

129. Horst Böhme und Paul Heller: Über α - und β -Sulfonyl-sulfonium-Salze

[Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn]

(Eingegangen am 15. April 1953)

α -Sulfonyl-sulfonium-Salze lassen sich durch Oxydation von Alkylmercaptomethyl-sulfonium-Salzen mit Peressigsäure gewinnen; sie sind als Reineckate oder Methansulfonate beständig, zerfallen als Chloride hingegen in wäßriger Lösung unter Bildung von α -Mercaptosulfonen.

β -Sulfonyl-sulfonium-Salze entstehen durch Anlagerung von Alkylhalogeniden an β -Sulfonyl-sulfide; sie sind in wäßriger Lösung beständig und zerfallen bei Gegenwart von Alkali wie die analogen γ -Keto-sulfonium-Salze in Dialkyl-sulfide und Alkyl- bzw. Aryl-vinyl-sulfone.

Wir haben kürzlich über den Zerfall von β - und γ -Keto-sulfonium-Salzen in wäßriger Lösung berichtet¹⁾. Da nun die Sulfonylgruppe in ihrer Wirkung auf benachbarte Atome häufig der Carbonylgruppe entspricht, haben wir α - und β -Sulfonyl-sulfonium-Salze hergestellt und ihr Verhalten in wäßriger Lösung untersucht.

Der einfachste Weg zur Darstellung von α -Sulfonyl-sulfonium-Salzen ist die Oxydation von Alkylmercaptomethyl-sulfonium-Salzen, die durch Umsetzung von α -halogenierten Thioäthern mit Dialkyl-sulfiden oder durch Anlagerung von Alkylhalogeniden an Formaldehyd-dialkyl-mercaptale darstellbar sind²⁾. Oxydiert man z. B. Dimethyl-methylmercaptomethyl-sulfoniumchlorid (I) mit einem Gemisch von Eisessig und Wasserstoffperoxyd, so erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels einen sirupartigen Rückstand, der neben Dimethylsulfon das methansulfonsaure Salz des Dimethyl-methylsulfonylmethyl-sulfonium-hydroxyds (II, X = OH) enthält. Das Alkylmercaptomethyl-sulfonium-Salz wird in dem zur Oxydation benutzten Eisessig-Wasserstoffperoxyd-Gemisch z. Tl. in Dimethylsulfid (III) und α -halogenierten Thioäther (IV) zersetzt, wie dies früher für wäßrige Lösungen bereits gezeigt wurde²⁾. Chlormethyl-methyl-sulfid (IV) unterliegt der Hydrolyse³⁾, und das hierbei gebildete Methylmercaptan wird zu Methansulfonsäure oxydiert⁴⁾, welche beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als starke, wenig flüchtige Säure sowohl Essigsäure als auch Halogenwasserstoff verdrängt. Aus diesem Gemisch läßt sich Dimethylsulfon mit Benzol extrahieren und in wäßriger Lösung das Sulfonyl-sulfonium-Salz II als Reineckat fällen.

Zersetzt man das Reineckat in acetonischer Lösung mit 1 *n* Salzsäure, so erhält man nach Ausschütteln der Reineckesäure mit Äther eine salzsaure Lösung von Dimethyl-methylsulfonylmethyl-sulfonium-chlorid (II, X = Cl), das

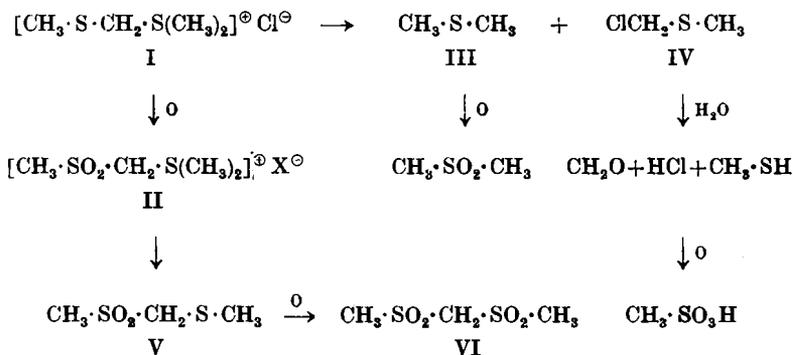
¹⁾ H. Böhme u. P. Heller, Chem. Ber. **86**, 443 [1953].

²⁾ H. Böhme, R. Frank u. W. Krause, Chem. Ber. **82**, 433 [1949].

³⁾ H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **568**, 54 [1949].

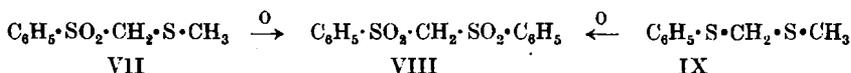
⁴⁾ Durch einen Modellversuch ließ sich zeigen, daß bei der Oxydation von Chlormethyl-methyl-sulfid mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd 64% d. Th. Methansulfonsäure zu isolieren sind.

selbst allerdings nicht beständig zu sein scheint. Dunstet man im Vak.-Exsiccator über Natriumhydroxyd und Silicagel ein, so erhält man einen öligen Rückstand, aus welchem durch Abspaltung von Methylchlorid entstandenes Methyl-methylsulfonylmethyl-sulfid (V) als kristalline Substanz vom



Schmp. 51–52° zu isolieren ist. Es geht bei der Oxydation in das bekannte Methylen-bis-methylsulfon (VI) über⁵⁾.

Auch in der aromatischen Reihe gelang es nicht, beständige α -Sulfonyl-sulfonium-Salze zu gewinnen. Wir versuchten dies durch Anlagerung von Methylbromid an Methylphenyl-sulfonylmethyl-sulfid (VII). Diese Verbindung ist von D. T. Gibson⁶⁾ bereits durch Hydrolyse von 1-Phenylsulfon-1-methylmercapto-aceton dargestellt worden. Wir konnten sie auch durch Umsetzung von Benzolsulfinsäure mit Methyl-chlormethyl-sulfid (IV) gewinnen und den Konstitutionsbeweis des nicht analysenrein erhaltenen Reaktionsproduktes durch Oxydation zu Methylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan (VIII) erbringen, das andererseits durch Oxydation von aus Thiophenol und Methyl-chlormethyl-sulfid gewonnenem Methylmercapto-phenylmercapto-methan (IX) dargestellt wurde.



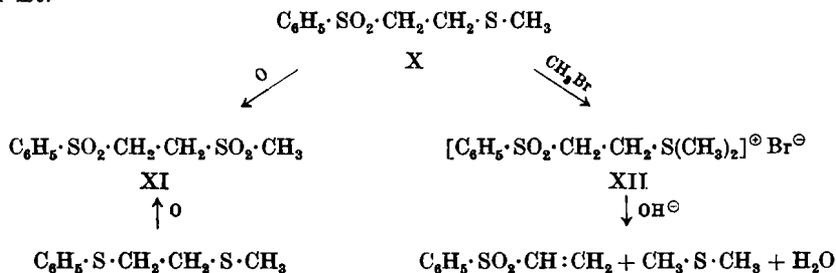
Im Gegensatz zu den α -Sulfonyl-sulfonium-Salzen ließen sich die β -Verbindungen (XII) ohne Schwierigkeiten isolieren. Die Gewinnung dieser Stoffe erfolgte durch Anlagerung von Alkylhalogenid an β -Sulfonyl-sulfide (X), die wir durch Umsetzung von β -halogenierten Sulfonen mit Alkali-mercaptiden oder auch durch Anlagerung von Mercaptanen an Vinyl-sulfone⁷⁾ darstellen

⁵⁾ H. J. Backer, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **65**, 53 [1946], hat das isomere Bis-methylsulfoxy-methan durch Oxydation des Mercaptals mit Permanganat dargestellt und findet den gleichen Schmp. 51–52°. Dasselbe Disulfoxyd wurde in der Zwischenzeit auch von S. Hünig u. O. Boes, Diplomarbeit O. Boes, Marburg 1951, durch Oxydation des Mercaptals mit Wasserstoffperoxyd in Aceton gewonnen und als außerordentlich hygroskopische Substanz vom Schmp. 54–56° (i. zugeschmolz. Rohr) beschrieben.

⁶⁾ *J. chem. Soc. [London]* **1932**, 1819.

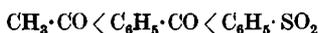
⁷⁾ A. H. Ford-Moore, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1754, 2433 hat kürzlich ähnliche Umsetzungen mit Vinylsulfonen beschrieben.

konnten, und deren Konstitution durch Oxydation zum Disulfon XI bewiesen ist.



Dimethyl-β-phenylsulfonyläthyl-sulfonium-bromid (XII) ist eine auch in wäßriger Lösung recht beständige Verbindung. Bei Gegenwart von Alkali zerfällt sie ähnlich wie die früher¹⁾ beschriebenen analogen Carbonyl-Verbindungen, wobei unter Abspaltung von Wasser Phenyl-vinyl-sulfon und Dimethyl-sulfid gebildet werden.

Vergleicht man die Eigenschaften der β-Sulfonyl-sulfonium-Salze mit denen der analogen γ-Keto-Verbindungen¹⁾, so erkennt man, daß die Beständigkeit in der Reihenfolge der Substituenten



zunimmt, also mit steigender acidifizierender Wirkung des Restes. Man kann hieraus gewisse Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen, der später im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen diskutiert werden soll.

Beschreibung der Versuche

Dimethyl-methylmercaptomethyl-sulfonium-chlorid (I): 15 g Dimethylsulfid (III)²⁾ und 19 g Methyl-chlormethyl-sulfid (IV)³⁾ wurden in einer Ampulle eingeschlossen. Der Ansatz teilte sich bald in zwei Schichten, von denen die untere nach 6 Tagen durchkristallisiert war. Die außerordentlich hygroskopischen Kristalle wurden unter Äther auf einer Nutsche abgedrückt, ätherfeucht in den Exsiccator gebracht und i. Vak. getrocknet. Schmp. 60–61° (Zers.); Ausb. 28 g (90% d.Th.).

Dimethyl-methylsulfonylmethyl-sulfonium-reineckat (II, X = C₆H₅N₆S₄Cr): 7.6 g Dimethyl-methylmercaptomethyl-sulfonium-chlorid (I) wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 15.3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion blieb das Gemisch 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Durch Verdünnen mit Wasser und Eindunsten auf dem Wasserbad wurde ein Rückstand erhalten, der anschließend noch bis 40° i. Wasserstrahlvak. von flüchtigen Anteilen völlig befreit und sodann mehrfach mit Benzol extrahiert wurde.

Die benzolischen Auszüge wurden destilliert und hierbei 1.9 g Dimethylsulfon erhalten; Sdp.₁₆ 130–134°, Schmp. und Misch-Schmp. 108–109° (aus Benzol).

Der durch Extraktion mit Benzol von Dimethylsulfon befreite Rückstand des Oxydationsgemisches wurde in 150 ccm Wasser gelöst und mit einem Überschuß von essigsaurer, gesättigter Reineckesalz-Lösung gefällt. Nach 1/2stdg. Stehenlassen in Eiswasser wurde abgesaugt und bei 50° getrocknet. Schmp. 117–119° (Zers.); Ausb. 7.3 g (32% d.Th.).

C₈H₁₇O₂N₆S₆Cr (473.6) Ber. C 20.29 H 3.62 N 17.75 Cr 10.98 SCN 49.05
 Gef. C 20.60 H 3.81 N 17.53 Cr 11.37 SCN 48.80

Die Ausbeute an Sulfonyl-sulfonium-Salz läßt sich beträchtlich steigern, wenn man zur Oxydation eine Lösung von Peressigsäure in Eisessig⁸⁾ verwendet. 10.0 g Dimethyl-methylmercaptomethyl-sulfonium-chlorid wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit der zur Lösung eben nötigen Menge eines Gemisches von 9 Tln. unter Feuchtigkeitsausschluß über Diphosphorperoxyd dest. Eisessig und 1 Tl. Essigsäureanhydrid versetzt. Anschließend wurde eine Lösung von 10.0 g Peressigsäure in 70 ccm Eisessig zugetropft und dabei die Temperatur durch Außenkühlung zwischen +10° und +15° gehalten. Das Gemisch blieb nach beendeter Zugabe noch eine Viertelstunde bei Zimmertemperatur stehen und wurde sodann unter Röhren in überschüss. gesätt. Reineckesalz-Lösung in Eiswasser gegossen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und bei 50° getrocknet; Schmp. 117–119° (Zers.), Ausb. 21.0 g (70% d.Th.).

Umsetzung von Methyl-chlormethyl-sulfid (IV) mit Wasserstoffperoxyd-Eisessig: Die Lösung von 11 g Methyl-chlormethyl-sulfid (IV)³⁾ in 21 g Eisessig wurde unter Rückfluß mit 36 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt, wobei heftige Reaktion zu beobachten war. Nach 24 Stdn. wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbad sowie anschließend i. Vak. eingedampft. Es wurden 8.7 g eines farblosen, öligen Rückstandes erhalten, der kein Halogen enthielt, keine nennenswerten Mengen Permanganat verbrauchte und keine Formaldehyd-Reaktion zeigte.

$\text{CH}_3\text{O}_3\text{S}$ (96.1) Ber. C 12.50 H 4.20 Gef. C 10.87 H 5.35

Die Analysenergebnisse deuten auf ein Gemisch von 9 Tln. Methansulfonsäure und 1 Tl. Wasser hin (Ber. C 11.25 H 4.90)⁹⁾. Der Nachweis der Methansulfonsäure wurde durch Überführung in den krist. Phenylester¹⁰⁾ erbracht. 2.8 g des Rückstandes wurden mit Natronlauge neutralisiert, durch Eindampfen i. Vak. das Natriumsalz gewonnen, dieses mit Phosphorpentachlorid chloriert und in ein Gemisch von 2.8 g Phenol, 1.7 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Wasser unter Außenkühlung und Schütteln innerhalb 15 Min. eingetropft. Die abgeschiedenen, farblosen Kristalle wurden aus Alkohol und Wasser umkristallisiert; Schmp. und Misch-Schmp. 58–59°, Ausb. 2.7 g (60% d.Th.).

Zersetzung von Dimethyl-methylsulfonylmethyl-sulfonium-reineckat mit Salzsäure: 4.0 g Reineckat wurden in Aceton gelöst, 1 n HCl im Überschuß zugefügt und mehrfach ausgeäthert. Die farblose, wäbr. Lösung des Sulfonium-Salzes wurde bei 12 Torr auf 5 ccm eingeeengt und sodann im Vak.-Exsiccator über Kieselgel und Natriumhydroxyd getrocknet. Es hinterblieb ein zähes Öl, das nach 3 Wochen durchkristallisiert war. Durch Lösen in Äther und Umkristallisieren aus Isopropanol wurden 0.2 g (17% d.Th.) Methyl-methylsulfonylmethyl-sulfid (V) vom Schmp. 50–51° erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (140.2) Ber. C 25.70 H 5.75 S 45.73 Gef. C 25.89 H 5.74 S 45.59

Durch Oxydation von 0.22 g Substanz mit einer Lösung von 0.29 g Peressigsäure in 3 ccm Eisessig wurden 0.27 g (100% d.Th.) Bis-methylsulfonyl-methan (VI) vom Schmp. und Misch-Schmp. mit Vergleichssubstanz 145–147° (aus Wasser) erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2$ (172.2) Ber. C 20.92 H 4.68 Gef. C 21.10 H 4.83

Methyl-phenylsulfonylmethyl-sulfid (VII): 11 g Benzolsulfinsäure wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 8 g Methyl-chlormethyl-sulfid³⁾ versetzt, wobei bald lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung eintrat, die durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt wurde. Nach eintägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Wasser gewaschen, abgetrennt und 24 Stdn. über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 9 g Rückstand, aus dem auch durch Hochvak.-Destillation kein analysenreines Produkt zu gewinnen war.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ (202.3) Ber. C 47.50 H 4.98 S 31.70 Gef. C 49.61 H 4.21 S 28.80

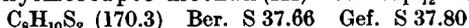
⁸⁾ J. D'Ans u. J. Mattner, *Chemiker-Ztg.* 74, 435 [1950].

⁹⁾ Methansulfonsäure wird auch durch Destillation i. Vak. nicht wasserfrei erhalten. O. C. Billeter, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 38, 2019 [1905].

¹⁰⁾ B. Helferich u. P. Papalambrou, *Liebigs Ann. Chem.* 551, 237 [1942].

Der Nachweis, daß Methyl-phenylsulfonylmethyl-sulfid vorlag, ließ sich durch Oxydation zum Disulfon erbringen. 3 g des nicht destillierten Rückstands wurden in 30 ccm Äther gelöst, auf -15° gekühlt und mit einer ebenso tief gekühlten Lösung von 8.2 g Phthalmonopersäure¹¹⁾ in Äther vermischt. Nach 3tägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde der Äther i. Vak. abgedampft und der feste Rückstand mehrfach mit kaltem Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Extrakte wurden auf dem Wasserbad eingedampft, wobei 2.0 g (58% d.Th.) Methylsulfonyl-phenylsulfonylmethan (VIII) vom Schmp. 146–147^o (aus Isopropanol) erhalten wurden, die im Misch-Schmp. mit einem wie folgt dargestellten Vergleichspräparat keine Erniedrigung zeigten.

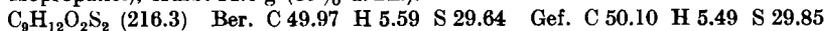
Methylsulfonyl-phenylsulfonyl-methan (VIII): 8.0 g Methyl-chlormethylsulfid³⁾ wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 9.6 g Thiophenol versetzt. Sobald die Substanzen vereinigt waren, war lebhafte Chlorwasserstoff-Entwicklung zu beobachten, die nach 24stdg. Stehenlassen beendet war. Es wurden 6.5 g (46% d.Th.) Methylmercapto-phenylmercapto-methan (IX) vom Sdp.₁₂ 146–150^{o 12)} erhalten.



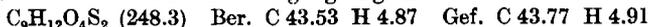
Aus 6.5 g Disulfid IX in 15 ccm Eisessig wurden durch Zugabe von 24 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd 6.3 g (71% d.Th.) Disulfon VIII vom Schmp. 145–146^o (aus Isopropanol) erhalten.



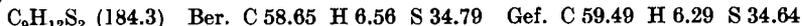
Methyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfid (X): Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung 10 g Methylmercaptan und dann bei 50^o eine Lösung von 15.5 g $[\beta$ -Chlor-äthyl]-phenyl-sulfon in 50 ccm absol. Äthanol zugetropft. Das ausgeschiedene Natriumchlorid wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit 0.5*n* HCl sowie Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieb ein Rückstand, der beim Kühlen erstarrte; Schmp. 35–36^o (aus Isopropanol), Ausb. 14.6 g (89% d.Th.).



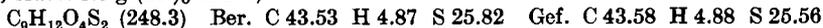
Durch Oxydation von 1.0 g X mit einer Lösung von 1.4 g Peressigsäure in 14 ccm Eisessig wurden 1.0 g (87% d.Th.) Methyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfon (XI) vom Schmp. 168–169^o erhalten, die im Misch-Schmelzpunkt mit einer wie folgt gewonnenen Vergleichssubstanz keine Erniedrigung zeigten.



Methyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfon (XI): Zu einer Lösung von 0.6 g Natrium in absol. Alkohol wurden unter Eis-Kochsalz-Kühlung 1.2 g Methylmercaptan gefügt. Bei 50^o wurde sodann innerhalb von 30 Min. die Lösung von 4.3 g $[\beta$ -Chlor-äthyl]-phenyl-sulfid in 20 ccm Äthanol zugetropft. Die Mischung wurde nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen vom Lösungsmittel i. Vak. befreit, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure sowie Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Sdp.₁₅ 140–142^o, Ausb. 3.0 g Methyl- $[\beta$ -phenylmercapto-äthyl]-sulfid (65% d.Th.).



2.0 g des Sulfids wurden in 6 ccm Eisessig gelöst und 7 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugefügt. Nach 2tägigem Stehenlassen wurde mit Wasser versetzt, das ausgefallene Disulfon XI abfiltriert und aus Isopropanol umkristallisiert; Schmp. 168 bis 169^o, Ausb. 1.5 g (56% d.Th.).



Benzyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfid: Einer Lösung von 0.5 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol wurden 2.5 g Benzylmercaptan zugefügt und das Gemisch bei 50^o tropfenweise mit 4.0 g Phenyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-sulfon in 60 ccm absol. Al-

¹¹⁾ H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 70. 379 [1937].

¹²⁾ D. T. Gibson, der diese Substanz durch Kondensation von Thiophenol, Formaldehyd und Methylmercaptan gewann (J. chem. Soc. [London] 1932, 1819), gibt Sdp.₁₁ 148–152^o an.

kohol versetzt. Nach 1stdg. Stehenlassen bei 50° wurde bei Atmosphärendruck vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und eingedunstet. Es hinterblieben 4.0 g (70% d.Th.) Rückstand; Schmp. 67–68° (aus Isopropanol).

$C_{15}H_{16}O_2S_2$ (292.4) Ber. C 61.61 H 5.52 S 21.93 Gef. C 61.79 H 5.35 S 22.10

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt auch durch Anlagerung von Benzylmercaptan an Phenyl-vinyl-sulfon bei Gegenwart alkalischer Mittel wie Kaliumcarbonat.

Dimethyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfonium-bromid (XII): 9.0 g Methyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfid (X) in 40 ccm Aceton wurden mit 5.0 g Methylbromid 3 Tage im Einschlußrohr stehengelassen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit und mit reinem Aceton gewaschen. Farblose Nadeln, Schmp. (Zers.) 133–134° (aus Isopropanol); Ausb. 7.7 g (60% d.Th.).

$C_{10}H_{15}O_2S_2Br$ (311.3) Ber. C 38.59 H 4.86 S 20.60 Br 25.68

Gef. C 38.13 H 5.18 S 20.78 Br 25.45

Spaltung von Dimethyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfonium-hydroxyd: 0.355 g Dimethyl- $[\beta$ -phenylsulfonyl-äthyl]-sulfonium-bromid XII wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Schütteln mit 0.1*n* NaOH bis zur einige Minuten bestehenden Rotfärbung von Phenolphthalein titriert. Verbr. 11.2 ccm 0.1*n* NaOH (entspr. 90.6 mg Bromwasserstoff); ber. 11.4 ccm 0.1*n* NaOH.

Während der Alkalizugabe schied sich ein Öl ab, das bald durchkristallisierte. Schmp. 67–68° (aus Isopropanol); der Misch-Schmelzpunkt mit Vinyl-phenyl-sulfon gab keine Erniedrigung. Ausb. 82 mg (43% d.Th.).

Die Isolierung der Spaltungsprodukte läßt sich auch durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf 50° und Auffangen von Dimethylsulfid in einer Vorlage mit Eisessig-Wasserstoffperoxyd durchführen. Aus 1.341 g Sulfonium-Salz wurden nach Zugabe von 43.1 ccm 0.1*n* NaOH 0.406 g (100% d.Th.) Dimethylsulfon vom Schmp. und Misch-Schmp. 108–109° (aus Alkohol) erhalten.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde mit Benzol extrahiert. Die wäßr. Phase benötigte 0.8 ccm 0.1*n* HCl zur Neutralisation gegen Phenolphthalein, so daß 42.3 ccm 0.1*n* NaOH (ber. 43.1 ccm 0.1*n* NaOH) verbraucht worden waren; bei der anschließenden Bestimmung nach Volhard wurden 42.0 ccm 0.1*n* AgNO₃ verbraucht (ber. 43.1 ccm 0.1*n* AgNO₃). Die benzolische Lösung wurde nach dem Trocknen über Calciumchlorid i. Vak. eingedunstet und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Schmp. 67–68°; eine Mischung mit Vinyl-phenyl-sulfon gab keine Schmp.-Erniedrigung. Ausb. 0.60 g (83% d.Th.).

130. Hermann Stetter und Karl Heinz Steinacker: Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, IV. Mitteil.*): Darstellung von Orthocarbonsäureestern des *cis*-Phloroglucits

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 20. April 1953)

Durch Umesterung von *cis*-Phloroglucit mit Orthocarbonsäureestern konnten cyclische Orthocarbonsäureester des *cis*-Phloroglucits erhalten werden, denen das Ringsystem des 2.4.10-Trioxa-adamantans zugrunde liegt.

In der II. Mitteilung¹⁾ waren durch Umsetzung von *cis*-Phloroglucit (I) mit Phosphoroxchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorsulfochlorid die entsprechenden Phosphorsäureester erhalten worden, denen Urotropin-Struktur zukommt.

*) III. Mitteil.: H. Stetter u. M. Dohr, Chem. Ber. 86, 589 [1953].

¹⁾ II. Mitteil.: H. Stetter u. K. H. Steinacker, Chem. Ber. 85, 451 [1952].