

HORST BÖHME und OTTOKAR MÜLLER

## Über Bis-acylmercapto-methane und ihre Spaltung mit Chlor

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 24. November 1964)

Aus Bis-acetylmercapto-methan (I) und Chlor entsteht Acetylmercaptomethylsulfenylchlorid (IV) sowie weiter Methylen-di-sulfenylchlorid (VIII), deren Nachweis durch Umsetzung mit Cyclohexen oder Kaliumjodid zu charakteristischen Folgeprodukten gelang. Die Struktur anfallender Nebenprodukte wurde aufgeklärt, ihre Entstehung gedeutet.

Bis-benzoylmercapto-methan ist von H. L. WHEELER und H. F. MERRIAM<sup>1)</sup> erstmals durch Umsetzung von Kaliumthiobenzoat und Methylenjodid dargestellt worden; in der Folgezeit wurden auf verschiedenen Wegen auch Dithioacylale höherer Aldehyde sowie von Ketonen gewonnen<sup>2)</sup>. Das bisher nicht beschriebene Bis-acetylmercapto-methan (I) erhielten wir durch Umsetzung von Methylenbromid oder von Chlormethyl-acetyl-sulfid<sup>3)</sup> (II) mit Kaliumthioacetat. Setzten wir II und Kaliumthiobenzoat um, so gewannen wir als gemischtes Dithioacylal das kristalline Acetylmercapto-benzoylmercapto-methan.

Früher haben wir die Spaltung von Bis-methylmercapto-methan mit Chlor in  $\alpha$ -halogenierten Thioäther und Methyl-sulfenylchlorid beschrieben<sup>4)</sup>, das seiner geringen Beständigkeit wegen als Anlagerungsprodukt an Cyclohexen isoliert wurde. In gleicher Weise ließ sich zeigen, daß bei der Spaltung von Thioessigsäure-S-methylester mit Chlor Acetylchlorid neben Methyl-sulfenylchlorid entsteht<sup>5)</sup>. In Analogie zu diesen Reaktionen verlief auch die exotherme Spaltung von Bis-acetylmercapto-methan (I) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff. Wir erhielten eine orangefarbene, an der Luft rauchende Lösung, zu der nach vorherigem Abkühlen auf  $-20^\circ$  überschüssiges Cyclohexen gegeben wurde. Die anschließende Destillation lieferte [2-Chlor-cyclohexyl]-acetylmercaptomethyl-sulfid (V) als hellgelbes, unter  $10^{-1}$  Torr destillierbares Öl, das beim Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Natriumacetat [2-Acetoxy-cyclohexyl]-acetylmercaptomethyl-sulfid (VI) und mit einer solchen von Natriumsalicylat [2-Hydroxy-cyclohexyl]-acetylmercaptomethyl-sulfid (XI) lieferte.

Wir versuchten, das bei der Spaltung primär gebildete Acetylmercaptomethylsulfenylchlorid (IV) weiter in Form des Disulfids III zu isolieren, und versetzten zu diesem Zweck die nach der Spaltung erhaltene, orangefarbene Tetrachlorkohlenstofflösung unter Rühren mit einer eisgekühlten wäßrigen Lösung von Kaliumjodid. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Zugabe von Thiosulfatlösung entfernt und die Pha-

1) J. Amer. chem. Soc. **24**, 444 [1902].

2) T. L. CAIRNS, G. L. EVANS, A. W. LACHAR und B. C. MCKUSICK, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3982 [1952]; H. BEHRINGER und G. F. GRUNWALD, Liebigs Ann. Chem. **600**, 23 [1956]; L. FIELD und G. B. HOELZEL, J. org. Chemistry **23**, 1575 [1958].

3) H. BÖHME, H. BEZZENBERGER, M. CLEMENT, A. DICK, E. NÜRNBERG und W. SCHLEPHACK, Liebigs Ann. Chem. **623**, 92 [1959].

4) H. BÖHME und H.-J. GRAN, Liebigs Ann. Chem. **577**, 68 [1952].

5) G. VAN HAM, Diplomarb. Univ. Marburg/Lahn 1957.

sen wurden getrennt. Die zunächst hellgelbe Tetrachlorkohlenstofflösung färbte sich beim Stehenlassen über Calciumchlorid allmählich rotbraun, bedingt durch erneut freigesetztes Jod, das durch wiederholtes Ausschütteln mit Thiosulfatlösung zu entfernen war. Wahrscheinlich bildet sich intermediär das Sulfenyljodid, aus dem dann unter Freisetzung von Jod das Disulfid III entsteht<sup>6)</sup>. Letzteres wurde bei der anschließenden Destillation als Öl erhalten, das sich auch durch wiederholte Destillation unter  $10^{-1}$  Torr nicht vollständig reinigen ließ. Stets schieden sich im Kühler farblose Kristalle vom Schmp.  $129^{\circ}$  ab, die sich zum Teil wieder im Destillat lösten; ihre Analysendaten stimmten auf die Formel von 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexan (XIV). Das durch dreimalige Destillation gereinigte Produkt bestand der Analyse nach aus 92% III und 8% XIV. Die Möglichkeit, daß das Destillat aus einem Gemisch von XIV und Bis-acetylmercaptomethyl-sulfid (XXIII) — entstanden durch Abspaltung von Schwefel aus dem Disulfid III — bestand, ließ sich dadurch ausschalten, daß wir das Monosulfid XXIII durch Umsetzung von Bis-chlormethyl-sulfid (XXII) und Kaliumthioacetat darstellten und seinen Siedepunkt etwa  $15^{\circ}$  tiefer als den des aus IV mit Kaliumjodid erhaltenen Gemisches fanden.

Abkömmlinge des 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexans (XIV) sind bereits beschrieben worden, in jüngerer Zeit haben insbesondere A. FREDGA<sup>7)</sup>, F. ASINGER<sup>8)</sup> sowie R. MAYER<sup>9)</sup> und A. SCHÖNBERG<sup>10)</sup> mit ihren Mitarbeitern diese Verbindungsklasse untersucht, deren einfacher Vertreter bisher anscheinend nicht bekannt war. Uns gelang seine Darstellung auch auf einem zweiten Weg. Das aus Methylenrhodanid (XXI) und Natriumpyrosulfid entstehende BUNTE-Salz lieferte durch Erhitzen mit Kaliumjodid in Eisessig nach dem von B. MILLIGAN und J. M. SWAN<sup>11)</sup> beschriebenen Verfahren in sehr geringer Ausbeute eine Substanz, die nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem oben beschriebenen XIV war.

Die Bildung von 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexan (XIV) auf dem zuerst genannten Wege schien verständlich unter der Annahme, daß in erster Phase gebildetes Acetylmercaptomethyl-sulfenylchlorid (IV) einer weiteren Halogenspaltung unterliegt zu Methylen-di-sulfenylchlorid (VIII), das dann bei der Behandlung mit Jodid-Ionen den Heterocyclus bildet. Die Ausbeute daran sollte dann zu verbessern sein, wenn man 2 Moll. Chlor auf 1 Mol. I einwirken läßt. Um in der bei dieser Spaltung erhaltenen, rotgefärbten und an der Luft rauchenden Tetrachlorkohlenstofflösung die Anwesenheit von Methylen-di-sulfenylchlorid (VIII) nachzuweisen, fügten wir wieder bei  $-20^{\circ}$  Cyclohexen hinzu, wobei Farbaufhellung eintrat. Die anschließende Destillation lieferte zwei Fraktionen. Die niedriger siedende erwies sich als Chlormethyl-[2-chlorcyclohexyl]-sulfid (XIX), eine Substanz, die von H. BRINTZINGER und H. SCHMAHL<sup>12)</sup> sowie von K. A. PETROV, G. A. SOKOLSKII und A. A. NEIMYSHEVA<sup>13)</sup> bereits aus Cyclohexen und Chlormethyl-sulfenylchlorid dargestellt worden ist. In unserem Falle

<sup>6)</sup> Vgl. N. KHARASCH, *Organic Sulfur Compounds*, Bd. I, S. 375, Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 1961.

<sup>7)</sup> *Acta chem. scand.* **12**, 891 [1958].

<sup>8)</sup> F. ASINGER, M. THIEL und G. LIPPERT, *Liebigs Ann. Chem.* **627**, 195 [1959].

<sup>9)</sup> J. JENTZSCH, J. FABIAN und R. MAYER, *Chem. Ber.* **95**, 1764 [1962].

<sup>10)</sup> A. SCHÖNBERG, E. FRESE und K.-H. BROSOVSKI, *Chem. Ber.* **95**, 3077 [1962].

<sup>11)</sup> *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 2172.

<sup>12)</sup> *Chem. Ber.* **87**, 314 [1954].

<sup>13)</sup> *Zhur. Obschchei Khim.* **27**, 780 [1957], *C. A.* **51**, 16334 [1957].

konnte sie, da bei der Destillation die Ölbadtemperatur etwa 70° über dem Siedepunkt lag, möglicherweise aus dem erwarteten Methylen-bis-[2-chlor-cyclohexyl-sulfid] (XIII) durch Abspaltung von Cyclohexensulfid entstanden sein. Die höher siedende Fraktion enthielt das oben bereits beschriebene [2-Chlor-cyclohexyl]-acetylmercapto-methyl-sulfid (V), dessen Bildung auf einfache Spaltung des Bis-acetylmercapto-methans (I) zurückzuführen ist. Aus dem Destillationsrückstand gelang schließlich die Isolierung geringer Mengen gelber Nadeln vom Schmp. 98–99°, deren Analysendaten auf die Bruttoformel  $C_7H_{10}S_3$  stimmen. Da möglicherweise das von englischen Autoren<sup>14)</sup> aus Cyclohexan-*cis*-dithiol-(1.2) (XVI) gewonnene Hexahydro-*o*-phenylen-*cis*-trithiocarbonat (XV) vorlag, stellten wir uns Vergleichssubstanz dar und konnten durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum die Identität beider Produkte sichern.

Die Bildung von XV unter den Bedingungen unserer Reaktion schien durch thermische Zersetzung von V möglich, wobei unter Abspaltung von Acetylchlorid Ringschluß zu 4.5-Tetramethylen-1.3-dithiolan (X) eintritt. Letztere Verbindung sollte befähigt sein, mit Schwefel, der als Zersetzungsprodukt sehr wahrscheinlich im Reaktionsgemisch enthalten war, zum Trithiocarbonat XV weiterzureagieren, wie an anderen 1.3-Dithiolanen gezeigt worden ist<sup>15)</sup>. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir in Anlehnung an die allgemeine Vorschrift zur Gewinnung von Dithiolanen<sup>16)</sup> Cyclohexan-*cis*-dithiol-(1.2) (XVI) mit Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff in X übergeführt, ein Öl, dessen Reindarstellung allerdings Schwierigkeit machte. Durch Oxydation mit Peressigsäure gelang aber die Überführung in das kristalline Sulfon IX; ferner ließ sich zeigen, daß beim Erhitzen mit Schwefel tatsächlich das Trithiocarbonat XV entsteht, dessen Identität mit dem von uns isolierten Produkt durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum nachzuweisen war.

Von Interesse war schließlich, ob das durch Einwirkung von 2 Moll. Chlor auf 1 Mol. Bis-acetylmercapto-methan (I) erhaltene Reaktionsgemisch bei der Behandlung mit wäßriger Kaliumjodidlösung 1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexan (XIV) in besserer Ausbeute liefert. Das Gegenteil war der Fall. Es ließ sich weder diese Substanz noch das Disulfid III isolieren, sondern lediglich in mäßiger Ausbeute Trithioformaldehyd (VII). Seine Entstehung war möglicherweise auf eine Zersetzung des primär entstandenen Methylen-di-sulphenylchlorids (VIII) zurückzuführen, wobei gleichzeitig Schwefeldichlorid entstanden sein konnte. Der Nachweis des letzteren war bei dem Ansatz, der anschließend mit wäßriger Kaliumjodidlösung behandelt worden war, nicht möglich, weil Weiterreaktion zu elementarem Schwefel eingetreten sein mußte. Ein mit Cyclohexan behandelter Ansatz sollte dann aber Bis-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid (XII) als Nebenprodukt enthalten, dessen Nachweis tatsächlich gelang; aus dem Reaktionsgemisch wurden die flüchtigen Anteile im Umlaufverdampfer entfernt und der Rückstand mit einem Gemisch von Eisessig und Wasserstoffperoxid oxydiert, wobei Bis-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfon (XVIII)<sup>17)</sup> zu isolieren war.

14) L. BATEMAN, R. W. GLAZEBROOK, C. C. MOORE, M. PORTER, G. W. ROSS und R. W. SAVILLE, J. chem. Soc. [London] 1958, 2838.

15) Z. B.: F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOT, J. chem. Soc. [London] 1953, 292.

16) Vgl. E. E. REID, Organic Chemistry of bivalent Sulfur, Bd. III, S. 58, Chemical Publishing Co., New York 1960.

17) H. L. GOERING, D. I. RELYEA und D. W. LARSEN, J. Amer. chem. Soc. 78, 348 [1956].



Den FARBWERKEN HOECHST AG und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG für die Überlassung von Chemikalien.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Bis-acetylmercapto-methan (I)*

1. Zur Anschlämmung von 34.2 g *Kaliumthioacetat* in absol. Äthanol wurden unter Kühlen und Rühren langsam 26.1 g *Methylenbromid* getropft. Anschließend wurde noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und sodann im Umlaufverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl in Methylenchlorid aufgenommen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Hellgelbes Öl, Sdp.<sub>8</sub> 105–106°,  $n_D^{20}$  1.5330, Ausb. 19.1 g (78 %).

$C_5H_8O_2S_2$  (164.2) Ber. C 36.57 H 4.91 S 39.05 Gef. C 36.68 H 5.09 S 39.32

2. Aus 11.4 g *Kaliumthioacetat* und 12.5 g *Chlormethyl-acetyl-sulfid* (II)<sup>3)</sup> wurden in entsprechender Weise 13.0 g (79 %) *I* erhalten, Sdp.<sub>12</sub> 110–111°,  $n_D^{20}$  1.5324.

$C_5H_8O_2S_2$  (164.2) Ber. S 39.05 Gef. S 38.82

*Acetylmercapto-benzoylmercapto-methan*: Zur Anschlämmung von 17.6 g *Kaliumthiobenzoat* in absol. Äthanol wurden unter Kühlen und Rühren 12.5 g *II*<sup>3)</sup> getropft. Nach 1 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad wurde abgekühlt, ausgeschiedenes Kaliumchlorid abgesaugt und eingengt. Hierbei fielen zunächst rötliche Kristalle von *Bis-benzoylmercapto-methan* aus, die abgetrennt und aus Ligroin umkristallisiert wurden, Schmp. 120°, in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>1)</sup>.

$C_{15}H_{12}O_2S_2$  (288.4) Ber. S 22.24 Gef. S 22.58

Das hinterbleibende Öl ging unter  $10^{-1}$  Torr zwischen 85–115° über und erstarrte beim Abkühlen. *Acetylmercapto-benzoylmercapto-methan*, Schmp. 41° (aus Petroläther).

$C_{10}H_{10}O_2S_2$  (226.3) Ber. C 53.07 H 4.45 S 28.34 Gef. C 52.98 H 4.59 S 28.64

### *Spaltung von Bis-acetylmercapto-methan (I) mit 1 Mol. Chlor*

1. Zu 16.4 g *I* in 20 ccm  $CCl_4$  wurden unter Rühren und Kühlen 7.1 g *Chlor* in 100 ccm  $CCl_4$  so langsam getropft, daß die Temperatur nicht über  $-18^\circ$  stieg. Anschließend wurde zu der orangeroten, an der Luft rauchenden Lösung bei  $-20^\circ$  30 g *Cyclohexen* getropft, die nunmehr hellgelbe Lösung nach 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, bei 11 Torr eingengt und fraktioniert, wobei 8.2 g (34 %) [*2-Chlor-cyclohexyl*]-*acetylmercaptomethyl-sulfid* (V) erhalten wurden, Sdp.<sub>0.1</sub> 118°,  $n_D^{20}$  1.5553.

$C_9H_{15}ClOS_2$  (238.8) Ber. C 45.27 H 6.33 Cl 14.85 S 26.85  
Gef. C 45.16 H 6.41 Cl 14.56 S 27.16

Wurden 1.9 g *V* mit 8.2 g *Natriumacetat* in 25 ccm Wasser 24 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt und nach Zugabe von 1.0 g Natriumhydrogencarbonat mit Äther extrahiert, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert, so ging unter  $10^{-2}$  Torr aus einem 70–75°-Luftbad [*2-Acetoxy-cyclohexyl*]-*acetylmercaptomethyl-sulfid* (VI) über.  $n_D^{21}$  1.5338.

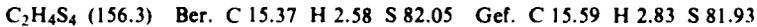
$C_{11}H_{18}O_3S_2$  (262.4) Ber. C 50.35 H 6.92 S 24.44 Gef. C 49.67 H 6.95 S 24.33

Analog entstand aus 0.95 g *V* und 2.5 g *Natriumsalicylat* in der Hauptmenge [*2-Hydroxy-cyclohexyl*]-*acetylmercaptomethyl-sulfid* (XI),  $n_D^{20}$  1.5494, das bei  $10^{-1}$  Torr aus einem Bad von 126–128° destillierte.

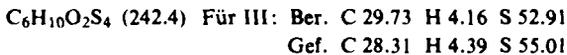
$C_9H_{16}O_2S_2$  (220.4) Ber. C 49.04 H 7.32 S 29.10 Gef. C 49.05 H 7.48 S 28.70

Im Destillationsrückstand vorliegender Salicylsäureester konnte nicht unzersetzt destilliert werden.

2. 16.4 g *I* wurden wie vorstehend gespalten; zu der orangefarbenen Lösung gab man anschließend unter Umschwenken portionsweise eine gekühlte Lösung von 30 g *Kaliumjodid* in 100 ccm Wasser, wobei Jod freigesetzt wurde. Man schüttelte kräftig, trennte von der wäbr. Phase, wusch mehrmals mit Natriumthiosulfatlösung sowie Wasser und trocknete über Calciumchlorid. Bei anschließender wiederholter Destillation schied sich im Kühlrohr und in der Vorlage festes *1.2.4.5-Tetrathia-cyclohexan* (XIV) ab, Schmp. 130–133° (nach Umkristallisieren aus Ligroin und mehrfacher Sublimation).



Die nach dreimaliger Destillation unter 0.15 Torr zwischen 129–130° siedende Fraktion war der Analyse nach durch 8% XIV verunreinigtes *Bis-acetylmercaptomethyl-disulfid* (III).

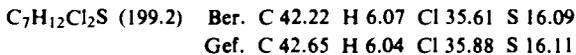


*Spaltung von Bis-acetylmercapto-methan (I) mit 2 Moll. Chlor*

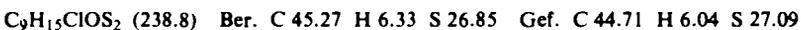
1. 16.4 g *I* wurden wie oben mit 14.2 g *Chlor* in  $\text{CCl}_4$  gespalten. Die rotgefärbte Lösung wurde in der beschriebenen Weise bei  $-20^\circ$  mit 16.4 g *Cyclohexen* versetzt und aufgearbeitet. Bei der Destillation ging eine erste Fraktion unter 0.15 Torr zwischen 78–100° über, es folgte beim  $\text{Sdp}_{0.2}$  116–117° [*2-Chlor-cyclohexyl*]-acetylmercaptomethyl-sulfid (V),  $n_D^{20}$  1.5556.



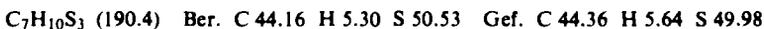
Die erste Fraktion ließ sich über eine Ringspaltkolonne auftrennen in *Chlormethyl*-[*2-chlor-cyclohexyl*]-sulfid (XIX) vom  $\text{Sdp}_{0.2}$  70°,  $n_D^{20}$  1.5411:



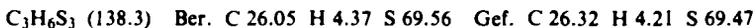
sowie [*2-Chlor-cyclohexyl*]-acetylmercaptomethyl-sulfid (V) vom  $\text{Sdp}_{0.2}$  117–118°,  $n_D^{20}$  1.5554.



Aus dem Rückstand der ersten Destillation gelang es, durch Extraktion mit Methylchlorid, adsorptive Reinigung über Tierkohle und erneute Vakuumdestillation, nach einem Vorlauf von V ein unter  $10^{-2}$  Torr aus einem 120–140°-Luftbad destillierendes Öl in geringer Menge zu isolieren, das beim Reiben erstarrte. Gelbe Kristalle, Schmp. 98–99° (aus Ligroin), die unter  $10^{-2}$  Torr aus einem Luftbad von 90° sublimierten. Im Misch-Schmp. mit dem später beschriebenen *Trithiocarbonat XV* keine Depression.



2. Eine durch Spaltung von 16.4 g *I* mit 14.2 g *Chlor* erhaltene Lösung wurde, wie beschrieben, mit einer wäbr. Lösung von 60 g *Kaliumjodid* umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Destillation an der Ölpumpe schied sich eine farblose, feste Substanz ab, die oberhalb von 120° sublimierte. Schmp. 216° (aus  $\text{CCl}_4$ ), Ausb. 1.2 g (26%), im Misch-Schmp. mit *Trihydroformaldehyd* (VII) keine Depression.



3. Eine durch Spaltung von 16.4 g *I* mit 14.2 g *Chlor* erhaltene Lösung wurde, wie beschrieben, mit *Cyclohexen* versetzt. Der nach dem Einengen am Umlaufverdampfer hinterbleibende Rückstand wurde in 5 gleiche Portionen geteilt, die jeweils in 20 g Eisessig gelöst und mit 20 g

30-proz. *Wasserstoffperoxid* versetzt wurden. Nach 24 Stdn. wurden die ausgeschiedenen Kristalle abgetrennt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (10%) *Bis-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfon* (XVIII), Schmp. 172–173°.

$C_{12}H_{20}Cl_2O_2S$  (299.3) Ber. C 48.15 H 6.73 Cl 23.70 S 10.71  
Gef. C 48.08 H 6.73 Cl 24.02 S 11.02

Durch Umsetzung von *Schwefeldichlorid* mit *Cyclohexen* wurde *Bis-[2-chlor-cyclohexyl]-sulfid* (XII) hergestellt und durch Oxydation mit *Wasserstoffperoxid*/Eisessig in XVIII übergeführt; die Eigenschaften beider Substanzen stimmen überein, im Misch-Schmp. trat keine Depression ein. In der Literatur ist für XVIII Schmp. 150–168° angegeben<sup>17)</sup>.

*Bis-acetylmercaptomethyl-sulfid* (XXIII): Zur Anschlammung von 22.8 g *Kaliumthioacetat* in absol. Äthanol wurden unter Köhlen und Rühren 13.2 g *Bis-chlormethyl-sulfid* (XXII) getropft und anschließend 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen ausgeschiedenes Kaliumchlorid wurde abfiltriert, die Lösung i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Calciumchlorid fraktioniert. Sdp.<sub>0.2</sub> 112–114°.

$C_6H_{10}O_2S_3$  (210.3) Ber. C 34.26 H 4.79 S 45.74 Gef. C 34.12 H 5.11 S 46.01

1.2.4.5-*Tetrathia-cyclohexan* (XIV): 6.5 g *Methylenrhodanid* (XXI) wurden mit 11.4 g Natriumdisulfid in 50 ccm Wasser 15 Min. gekocht, wobei sich Blausäure entwickelte. Anschließend wurde am Umlaufverdampfer eingeeengt und der hinterbleibende Rückstand mit 20 g *Kaliumjodid*, 225 ccm Eisessig und 25 ccm Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit viel Wasser verdünnt, überschüss. Jod mit etwas Ascorbinsäure entfernt, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und eingeeengt. Der Rückstand wurde in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, über eine Säule von Aluminiumoxid („WOELM, neutral“, Akt.-St. I) filtriert, wieder am Umlaufverdampfer eingeeengt und anschließend sublimiert. Das unter 0.02 Torr bei 100 bis 110° im Verlauf von 30 Stdn. abgeschiedene Sublimat wurde bei 80° resublimiert, sodann in wenig Äther aufgenommen und bei tiefer Temperatur wieder abgeschieden sowie anschließend aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 132–133°; die Identität mit der oben beschriebenen Substanz wurde durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum sichergestellt.

*Cyclohexan-cis-dithiol*-(1.2) (XVI): 40.0 g *Cyclohexen* und 5.5 g *Schwefel* wurden im Einschmelzrohr 5 Stdn. auf 140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde filtriert und am Umlaufverdampfer eingeeengt. Den Rückstand löste man in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran, ließ langsam und unter häufigem Umschütteln 4.0 g *Lithiumalanat* in 100 ccm Tetrahydrofuran zutropfen und erhitze anschließend noch 4 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wurde Eis zugegeben, mit 200 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, mit Petroläther extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Petroläther wurde über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Zunächst ging unter 10<sup>-2</sup> Torr bei 94–95° Cyclohexanthiol über, sodann beim Sdp.<sub>0.99</sub> 99–100° 1.5 g XVI, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5550.

$C_6H_{12}S_2$  (148.3) Ber. S 43.24 Gef. S 43.37

Als dritte Fraktion ging beim Sdp.<sub>0.2</sub> 115–116° 2.3.5.6-*Bis-tetramethylen-1.4-dithian* (XVII) über.

$C_{12}H_{20}S_2$  (228.4) Ber. C 63.10 H 8.82 S 28.08 Gef. C 62.88 H 9.16 S 28.14

*Hexahydro-o-phenylen-cis-trithiocarbonat* (2-*Thioxo-cis-hexahydro-1.3-benzodithiol*) (XV): 1.5 g XVI wurden mit 30 g 5-proz. Natronlauge und 15 g *Schwefelkohlenstoff* 1½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Essigester extrahiert, am Umlaufverdampfer eingeeengt und der Rückstand zweimal aus Ligroin umkristallisiert, Schmp. 98–99°, Ausb. 1.8 g (95%), gelbe Nadeln.

$C_7H_{10}S_3$  (190.4) Ber. C 44.16 H 5.30 S 50.53 Gef. C 44.08 H 5.25 S 50.79

*4.5-Tetramethylen-dithiolan-(1.3) (X)*: In das Gemisch von 3.0 g *XVI*, 0.6 g *Polyoxymethylen* und 5 ccm Benzol wurde unter Schütteln Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei Erwärmung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde über eine Säule von Aluminiumoxid („WOELM, neutral“, Akt.-St. I) filtriert und mit Benzol nachgewaschen, das Eluat am Umlaufverdampfer eingengt und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 1.6 g (50%) *X*, farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>12</sub> 122–123°,  $n_D^{20}$  1.5755.

$C_7H_{12}S_2$  (160.3) Ber. C 52.45 H 7.55 S 40.00 Gef. C 53.67 H 7.70 S 36.37

Zur Umwandlung in das *Sulfon IX* wurden 0.48 g *X* in 5 ccm Eisessig portionsweise mit 10 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxid* versetzt. Nach 12 Stdn. wurden die ausgefallenen Kristalle von *IX* abfiltriert, Schmp. 168–169° (aus Äthanol).

$C_7H_{12}O_4S_2$  (224.3) Ber. C 37.48 H 5.39 S 28.59 Gef. C 37.59 H 5.37 S 28.31

Zur Überführung in das *Trithiocarbonat XV* wurden 0.53 g *X* und 0.4 g *Schwefel* im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Methylenchlorid gelöst, über eine Säule von Aluminiumoxid („WOELM, neutral“, Akt.-St. I) filtriert, am Umlaufverdampfer eingengt und nach dem Aufstreichen auf Ton aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 99–100°, nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem oben beschriebenen *XV*, Ausb. 0.15 g (24%).

$C_7H_{10}S_3$  (190.4) Ber. C 44.16 H 5.30 S 50.53 Gef. C 44.32 H 5.54 S 50.21