

Über einige unsymmetrische Disulfide

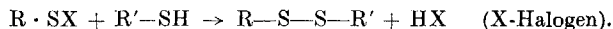
Von F. RUNGE, A. JUMAR und P. HELD¹⁾

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden unsymmetrische, heterocyclisch-aromatische Disulfide durch Reaktion von aromatischen Sulfenylchloriden mit heterocyclischen Mercaptanen, Mercaptiden und Mercaptomagnesiumhalogeniden synthetisiert. Pyridyl-2-, Pyridyl-4-, 6-Methylpyridyl-2- und Thienyl-2-aryldisulfide werden beschrieben. Zur Festlegung der Konstitution von Pyridyl-2-aryldisulfiden werden die Ultrarotspektren von Pyridinthion-(2) und Pyridyl-2-phenyldisulfid miteinander verglichen. An den dargestellten Disulfiden werden Radikaldissoziation und Thermochemie beobachtet.

Unsymmetrische Disulfide lassen sich nur in Sonderfällen analog den für die Gewinnung von symmetrischen Disulfiden üblichen Verfahren herstellen, nämlich durch die Oxydation eines Gemisches zweier Mercaptane²⁾. Gelegentlich erhält man durch Umsatz von Sulfin säuren mit Mercaptanen unsymmetrische Disulfide³⁾. Auch können zwei verschiedene symmetrische Disulfide so miteinander reagieren, daß die intermediär auftretenden Thiyl-Radikale untereinander tauschen⁴⁾. Ferner wurde die Reaktion von Mercaptanen mit Thiosulfonsäureestern⁵⁾ und in einigen Fällen auch mit Thioschwefelsäure (BUNTE-Salzen⁶⁾) verwendet. Alle diese Reaktionen führen meistens zu Gemischen von symmetrischen und unsymmetrischen Disulfiden. Eindeutiger verläuft das Verfahren von LECHER⁷⁾, der Sulfenylhalogenide mit Mercaptanen umsetzt:



1) Diplom-Arbeit, Halle 1958.

2) S. F. BIRCH, T. V. CULLUM u. R. A. DEAN, J. Inst. Petroleum **39**, 206 (1953).

3) R. OTTO u. A. RÖSSING, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 3132 (1886).

4) USP. 2510893/94, Velsicol Corp. (1950).

5) Vgl. z. B. H. GILLMAN, L. E. SMITH u. H. H. PARKER, J. Amer. chem. Soc. **47**, 851 (1925).

6) H. B. FOOTNER u. S. SMILES, J. chem. Soc. [London] **127**, 2887 (1925).

7) H. LECHER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 577 (1920).

Diese bewährte Reaktion⁸⁾ wandten wir zur Herstellung solcher unsymmetrischer Disulfide an, die mindestens einen Heterocyclus enthalten. Und zwar beschäftigten wir uns mit Pyridin und Thiophenderivaten, von denen wir biocide Wirksamkeit erhofften.

Bei den Pyridin-Verbindungen setzten wir grundsätzlich die vornehmlich durch KHARASCH⁹⁾ bekannt gewordenen Arylsulfonylchloride mit Mercaptopyridinen um. Die Darstellung der benötigten Mercaptopyridine geschah dabei auf folgenden Wegen:

2-Mercaptopyridin wurde aus 2-Brompyridin durch Umsatz mit KSH am besten in Glykol bei 170°¹⁰⁾ oder durch Schwefelung von 2-Pyridon mit Hilfe von P₂S₅ bereitet¹¹⁾. 4-Mercaptopyridin erhielten wir am besten nach JERCHEL, FISCHER und THOMAS¹²⁾ aus Pyridyl-pyridiniumchlorid mit H₂S in Pyridin.

Beim Pyridyl-2-mercaptan, das bekanntlich als Pyridinthion-(2) vorliegt, war zu erwarten, daß bei der Umsetzung mit Sulfonylchlorid eine N—S-Bindung geknüpft würde. Das Umsetzungsprodukt konnte jedoch mit Hilfe des UR-Absorptionsspektrums als Disulfid identifiziert werden. Dem Spektrum fehlt die charakteristische C=S-Bande des Pyridin-2-thions bei 8,85 $\mu = 1130 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 1 u. 2). Die schwache Absorption bei 8,95 $\mu = 1115 \text{ cm}^{-1}$ ist sicher nicht als C=S-Bande anzusprechen¹³⁾.

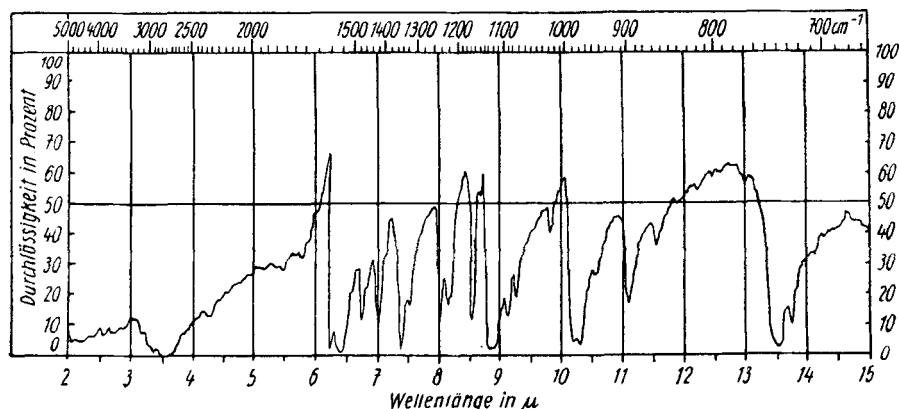


Abb. 1. UR-Absorptionsspektrum des Pyridin-2-thions

⁸⁾ Vgl. z. B. H. BRINTZINGER, M. LANGHECK, Chem. Ber. **86**, 557 (1953).

⁹⁾ N. KHARASCH, S. J. POTEPA u. H. L. WEHRMEISTER, Chem. Rev. **39**, 269 (1946).

¹⁰⁾ J. R. THIRTLE, J. Amer. chem. Soc. **68**, 342 (1946).

¹¹⁾ J. RENAULT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **232**, 77, ref. Chem. Zbl. (1952) 6213.

¹²⁾ D. JERCHEL, H. FISCHER u. K. THOMAS, Chem. Ber. **89**, 2921 (1956).

¹³⁾ Für die Aufnahme und Diskussion der Ultrarotspektren danken wir den Herren Prof. Dr. LEIBNITZ und Dr. GEPPERT, Institut für org. Grundstoffchemie, Leipzig.

Ungleich vorteilhafter ließ sich die Synthese der Pyridyl-2-disulfide durch Umsetzung der Arylsulfenylchloride mit dem Natriumsalz des Pyridyl-2-mercaptans gestalten, wobei Ausbeute und Reinheitsgrad des Endproduktes günstiger waren. Die ausgehend vom Pyridyl-2-mercaptan dargestellten Disulfide finden sich in Tab. 1.

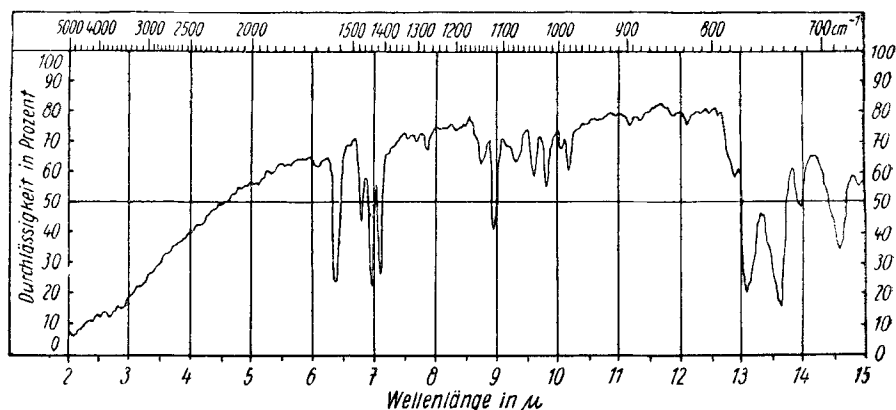


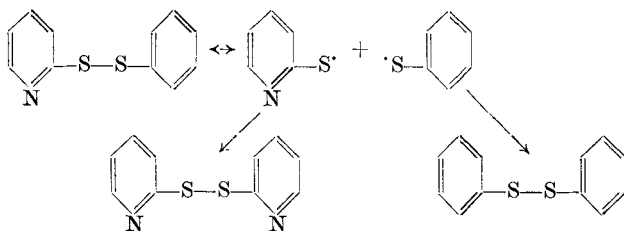
Abb. 2. UR-Absorptionsspektrum des Pyridyl-2-phenyldisulfids

4-Pyridyl-mercaptan, das eindeutig als Thiol vorliegt, bringt man am besten als solches ohne Lösungsmittel mit den Arylsulfenylchloriden zur Reaktion (s. Tab 2). Im Gegensatz zu den Pyridyl-2-aryldisulfiden bilden die entsprechenden Pyridin-4-derivate mit 4,4-Dichlor-diphenyl-disulfimid¹⁴⁾ beim Zusammengeben äquivalenter Mengen in Aceton/Äther schöne charakteristische Kristalle von hoher Reinheit. Da dieses Reagens nur mit stärkeren Basen Salze bildet, kann auf die unterschiedliche Basizität dieser 2- und 4-Pyridin-Derivate geschlossen werden. Damit stimmt überein, daß die Pyridyl-2-aryldisulfid-hydrochloride in abgestuft saurer Lösung eher hydrolysieren und als wasserunlösliche Basen ausfallen als die Pyridyl-4-derivate.

Das sich vom α -Picolin ableitende 6-Methyl-2-mercapto-pyridin wurde durch Umsetzung von 6-Methyl-2-brompyridin mit KSH oder Thioharnstoff gewonnen. Die Verbindung liegt in der tautomeren Form als Thion vor und kristallisiert aus organischen Lösungsmitteln in leuchtend gelben Kristallen vom Schmp. 144° C. Die davon ableitbaren unsymmetrischen Disulfide wurden aus dem Natriummercaptid des Picolins mit Arylsulfenylchloriden gewonnen (s. Tab. 3).

¹⁴⁾ R. RUNGE, H. J. ENGELBRECHT u. H. FRANKE, Chem. Ber. 88, 533 (1955).

Die Pyridyl-aryl-disulfide sind farblose, niedrig schmelzende Substanzen oder leicht gelb gefärbte Öle von schwachem ätherischem Geruch. Bei Destillationsversuchen erwies sich die Disulfidbrücke als recht labil; es konnten im Destillat stets die durch Radikaldissoziation entstandenen symmetrischen Disulfide nachgewiesen werden. Für die Reinigung der Reaktionsprodukte waren daher nur Methoden geeignet, die keine Temperaturerhöhung erforderten (Kristallisation bei tiefen Temperaturen, fraktionierte Fällung). Beim Erhitzen zeigen die dargestellten Disulfide die bekannte Erscheinung der Thermochromie¹⁵⁾. Sie zerfallen dabei zu freien Thiyl-Radikalen, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen; neben der ursprünglichen Disulfidverbindung entstehen hierbei auch die beiden symmetrischen Disulfide. So beginnt sich beispielweise die farblose Schmelze von Pyridyl-2-phenyldisulfid bei 50–70° zu verfärben, über 150° liegt dann eine unverändert klare orangegelbe Flüssigkeit vor. Beim Abkühlen hellt sich die Farbe lediglich auf, ohne die ursprüngliche Farblosigkeit zu erreichen. Es tritt keine Rekristallisation ein. Aus dem Produkt, das sich nicht mehr klar in konz. Salzsäure löst, können Diphenyldisulfid und Dipyridyldisulfid isoliert werden.



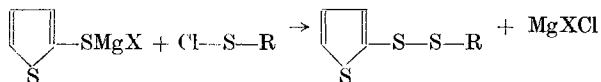
Die Pyridyl-aryldisulfide lösen sich in konz. Schwefelsäure unter Violett- bis Blaufärbung, was auf Thianthrenbildung hinweist¹⁶⁾. Wir konnten aus mit konz. Schwefelsäure behandeltem Pyridyl-2.4'-tolyl-disulfid mit Sicherheit Dimethylthianthren vom Schmp. 124° isolieren. Alle Pyridyl-aryldisulfide lassen sich mit Zink und Salzsäure reduzieren; es tritt augenblicklich der Geruch nach Thiophenol auf.

Wir haben des weiteren Thiophenderivate in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. Halogenthiophen wurde grignardiert und mit Schwefel umgesetzt. Das so erhaltene 2-Mercapthiophenmagnesiumhalogenid wurde mit HCl in das 2-Mercapthiophen überführt und daraus mit Sulfenylchlorid bei tiefer Temperatur (–5°) in Chloro-

¹⁵⁾ H. LECHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 417 (1925); A. SCHÖNBERG, E. RUPP u. W. GÜMLICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 567 u. 1932 (1933).

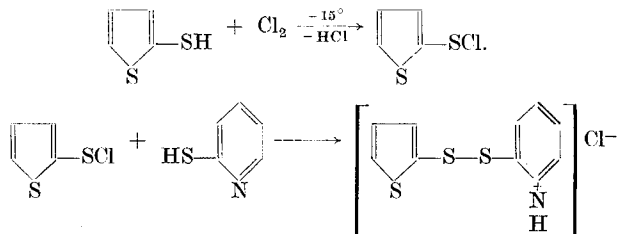
¹⁶⁾ K. FRIES u. W. VOLK, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1172 (1909); W. NEKRASSOW u. N. N. MELNIKOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2093 (1929).

form- oder Tetrachlorkohlenstofflösung das Thienyl-aryldisulfid synthetisiert. Außer dieser, der Darstellung der Pyridyldisulfide analogen Reaktion führte auch die direkte Umsetzung des 2-Mercaptothiophenmagnesiumhalogenids mit dem Sulfenylchlorid zum Erfolg:



Die in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen wurden als Dichlormercuriderivate charakterisiert¹⁷⁾. Die Thienylaryldisulfide sind leicht gelblich gefärbte, fast geruchlose Öle, die unlöslich sind in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform.

Besonders interessierte das Pyridyl-2-2'-thienyldisulfid, dessen Darstellung auf folgendem Wege gelang:



Die freie Base ist tiefrot gefärbt und nur wenig beständig. Die Reduktion mit Zink und Salzsäure liefert die beiden heterocyclischen Thiole. Das Dichlormercuriderivat stellt ein unlösliches gelbes Pulver dar.

Beschreibung der Versuche

(Alle Schmelzpunkte sind im Schmelzpunktapparat nach THIELE bestimmt und sind unkorrigiert.)

I. Pyridyl-2-phenyldisulfid

a) 11,1 g (0,1 Mol) Pyridin-2-thion wurden unter Rühren bei 0–5° in 15,8 g (0,11 Mol) Benzolsulfenylchlorid eingetragen. Die Reaktionsmischung erstarrte zu einer festen weißen Masse, die mit absolutem Äther verrieben, abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde. Aus diesem Roh-Hydrochlorid des Pyridyl-2-phenyldisulfids wurde die Base durch verdünnte Natronlauge freigesetzt. Nötigenfalls wurde mit HCl-Gas aus der getrockneten Ätherlösung umgefällt, wobei die ersten Anteile, die das Hydrochlorid des stärker basischen Dipyridyl-2-disulfids enthalten, verworfen wurden.

b) 11,1 g (0,1 Mol) Pyridin-2-thion wurden in 40 ml Methanol mit 4,0 g (0,1 Mol) Ätznatron versetzt. Man schüttelte unter Luftabschluß bis alles gelöst und die gelbe Farbe des Pyridinthions verschwunden war. Dann wurde unter Stickstoff im Vakuum

¹⁷⁾ J. VOLHARD, Liebigs Ann. Chem. **267**, 172 (1892); W. STEINKOFF u. P. LEONHARD, Liebigs Ann. Chem. **495**, 166 (1932).

auf dem Wasserbad das Lösungsmittel und das entstandene Wasser abdestilliert und der Kolbeninhalt im Vakuumexsikkator über P_2O_5 getrocknet. Das Natriummercaptopid wurde unter absolutem Äther pulverisiert, schnell in einen trockenen Kolben mit Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$ -Rohr überführt, in Äther aufgeschlämmt und bei max. $+10^\circ$ mit 14,5 g (0,1 Mol) Benzolsulfonylchlorid umgesetzt. Es wurde darauf geachtet, daß die Reaktionsmischung am Ende der Reaktion alkalisch reagiert. Nötigenfalls setzte man noch etwas festes Ätznatron zu, dann saugte man vom ausgefallenen Salz ab, wusch mit absolutem Äther nach und erhielt nach Verdunsten des Äthers die freie Base in beachtlicher Reinheit. Umkristallisation aus Petroläther.

Das Natriummercaptopid konnte auch aus der Lösung des Pyridin-2-thions in absolutem Äther mit Natrium unter Zugabe einiger ml Methanol dargestellt werden. Dabei entsteht kein Wasser, daher entfällt die Trocknung nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels. Die substituierten Pyridyl-2-aryldisulfide wurden analog bereitet. Schmelzpunkte und Ausbeuten siehe Tab. 1 und 3.

II. Pyridyl-4-phenyldisulfid

a) 5,6 g (0,05 Mol) 4-Mercaptopyridin wurden portionsweise in 8,0 g (0,055 Mol) auf 0° abgekühltes Benzolsulfonylchlorid unter Rühren eingetragen. Aufarbeitung wie unter Ia, siehe Tab. 2.

b) Pyridyl-4-phenyldisulfid-bis-(4-chlorphenyl)-disulfimid. Äquivalente Mengen Pyridyl-4-phenyldisulfid und Bis-(4-chlorphenyl)-disulfimid wurden in Aceton/Äther (1:2) gelöst und dann vereinigt. Es schieden sich bald farblose Kristalle ab, die nach Umkristallisieren aus wenig Aceton bei 161° schmolzen.

Die anderen Pyridyl-4-aryldisulfide und ihre Disulfimidsalze wurden analog hergestellt. Die Daten finden sich in Tab. 2.

III. Thienyl-2-phenyldisulfid

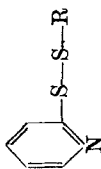
a) Zu 11,6 g (0,1 Mol) 2-Mercaptothiophen, gelöst in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff, werden unter Luftfeuchtheitsausschluß 14,5 g (0,1 Mol) Benzolsulfonylchlorid, verdünnt mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, getropft. Die Reaktionstemperatur wurde auf 0° gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wurde im Vakuum zuerst HCl abgezogen und dann vorsichtig das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb ein gelbes Öl, das nicht unzersetzt destillierbar war. Analyse als Dichlormercuriderivat.

26,7 g (0,1 Mol) Thiophen-2-mercapto-magnesiumjodid wurden in 100 ml absolutem Äther suspendiert und dazu tropfenweise 14,0 g (0,097 Mol) Benzolsulfonylchlorid, verdünnt mit 50 ml Äther, gegeben. Man wartete jedesmal die Entfärbung der Reaktionslösung ab. Wenn das Sulfonylchlorid nicht mehr verschwand, brach man den Zulauf ab, auch wenn nicht alles verbraucht war. Nach dem Filtrieren blieb beim Abziehen des Äthers im Vakuum ein gelbliches Öl.

Analyse als Dichlormercuriderivat.

c) Darstellung der Dichlormercuriverbindung. 2 g Thienyl-2-phenyldisulfid wurden mit einer gesättigten Lösung von Sublimat in 200 ml Wasser/Alkohol (4:1) und 10 g Natriumacetat gut durchgeschüttelt und 2 Tage stehen gelassen. Das ausgefallene gelbe Pulver wurde abgesaugt, mit viel destilliertem Wasser gewaschen, zweimal mit 80 ml siedenden Acetons digeriert, filtriert und getrocknet. Der im Aceton unlösliche Anteil stellte das Dimercurichloridderivat dar. Ausbeute 5,8 g = 93,5% d. Th.

Tabelle 1

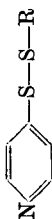


| R | Eigenschaften | Charakterisiert als | Ausbeute % d. Th. ¹⁹⁾ | Summenformel | Molgewicht | Analyse | |
|--|---|---------------------------------|----------------------------------|---|------------|---|--|
| C ₆ H ₅ — | Farblose Prismen aus P. A. Fp.: 48—49° | Pikrat aus verd. A Fp.: 126° | 83,5 | C ₁₁ H ₉ NS ₂ | 219,33 | freie Base: ¹⁹⁾ Pikrat: | ber. N 6,39 gef. N 6,35 ber. N 12,50 gef. N 12,44 |
| 2—CH ₃ ·C ₆ H ₄ — | fast farbloses viskoses Öl | — | 88 | C ₁₂ H ₁₁ NS ₂ | 233,36 | freie Base: | ber. N 6,01 gef. N 5,90 |
| 4—CH ₃ ·C ₆ H ₄ — | farblose Prismen aus P. A. Fp.: 40—41° | — | 85 | C ₁₂ H ₁₁ NS ₂ | 233,36 | freie Base: | ber. N 6,01 gef. N 5,85 |
| 4—Cl·C ₆ H ₄ — | gelbstichiges Öl | — | 81,3 | C ₁₁ H ₈ NS ₂ Cl | 258,78 | freie Base: | ber. N 5,52 gef. N 5,37 |

¹⁹⁾ Die angegebenen Ausbeuten sind jeweils auf die durch Umfällen gereinigten Disulfide bezogen.

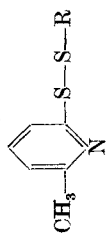
¹⁹⁾ Der Stickstoffgehalt der freien Basen wurde durch Titration mit Perchlorsäure in Eisessig gegen Kristallviolett bestimmt.

Tabelle 2



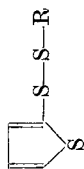
| R | Eigenschaften | Charakterisiert als | Ausbeute % d. Th. 18) | Summenformel | Molgew. | Analyse |
|------------------------|---------------------------------------|--|-----------------------|--------------------|---------|--|
| C_6H_5- | Farblose Nadeln aus Äther Fp.: 38° | Bis(4-chlorphenyl)-disulfimid, farblose Blättchen aus Aceton, Fp.: 161° | 89,5 | $C_{11}H_9NS_2$ | 219,33 | freie Base: ber. N 6,39 ber. S 29,2 gef. N 6,31 gef. S 29,2 Disulfimid: ber. N 4,79 ber. S 21,9 gef. N 4,91 gef. S 22,3 ber. H 3,08 ber. C 47,18 gef. H 3,11 gef. C 46,82 |
| $2-CH_3 \cdot C_6H_4-$ | farbloses Öl | Bis(4-chlorphenyl)-disulfimid, farblose Blättchen aus Ä/Ac., Fp.: 144° | 91 | $C_{12}H_{11}NS_2$ | 233,36 | freie Base: ber. N 6,01 gef. N 6,14 Disulfimid: ber. S 21,4 gef. S 21,4 |
| $4-CH_3 \cdot C_6H_4-$ | farblose Kristalle Fp.: 36° | Bis(4-chlorphenyl)-disulfimid, Prismen aus Ac/Ä., Fp.: 170°, gelbe Nadeln aus A. Fp.: 180° | 88 | $C_{12}H_{11}NS_2$ | 233,36 | freie Base: ber. N 6,01 gef. N 6,12 Disulfimid: ber. S 21,4 gef. S 21,0 Pikrat: ber. N 12,12 gef. N 11,95 |
| $4-Cl \cdot C_6H_4-$ | gelbliches Öl, nicht analysenrein | Bis(4-chlorphenyl)-disulfimid, farblose Nadeln aus Ac/Ä., Fp.: 182° | 91 | $C_{11}H_9NS_2Cl$ | 253,78 | Disulfimidverbindung: ber. Cl 17,2 gef. Cl 17,3 |

Tabelle 3



| R | Eigenschaften | Ausbeute % d. Th. | Summenformel | Molgewicht | Analyse |
|--|-------------------------------------|----------------------|----------------------|------------|--|
| C_6H_5- | fast farbloses Öl | 88 | $C_{12}H_{11}NS_2$ | 233,36 | freie Base: ber. N 6,01 gef. N 5,85 |
| $2-CH_3 \cdot C_6H_4-$ | farbloses dick- flüssiges Öl | 85,3 | $C_{13}H_{13}NS_2$ | 247,39 | ber. N 5,68 gef. N 5,65 |
| $4-CH_3 \cdot C_6H_4-$ | Prismen aus P. Ä. Fp.: 38–39° | 89,5 | $C_{13}H_{13}NS_2$ | 247,39 | ber. N 5,68 gef. N 5,74 |
| $4-Cl \cdot C_6H_4-$ | gelbliches Öl | 78,6 | $C_{12}H_{10}NS_2Cl$ | 267,81 | ber. N 5,24 gef. N 5,32 |
| $6-CH_3 \cdot C_6H_3N-$ (6.6'-Dimethyl- dipyridyl-2.2'- disulfid) | gelbstichige viskose Flüssigkeit | 63,8 | $C_{12}H_{12}N_2S_2$ | 248,40 | ber. N 11,28 gef. N 11,15 |

Tabelle 4



| R | Eigenschaften | Charakterisiert als | Ausbeute % d. Th. | Summenformel | Molgew. | Analyse |
|------------------------|------------------|--|-------------------|-------------------|---------|--|
| C_6H_5- | gelbstichiges Öl | Dichlormercuriverbindung $C_{10}H_6S_3Hg_2Cl_2$, gelbes Pulver, subl. b. 200° (Z) | nahezu quant. | $C_{10}H_6S_3$ | 224,37 | als Dichlormercuriverbindung: ber. Hg 57,7 gef. Hg 58,0 |
| $2-CH_3 \cdot C_6H_4-$ | gelbstichiges Öl | Dichlormercuriverbindung gelbes Pulver $C_{11}H_8S_3Hg_2Cl_2$ | nahezu quant. | $C_{11}H_{10}S_3$ | 238,40 | als Dichlormercuriverbindung: ber. Hg 56,6 gef. Hg 56,8 |
| $4-CH_3 \cdot C_6H_4-$ | gelbstichiges Öl | Dichlormercuriverbindung gelbes Pulver, subl. b. 200° (Z) $C_{11}H_8S_3Hg_2Cl_2$ | nahezu quant. | $C_{11}H_{10}S_3$ | 238,40 | als Dichlormercuriverbindung: ber. Hg 56,6 gef. Hg 56,5 ber. S 13,6 gef. S 13,4 |
| $4-Cl \cdot C_6H_4-$ | gelbstichiges Öl | Dichlormercuriverbindung gelbes Pulver $C_{10}H_4S_3Hg_2Cl_3$ | nahezu quant. | $C_{10}H_7S_3Cl$ | 258,82 | als Dichlormercuriverbindung: ber. Hg 55,0 gef. Hg 54,2 ber. Cl 14,7 gef. Cl 15,0 |
| $C_6H_4N \cdot (2)-$ | rotes Öl | Dichlormercuriverbindung · HCl, gelbes Pulver $C_9H_6S_3NHg_2Cl_3$ | 73 | $C_9H_7NS_3$ | 225,18 | freie Base: ber. N 6,22 gef. N 6,53 Dichlormercuriverbindung · HCl: ber. Hg 54,9 gef. Hg 55,0 |

IV. Pyridyl-2.2'-thienyldisulfid

a) Thiophen-2-sulfonylchlorid: In 100 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -10° 7,1 g (0,1 Mol) Chlor eingeleitet. Hinzu wurden 11,6 g (0,1 Mol) Thienyl-2-mercaptan, verdünnt mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, getropft. Die Temperatur wurde auf -15° gehalten, um Kernchlorierung möglichst zu vermeiden. Die entstandene orangefarbene Flüssigkeit ähnelte nach vorsichtigem Abziehen von HCl und Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum unter Stickstoff dem Benzolsulfonylchlorid.

b) Pyridyl-2.2'-thienyldisulfid: In das Thiophen-2-sulfonylchlorid wurden unter Kühlung 11,1 g (0,1 Mol) Pyridinthion-(2) eingetragen. Die Reaktionsmischung erstarrte zu einem rötlichen Produkt, welches zerstoßen und mit kalter konz. Salzsäure extrahiert wurde. Die salzsaure Lösung wurde filtriert und nach dem Verdünnen unter Kühlung alkalisiert. Das abgeschiedene rote Öl wurde in Äther aufgenommen, die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Aus dieser Lösung wurde das Hydrochlorid der Verbindung fraktioniert gefällt, wobei die ersten Anteile verworfen wurden. Aus dem umgefällten Hydrochlorid ließ sich durch die oben beschriebene Operation die rote Base gewinnen, in der der Stickstoffgehalt wie üblich durch Titration bestimmt wurde. Mit HgCl_2 wurde das Dichlormercuriderivat $\cdot \text{HCl}$ erhalten. Daten siehe Tab. 4.

*Halle-Wittenberg, Institut für techn. Chemie der Universität.
Magdeburg, Biologisches Institut des VEB Fahlberg-List.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1958.