigert. Bei etwa 120° treten weiße Nebel und Schaumbildung auf. Nach  $1/2$ -stündigem Erhitzen auf 165 bis 175° hört die Nebelbildung auf. Die festgewordene Masse wird nach dem Erkalten mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt und in Äther aufgenommen, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther-Rückstand i.Vak. destilliert. Farbloses, zähflüssiges Öl vom Sdp.<sub>0,8</sub> 197–198°, das beim Stehen gelbstichige Farbe annimmt; Ausb. 13.2 g (80% d.Th.).

$C_{18}H_{18}O$  (250.3) Ber. C 86.36 H 7.26 Gef. C 86.01, 86.29, 86.05 H 7.62, 7.70, 7.54.

Löslich in warmer Kalilauge; beim Erkalten fällt das Kaliumsalz in glänzenden Blättchen aus. Die Verbindung ist hygroskopisch; dadurch werden auch die etwas zu hohen H-Werte erklärt.

6-Methoxy-1-[ $\beta$ -(3-methoxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin (XIa): Zur Grignard-Lösung aus 21.5 g ( $1/10$  Mol)  $\beta$ -[3-Methoxy-phenyl]-äthylbromid in 100 cem Äther und 2.4 g ( $1/10$  Mol) Magnesiumspänen werden unter Rühren 17.6 g ( $1/10$  Mol) 6-Methoxy-tetralon-(1) in 250 cem Äther in raschem Fluß gegeben; es tritt nur schwache Erwärmung des Äthers ein. Es wird 3 Stdn. bei Raumtemperatur weiter gerührt, danach mit Eis und verd. Salzsäure versetzt, die wäbr. Schicht ausgeäthert und die vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand wird i.Vak.

fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 6-Methoxy-tetralon-(I) erhält man die Verbindung als gelbes, zähes Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 214–216°, das beim Erkalten und Reiben erstarrt; Ausb. 13.5 g (46% d.Th.). Aus Petroläther farblose, perlmutterglänzende Krystalle vom Schmp. 51–52°.

$C_{20}H_{22}O_2$  (294.4) Ber. C 81.59 H 7.53 Gef. C 81.39, 81.55 H 7.51, 7.50.

6-Oxy-1-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin(XIIa): In einem 100 ccm-Schliffkolben, versehen mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr, werden 5.9 g 6-Methoxy-1-[β-(3-methoxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin und 7 g Pyridin-hydrochlorid 5–6 Stdn. im Ölbad auf 200–220° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit der 5fachen Menge Wasser versetzt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und die wäbr. Schicht einmal ausgeäthert; die äther. Auszüge werden vereinigt. Aus diesen wird das freie Phenol mit 10-proz. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd unter Außenkühlung mit Eis fällt das Phenol als halb feste Masse wieder aus. Man nimmt in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und kocht den Äther-Rückstand mit Benzol i. Ggw. von Tierkohle 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Filtrieren krystallisiert aus der Lösung nach längerem Stehen das 6-Oxy-1-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-3.4-dihydro-naphthalin aus. Man krystallisiert entweder aus Benzol oder Methanol um. Schmp. 185–186°; Ausb. 2.2 g (41% d.Th.).

$C_{18}H_{18}O_2$  (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 82.02, 81.76, 80.46 H 6.89, 6.91, 7.08.

#### 40. Horst Böhme und Erich Schneider: Notiz über Thioketone; Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von H. Brintzinger und H.-W. Ziegler\*).

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.]  
(Eingegangen am 8. Dezember 1948.)

Das von H. Brintzinger und H.-W. Ziegler (B. 81, 380 [1948]) erhaltene Einwirkungsprodukt  $C_6H_{10}S_3$  von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Monochloraceton ist identisch mit der auf die gleiche Weise schon von H. Böhme, H. Pfeiffer und E. Schneider (B. 75, 900 [1942]) dargestellten und durch Konstitutionsbeweis als 2.6-Dimethyl-[2.6-endo-sulfido]-dithian-(1.4) erkannten Verbindung.

Durch Umsetzung von Monochloraceton in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff erhielten wir<sup>1)</sup> vor einiger Zeit eine Verbindung der Bruttoformel  $C_6H_{10}S_3$ , die wir als gelbes Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 116–118° beschrieben, das zu farblosen Krystallen vom Schmp. 50–51° (aus Alkohol) erstarrte. Eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung gewannen H. Brintzinger und H.-W. Ziegler\*) nun kürzlich gleichfalls durch Einwirkung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf Monochloraceton in Form eines gelben Öles vom Sdp.<sub>23</sub> 100–102°.

Es ist wahrscheinlich, daß beide Stoffe identisch sind. Für das von uns dargestellte und durch Umkrystallisieren gereinigte Produkt konnten wir zeigen, daß es die Konstitution eines 2.6-Dimethyl-[2.6-endo-sulfido]-dithians-(1.4) haben dürfte (I) und nicht die des Bis-thioacetyl-sulfids (II), wie Brintzinger und Ziegler für ihr Produkt ohne Durchführung eines Konstitutionsbeweises annahmen. Abgesehen davon, daß wir für Thioketone charakteristische Reaktionen nicht erhalten konnten – es gelang weder ein Oxim, Phenyl-

\*) B. 81, 380 [1948].

<sup>1)</sup> H. Böhme, H. Pfeiffer u. E. Schneider, B. 75, 900 [1942].