

Zur Kenntnis der s-Trithiane. III<sup>1)</sup>:

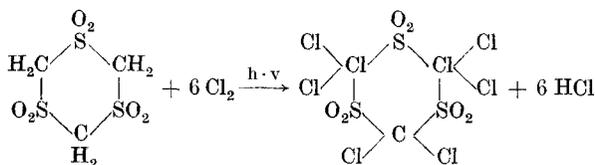
## Herstellung und Eigenschaften der chlorierten Trisulfocyclohexane

VON ZAKI EL-HEWEHI und DIETER HEMPEL

### Inhaltsübersicht

Die durch Oxydation und anschließende Chlorierung der s-Trithiane erhaltenen chlorierten Trisulfocyclohexane wurden einer eingehenden chemischen und biologischen Untersuchung unterzogen.

Durch Chlorierung von in Wasser suspendiertem Trisulfocyclohexan (Trimethylentrisulfon, Trithioformaldehyd-trisulfon) gelang CAMPS<sup>2)</sup> unter Einwirkung von Sonnenlicht die Darstellung von Hexachlortrisulfocyclohexan:



Allerdings sind die Angaben über die Darstellung recht mangelhaft. Da in eigenen Versuchen diese Verbindung starke fungicide Eigenschaften zeigte<sup>3)</sup>, wurde versucht, das Herstellungsverfahren möglichst rationell zu gestalten. Das s-Trithian wurde oxydiert und ohne vorherige Isolierung des Trisulfons direkt chloriert. Der Umweg über die mit Ausbeute- und Zeitverlusten verbundene Abtrennung des Trisulfons konnte so vermieden werden.

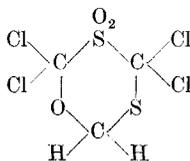
Neben dem Hexachlortrisulfocyclohexan entstanden bei der Oxydation und anschließenden Chlorierung des s-Trithians zwei Nebenprodukte. Nach der Molekulargewichtsbestimmung und der Elementaranalyse scheint es

<sup>1)</sup> Mitteilung II: Z. EL-HEWEHI u. D. HEMPEL, J. prakt. Chem. (im Druck).

<sup>2)</sup> R. CAMPS, Ber. dtsh. chem. Ges. **25**, 247 (1892).

<sup>3)</sup> Z. EL-HEWEHI u. F. RUNGE, Wiss. Z. d. Univ. Halle **1959**, 1013.

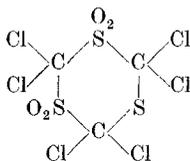
sich bei dem Produkt I um Tetrachlor-sulfo-thioxan zu handeln:



I

I ist wahrscheinlich durch Oxydation und anschließende Chlorierung des bei der Darstellung von s-Trithian stets als Nebenprodukt anfallenden Trimethylen-disulfid-oxyds ( $C_3H_6OS_2$ ) entstanden.

Produkt II hat vermutlich folgende Struktur:

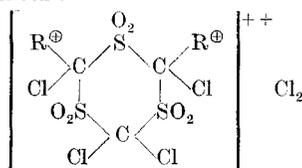


II

Die Bildung von II ist durch partielle Oxydation von s-Trithian und anschließende Chlorierung des erhaltenen Trimethylen-disulfonsulfids zu erklären.

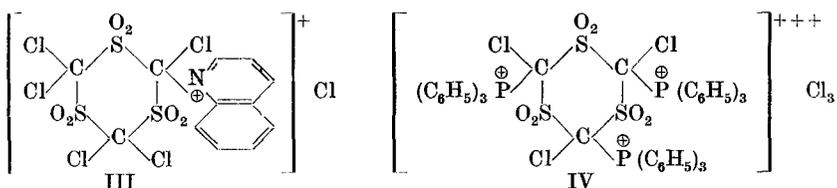
Eine Substitution der „aktiven“ Wasserstoffatome durch Chlor gelang bei den Trisulfonen des Trithiobutyraldehyds und Trithiobenzaldehyds nicht. Alle Versuche, die Methylgruppen des Trichlor-trithioacetaldehyd-trisulfons zu chlorieren, verliefen ebenfalls negativ.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig festgestellt, daß tertiäre Amine, Phosphine, Arsine, Stibine und Bismutine mit Hexachlortrisulfocyclohexan in ätherischer Lösung glatt zu den entsprechenden Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Stibonium- und Bismutoniumchloriden reagieren (Tab. 1). Bei der Umsetzung von Hexachlortrisulfocyclohexan mit einem Amin im Molverhältnis 1:1 ließ sich nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Ammoniumchlorids unumgesetztes Hexachlortrisulfocyclohexan im ätherischen Filtrat nachweisen. Die erhaltenen Analysenwerte bestätigten ebenfalls, daß sich 1 Mol Hexachlortrisulfocyclohexan meistens mit 2 Molen Amin, Phosphin usw. verbindet. Die quarternären Salze besaßen in der Regel somit folgende Struktur:



R = tertiäre Base

Eine Ausnahme bildeten  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl, Chinolin Hexamethylentetramin und Triphenylphosphin. Während  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl und Chinolin mit Hexachlortrisulfocyclohexan im Verhältnis 1:1 reagierten (I), setzte sich Hexamethylentetramin und Triphenylphosphin im Verhältnis 3:1 um (II):



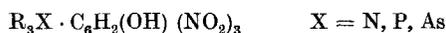
Diese Annahmen sind wahrscheinlich auf die recht unterschiedlichen Molekülgrößen des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyls, des Chinolins, des Hexamethylentetramins und des Triphenylphosphins zurückzuführen. Auch bei Verwendung eines großen Überschusses an Amin, Phosphin usw. ließ sich kein weiteres Molekül an das chlorierte Trisulfon anlagern.

Die quarternären Salze (Tab. 1) wurden dargestellt, indem man eine ätherische Lösung von Hexachlortrisulfocyclohexan mit der berechneten Menge Amin, Phosphin usw. — ebenfalls in Äther gelöst — bei Zimmertemperatur versetzte. Aus der anfangs klaren Lösung schieden sich meist nach längerem Stehen im Kühlschrank die Salze in fester Form aus, die sich durch Umkristallisation aus Methanol + Äther oder aus wäßrigem Methanol leicht reinigen ließen. Die farblosen bis gelblichen Verbindungen schmolzen scharf und waren in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Triphenylamin reagierte mit Hexachlortrisulfocyclohexan nicht. Dies steht im Einklang mit den Angaben von MERZ und WEITH<sup>4)</sup>, wonach Triphenylamin nicht befähigt ist, quaternäre Ammoniumsalze zu bilden. Tributylphosphin und Triäthylarsin ergaben mit Hexachlortrisulfocyclohexan nur farblose Öle, die sich nach einigen Tagen zersetzten.

Setzte man unter den gleichen Reaktionsbedingungen Trichlor-trithioacetaldehyd-trisulfon mit tertiären Aminen, Phosphinen usw. um, so konnte man keine Salzbildung beobachten. Der Grund dafür könnte sowohl in einer sterischen Hinderung durch die Methylgruppen als auch in der unzureichenden Acidität des Trichlortrithioacetaldehyd-trisulfons liegen.

Die Umsetzung der quaternären Chloride in wäßriger oder wäßrig-methanolischer Lösung mit Pikrinsäure führte nicht zur Bildung der jeweiligen quaternären Pikrate, sondern es entstanden die Pikrate der entsprechenden Amine, Phosphine und Arsine (Tab. 2):



<sup>4)</sup> V. MERZ u. W. WEITH, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1514 (1873).

Tabelle 1

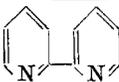
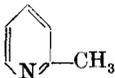
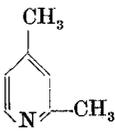
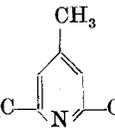
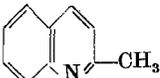
Quaternär-Salz	R	Umkristallisiert aus	Kristallform	Schmp.
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \text{Cl} \diagdown \text{C} \diagup \text{S} \diagdown \text{C} \diagup \text{R}^\oplus \\ \text{Cl} \diagup \text{C} \diagdown \text{O}_2 \text{S} \diagup \text{C} \diagdown \text{SO}_2 \\ \text{Cl} \diagup \text{C} \diagdown \text{Cl} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$		Methanol	flache farblose Spieße	157—158° (Zers.)
		Methanol	weiße Blättchen	137—138° (Zers.)
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \text{R}^\oplus \diagdown \text{C} \diagup \text{S} \diagdown \text{C} \diagup \text{R}^\oplus \\ \text{Cl} \diagup \text{C} \diagdown \text{O}_2 \text{S} \diagup \text{C} \diagdown \text{SO}_2 \\ \text{Cl} \diagup \text{C} \diagdown \text{Cl} \end{array} \right]^{++} \text{Cl}_2^-$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Methanol + Äther	weiße Nadeln	104—107°
		Methanol + Äther	weiße Blättchen	122°
		Methanol + Äther	farblose Nadeln	110,5—111,5°
		Methanol + Äther	weiße Prismen	114—116° (Zers.)
		Methanol + Äther	weiße Prismen	119,5—121°
		Methanol + Äther	farblose Prismen	143—144° (Zers.)
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	Äthanol + Wasser	weiße Prismen	141—143°
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Methanol	große farbl. Prismen	151—152°
	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Methanol + Äther	schw. gelbe amorphe Subst.	148—149° (Zers.)
	$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Äthanol + Äther	farblose amorphe Subst.	110—112°
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \text{R}^\oplus \diagdown \text{C} \diagup \text{S} \diagdown \text{C} \diagup \text{R}^\oplus \\ \text{Cl} \diagup \text{C} \diagdown \text{O}_2 \text{S} \diagup \text{C} \diagdown \text{SO}_2 \\ \text{Cl} \diagup \text{C} \diagdown \text{R}^\oplus \end{array} \right]^{+++} \text{Cl}_3^-$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Methanol + Wasser	farblose Blättchen	148—149° (Zers.)
	Hexamethylen-tetramin	—	farblose Prismen	126° (Zers.)

Tabelle 1

Ausbeute (%)	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
35,2	$C_{13}H_8Cl_6N_2O_6S_3$	597,2	ber.: C 26,15; H 1,35; N 4,69; gef.: C 26,12; H 1,79; N 4,96
34,3	$C_{12}H_7Cl_6NO_6S_3$	570,2	ber.: C 25,27; H 1,24; N 2,46; gef.: C 25,62; H 1,49; N 2,78
74,6	$C_{15}H_{30}Cl_6N_2O_6S_3$	643,4	ber.: C 28,00; H 4,71; Cl 33,1; N 4,35; gef.: C 28,41; H 4,16; Cl 33,8; N 4,07
66,6	$C_{13}H_{16}Cl_6N_2O_6S_3$	599,2	ber.: C 26,04; H 1,69; Cl 35,5; N 4,68; gef.: C 25,86; H 2,04; Cl 35,4; N 4,33
88,5	$C_{15}H_{14}Cl_6N_2O_6S_3$	627,3	ber.: C 28,71; H 2,26; Cl 33,9; N 4,47; S 15,3; gef.: C 28,42; H 2,79; Cl 34,4; N 4,76; S 15,4
68,7	$C_{17}H_{18}Cl_6N_2O_6S_3$	655,3	ber.: C 31,15; H 2,77; N 4,28; S 14,7; gef.: C 30,47; H 2,64; N 4,11; S 14,6
71,7	$C_{19}H_{22}Cl_6N_2O_6S_3$	683,4	ber.: C 33,39; H 3,25; N 4,10; S 14,1; gef.: C 33,94; H 3,75; N 4,15; S 14,9
61,1	$C_{23}H_{18}Cl_6N_2O_6S_3$	713,4	ber.: C 37,72; H 2,55; N 3,93; gef.: C 37,75; H 2,55; N 3,65
66,3	$C_{23}H_{66}Cl_6O_2P_6S_3$	1002,0	ber.: C 46,75; H 6,65; P 6,18; S 9,6; gef.: C 47,00; H 6,33; P 6,30; S 9,4
66,0	$C_{39}H_{30}As_2Cl_6O_6S_3$	1053,58	ber.: C 44,46; H 2,88; S 9,13; gef.: C 44,89; H 2,94; S 9,30
51,1	$C_{39}H_{30}Cl_6O_6S_3Sb_2$	1147,2	ber.: C 40,83; H 2,64; S 8,4; gef.: C 40,51; H 2,86; S 8,8
13,6	$C_{39}H_{30}Bi_2Cl_6O_6S_3$	1321,7	ber.: C 35,44; H 2,29; S 7,3; gef.: C 35,98; H 2,46; S 6,2
82,5	$C_{57}H_{45}Cl_6O_6P_3S_3$	1227,9	ber.: C 55,77; H 3,70; P 7,57; S 7,8; gef.: C 55,24; H 4,16; P 6,90; S 7,9
97,5	$C_{21}H_{36}Cl_6N_{12}O_6S_3$	861,7	ber.: Cl 24,6; S 11,2 gef.: Cl 23,6; S 12,2

Tabelle 2  
Einwirkung von Pikrinsäure

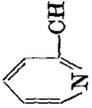
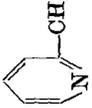
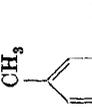
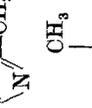
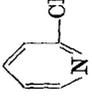
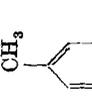
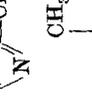
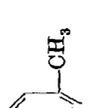
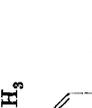
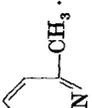
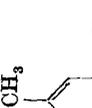
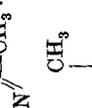
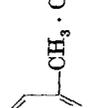
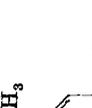
Quarternär-Salz	R	erhaltenes Pikrat	Umkristallisiert aus	Kristallform	Schmp.	Ausbeute (%)
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\   \\ \text{R}^\oplus - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{O}_2\text{S} \quad \text{SO}_2 \quad \text{R}^\oplus \\   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{R}^\oplus \end{array} \right]^{++}$		$\cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ 	Methanol	lange goldgelbe Nadeln	163—164°	77,8
	  	  	Methanol	Methanol	lange kanariengelbe Spieße	164—166°
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\   \\ \text{R}^\oplus - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}_2 \\   \quad   \quad   \\ \text{O}_2\text{S} \quad \text{SO}_2 \quad \text{R}^\oplus \\   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{R}^\oplus \end{array} \right]^{++}$	  	  	Methanol	feine verfilzte hellgelbe Nadeln	183—184,5°	81,1
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	  	  	Wasser	lange gelbe Nadeln hellgelbe	157—158°
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\   \\ \text{R}^\oplus - \text{C} - \text{C} - \text{C} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{O}_2\text{S} \quad \text{SO}_2 \quad \text{R}^\oplus \\   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{R}^\oplus \end{array} \right]^{+++}$	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	Methanol	Prismen	171—172°	87,1
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$	Methanol + Wasser	keine hellgelbe Prismen	163—164°

Tabelle 3  
Einwirkung von Reinecke-Salz

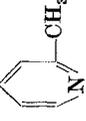
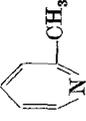
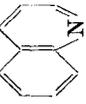
Quaternär-Salz	R	erhaltenes Reineckat	Umkristallisiert aus	Kristallform	Schmp.	Ausbeute (%)
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{R}^\oplus \\ \text{Cl} \end{array} \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_2 \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \end{array} \end{array} \right]^{++} \text{Cl}_3$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ 	Methanol Aceton + Wasser Wasser	weinrote Nadeln karmirote kleine Nadeln karmirote, fettig glänzende Blättchen	194,5—196° 212—213° 202—204,5°	66,3 67,7 81,6
$\left[ \begin{array}{c} \text{O}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{R}^\oplus \\ \text{Cl} \end{array} \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_2 \\   \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \end{array} \end{array} \right]^+ \text{Cl}$		$\text{CH}_3 \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$	Aceton + Wasser	karmirote fettig glänzende Blättchen	219—221°	84,7

Tabelle 4  
Einwirkung von Kalignost

Quarternär-Salz	R	erhaltenes Pikrat	Umkristallisiert aus	Kristallform	Schmp.	Ausbeute (%)
			Äthanol	kleine weiße Nadeln	180—182°	31,4
			Methanol	kleine farblose Nadeln	182,5—183,5°	23,5
			Methanol	farblose Raute	158—159,5°	21,5

Tabelle 5

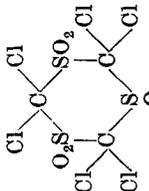
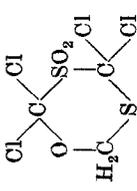
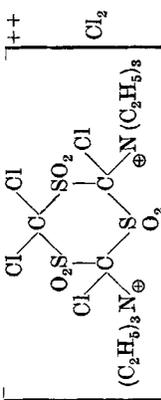
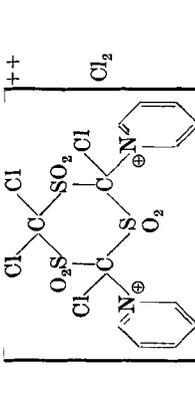
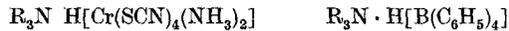
Testsubstanz	Bakterie. Wirkung	Fungicide Wirkung			Herbic. Wirkung	Insekt. Wirkung	Wirkg. gegen Motten
		Fusarium solani	Fusicladium dendriticum	Alternaria tenuis			
	+	++	++	++	-	+	-
	+	++	++	++	-	-	-
	+	+	+	+	-	-	-
	++	++	++	++	+	-	-

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Testsubstanz	Bakteric. Wirkung	Fungicide Wirkung			Herbic. Wirkung	Insekt. Wirkung	Wirkg. gegen Motten
		Fusarium solani	Fusicladium dendriticum	Alternaria tenuis			
<p>++++</p>	++	++	++	-	-	++	
<p>Cl<sub>3</sub></p>							
<p>++</p>	-	-	-	-	-	+	
<p>Cl<sub>2</sub></p>							
				+			
	+	+	+	+	-	-	

--: unwirksam +: wirksam ++: sehr wirksam

In Analogie dazu bildeten sich bei der Einwirkung von REINECKE-Salz und Kalignost (Natriumtetraphenylboranat) auf die quaternären Chloride die Reineckate (Tab. 3) bzw. Gnostate (Tab. 4) der Amine:



Eine Ausnahme stellten das Triphenylphosphonium- und Triphenylarsoniumchlorid dar, die sich infolge der zu geringen Basizität des Triphenylphosphins bzw. -arsins nicht mit REINECKE-Salz umsetzten.

Es wurde ferner versucht, Hexachlortrisulfocyclohexan mit Thioharnstoff zum Thiuroniumchlorid umzusetzen. Die Reaktion wurde in Eisessig bzw. Dimethylformamid als Lösungsmittel in der Wärme durchgeführt und führte unter Aufspaltung des Hexachlortrisulfocyclohexan-Ringes lediglich zur Bildung von Thioharnstoff-hydrochlorid. Durch die Umsetzung von Hexachlortrisulfocyclohexan mit Schwefelwasserstoff in Dimethylformamid entstanden farblose Nadeln, die an der Luft zerflossen und sich als Dimethylaminhydrochlorid erwiesen.

Durch die Einwirkung von Laugen zersetzte sich Hexachlortrisulfocyclohexan leicht unter Ringspaltung. In Gegenwart von kaltem Wasser befreite Hexamethylentetramin Jod aus KJ.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurden im biologischen Labor des VEB Farbenfabrik Wolfen auf ihre biociden Eigenschaften hin untersucht (Tab. 5). Es wurden ihre baktericide, fungicide, herbicide und insekticide Wirkung getestet, ferner ihre Wirksamkeit gegen Keratin-Schädlinge, besonders Motten (*Tineola bisselliella*). Die baktericiden Teste erstreckten sich nur auf das *Bacterium coli*, während die herbiciden Teste sich auf Gewächshausversuche gegen Hafer und Senf bezogen. Als Versuchsobjekte bei der Prüfung der insekticiden Eigenschaften dienten Reismehlkäferlarven (*Tribolium confusum*).

In orientierenden Versuchen zeigte Hexachlortrisulfocyclohexan ausgezeichnete fungicide Eigenschaften. Es hemmte das Wachstum von *Alternaria tenuis*, *Peronospora viticola*, *Fusarium culmorum*, *Fusicladium dendriticum*, *Septoria apii* und *Phytophthora infestans* und ist phytotoxisch völlig einwandfrei. Das Produkt ist den Vergleichspräparaten Tetramethylthiuram-disulfid (TMTD) und Kupferoxychlorid (Cupral) überlegen.

Es stellte sich ferner heraus, daß das durch die Umsetzung von Hexachlortrisulfocyclohexan mit Triphenylphosphin entstandene Phosphoniumsalz der Wolle einen ausgezeichneten Schutz gegen Mottenfraß verleiht.

An dieser Stelle möchten die Autoren Herrn Professor Dr. FRANZ RUNGE, Direktor des Instituts für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

## Experimenteller Teil

### A. Chemischer Teil

#### Hexachlortrisulfocyclohexan

34 g (0,25 Mol) s-Trithian wurden mit verdünnter  $H_2SO_4$  zu einem Brei angerieben und langsam bei Zimmertemperatur unter Rühren mit einer kaltgesättigten  $KMnO_4$ -Lösung versetzt. Gegen Ende der Reaktion gab man einen Überschuß an  $KMnO_4$  hinzu und rührte noch mehrere Tage lang. Danach wurden die Oxydationsprodukte abgesaugt, das unverbrauchte  $KMnO_4$  mit Wasser herausgewaschen und der braune Filterkuchen in 1,5 l Wasser suspendiert. In diese Suspension leitete man nach Zugabe einiger Tropfen Silikonöl zum Vermeiden allzu starken Schäumens einen kräftigen Chlorstrom ein. Während der etwa 15stündigen Chlorierung wurde der Kolben mit UV-Licht bestrahlt. Danach wurde der braune Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 253—254° (Zers.). Ausbeute: 33,4 g (31,8% d. Th. bezogen auf s-Trithian).

$C_3Cl_6O_3S_3$  (441,0) ber.: C 8,16; Cl 48,2; S 21,8; Mol.-Gew. 441;  
gef.: C 8,22; Cl 48,0; S 21,7; Mol.-Gew. 412.

Die Mutterlauge wurde im Vakuum eingengt und mit Wasser versetzt, wobei ein weißer flockiger Niederschlag ausfiel. Durch Umkristallisation aus Eisessig + Wasser erhielt man farblose Prismen (I) vom Schmp. 137—138° (u. Gasentwicklung). Ausbeute: 10,4 g.

$C_3H_2Cl_4O_3S_2$  (292,0) ber.: C 12,32; H 0,68; Cl 48,5; S 21,9; Mol.-Gew. 292;  
gef.: C 12,52; H 0,45; Cl 47,9; S 21,3; Mol.-Gew. 297.

Außerdem wurde aus der Mutterlauge ein zweites Nebenprodukt (II) vom Schmp. 193° isoliert. Farblose Prismen aus Eisessig.

$C_3Cl_6O_4S_3$  (409,0) ber.: C 8,80; Cl 52,0; S 23,5; Mol.-Gew. 409;  
gef.: C 8,30; Cl 51,8; S 24,3; Mol.-Gew. 419.

#### Trichlor-trithioacetaldehyd-trisulfon

30 g (0,17 Mol) Trithioacetaldehyd wurden wie oben beschrieben oxydiert und anschließend chloriert. Den getrockneten Rückstand extrahiert man in der Wärme mit n-Butanol. Weiße, fettig glänzende Schuppen vom Schmp. 260—275°. Ausbeute: 25,9 g (54,8% d. Th. bezogen auf Trithioacetaldehyd).

$C_6H_9Cl_3O_6S_3$  (379,7) ber.: C 18,98; H 2,39; Cl 28,0;  
gef.: C 18,82; H 2,92; Cl 28,4.

Umsetzung von Hexachlortrisulfocyclohexan mit tertiären Aminen, Phosphinen, Arsinen, Stibinen und Bismutinen (Tab. 1)

#### Mit $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl

2,2 g (0,005 Mol) Hexachlortrisulfocyclohexan wurden in 150 cm<sup>3</sup> absolutem Äther durch Kochen unter Rückfluß gelöst und die filtrierte Lösung mit 0,8 g (0,005 Mol)  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl gelöst in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Äther versetzt. Hierbei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen im Kühlschrank abgesaugt wurde. Die durch Umkristallisation aus Methanol erhaltenen flachen weißen Spieße schmolzen bei 157 bis 158° (Zers.).

**Mit Hexamethylentetramin**

Zu einer Lösung von 22,05 g (0,05 Mol) Hexachlortrisulfocyclohexan in 400 cm<sup>3</sup> Chloroform wurde eine Lösung von 7 g (0,05 Mol) Hexamethylentetramin in 165 cm<sup>3</sup> Chloroform gegeben und die Mischung 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit begann die klare Lösung trüb zu werden. Nach einigen Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Die Ausbeute betrug 14 g (97,5% d. Th., berechnet auf Hexamethylentetramin).

**Mit Triphenylphosphin**

Beim Zusammengießen der ätherischen Lösungen von 4,4 g (0,01 Mol) Hexachlortrisulfocyclohexan mit 7,9 g (0,03 Mol) Triphenylphosphin bildeten sich zunächst kleine farblose Öltröpfchen, die jedoch bald zu einem festen Produkt erstarrten. Dieses ließ sich durch Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol reinigen.

Triphenylphosphin, -arsin, -stibin und -bismutin wurden nach PFEIFFER u. Mitarb.<sup>5)</sup> durch Umsetzung der entsprechenden Trichloride mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Nach dem Zersetzen der Reaktionsprodukte mit Wasser und Ansäuern mit HCl kristallisierten beim Einengen der ätherischen Schichten die Triphenylverbindungen aus.

**B. Biologischer Teil (s. Tab. 5)**

---

<sup>5)</sup> H. PFEIFFER u. a., Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4621 (1909).

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Chemisch-Biologisches Institut des VEB Farbenfabrik und

Halle (Saale), Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Februar 1963.