

Über das 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian*.

III. Mitteilung über α -Ketomercaptane.

Von

O. Hromatka und R. Haberl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1954.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen wurde 3-Mercapto-butanon-(2) hergestellt und seine Umsetzung zu 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian beschrieben. Wie sich aus dem Auftreten von zwei verschiedenen Bis-dioxyden ergibt, kommt letztere Verbindung in mehreren Isomeren vor. Die sterischen Verhältnisse werden an Hand von Atommodellen und mittels UR-Spektren diskutiert.

Seit der II. Mitteilung dieser Reihe¹, in der für das unter Abspaltung von Wasser aus dem Acetonylmercaptan entstandene Reaktionsprodukt die Konstitution eines 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithians bewiesen wurde, ist eine Reihe von Veröffentlichungen²⁻⁹ erschienen, die zeigen, daß dieses ursprünglich etwas abseitig erscheinende Arbeitsgebiet doch ein viel allgemeineres Interesse findet. Auch wir haben die vor 1945 entstandenen und 1947 publizierten Arbeiten nach langer Unterbrechung

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ O. Hromatka und E. Engel, Mh. Chem. **78**, 38 (1947).

² G. Hesse und I. Joerder, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 924 (1952).

³ L. Schotte, Ark. Kemi **3**, 397 (1951); Chem. Abstr. **46**, 6595 (1952).

⁴ L. Schotte, Ark. Kemi **3**, 397 (1951); Chem. Abstr. **46**, 6595 (1952).

⁵ G. Jacini, T. Bacchetti und L. Rosnati, Gazz. chim. ital. **82**, 297 (1952).

⁶ T. Bacchetti und A. Sartori, Gazz. chim. ital. **83**, 655 (1953).

⁷ T. Bacchetti, G. Jacini und A. Fiecchi, Gazz. chim. ital. **83**, 823 (1953).

⁸ T. Bacchetti, A. Sartori und A. Fiecchi, Gazz. chim. ital. **83**, 1031 (1953).

⁹ T. Bacchetti und A. Fiecchi, Gazz. chim. ital. **83**, 1037 (1953).

im Februar 1952 wieder aufgenommen¹⁰ und wollen nun über die wesentlichen Ergebnisse berichten.

Das erste Ziel dieser Arbeiten war, den durch 4 Methylgruppen substituierten 2,5-Endoxy-1,4-dithianring aufzubauen. Als Ausgangsmaterial diente 3-Chlor-butanon-(2), das nach der von *Forster* und *Fierz*¹¹ modifizierten Vorschrift von *Kling*¹² hergestellt worden war. Die Umsetzung dieser Verbindung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumhydrogensulfid bei 0° lieferte 3-Mercapto-butanon-(2). Diese Verbindung ist ein Öl vom Sdp.₁₀ 39° und unterscheidet sich daher wesentlich vom kristallisierten Acetylmercaptan. Für letzteres hat *Hromatka*¹³ die monomere Form ausgeschlossen und *Schotte*³ konnte durch Bestimmung des Molgewichtes die dimere Form beweisen.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß wir die Angaben von *Schotte*, daß das Acetylmercaptan in 2 polymorphen Formen der Schmp. 82° und 109 bis 111° vorliegt, noch mit großer Vorsicht betrachten. Die Bildung des 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithians erfolgt durch Erwärmen so leicht, daß es uns sehr schwierig erscheint, durch Umkristallisieren aus Benzol oder durch längeres Erwärmen reine Schmelzpunkte zu erreichen. Es ist demnach möglich, daß der von *Groth* in seiner den Autoren leider nicht zugänglichen Dissertation¹⁴ angegebene Schmp. 82° sich auf eine noch unreine Verbindung bezieht.

Die zitierten Arbeiten von *Bacchetti* und Mitarbeitern über höhere Homologe der α -Mercaptoketone zeigen, welche Schwierigkeiten es bereitet, diesen äußerst reaktionsfähigen Verbindungen bestimmte Konstitutionsformeln zuzuordnen.

Im 3-Mercapto-butanon-(2) wurde die SH-Gruppe durch Bildung einer Bleiverbindung und durch Reaktion mit p-Nitrobenzoylchlorid bewiesen. Mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylsazon des Diacetyls. Die Gruppierung —CO—CH(SH)— verhält sich demnach wie ein Ketol.

Neben 3-Mercapto-butanon-(2) war auch Bis-(butanon-2-yl-3)-sulfid entstanden, das durch ein Bis-4-phenylsemicarbazon charakterisiert wurde. Die Bildung des Thioäthers neben dem Mercaptan ist bei Umsetzungen von Halogeniden mit NaSH immer zu erwarten. *Ellis* und *Reid*¹⁵ und *Wagner-Jauregg* und *Lennartz*¹⁶ weisen sogar darauf hin, daß bei höheren Alkylbromiden die Sulfidbildung mit NaSH zur Haupt-

¹⁰ *R. Haberl*, Dissertation Universität Wien (1953).

¹¹ *M. O. Forster* und *H. E. Fierz*, *J. Chem. Soc. London* **93**, 675 (1908).

¹² *A. Kling*, *C. r. acad. sci.*, Paris **140**, 313 (1905).

¹³ *O. Hromatka* und *E. Engel*, *Mh. Chem.* **78**, 29 (1947).

¹⁴ *B. Groth*, Dissertation Universität Uppsala (1926).

¹⁵ *L. M. Ellis* und *E. E. Reid*, *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 1674 (1932).

¹⁶ *Th. Wagner-Jauregg* und *Th. Lennartz*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 27 (1941).

reaktion wird und Mercaptane überhaupt nur in wasserfreiem Lösungsmittel gewonnen werden können. Demgegenüber ist unsere Mercaptan- ausbeute in wäßrigem NaSH bemerkenswert.

Bei der Umsetzung von 3-Chlorbutanon-(2) mit Natriumsulfid entsteht der Thioäther bevorzugt, aber als Nebenprodukt wurden 10,2% 3-Mercapto-butanon-(2) erhalten.

Bereits bei längerem Stehen, viel rascher durch Erwärmen, geht 3-Mercapto-butanon-(2) unter Wasserabspaltung in 2,3,5,6-Tetramethyl-

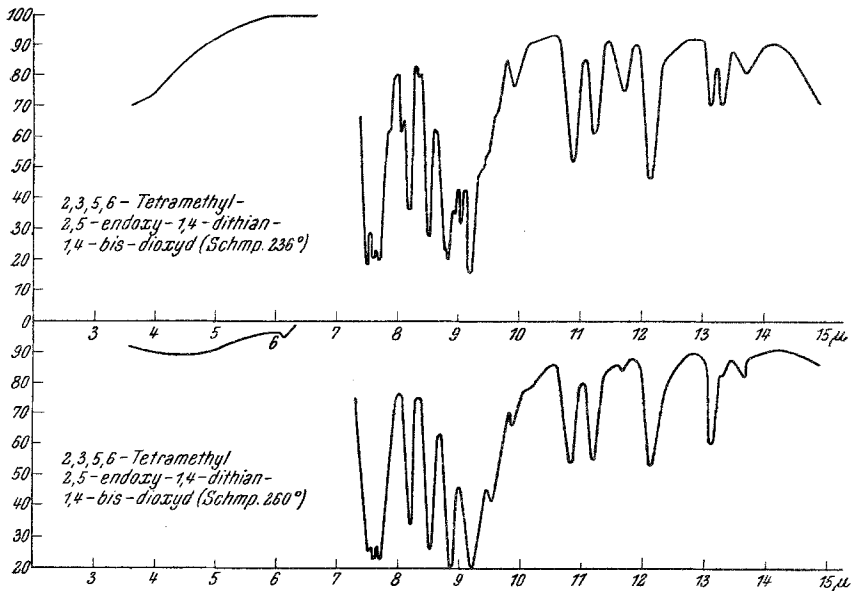


Abb. 1.

2,5-endoxy-1,4-dithian (I) vom Schmp. 19,5° über. Durch Oxydation einer wäßrigen Emulsion mit der berechneten Menge KMnO_4 wurde das 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyd erhalten. Nach oftmaligem Umkristallisieren war der Schmp. noch nicht ganz scharf bei 114 bis 116°. Wir erklärten die Schwierigkeit der Reinigung zunächst mit der Gegenwart des 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyds, das als Nebenprodukt isoliert wurde.

Bei der Oxydation von I mit der für die Bildung von 2 Sulfongruppen berechneten Permanganatmenge wurden jedoch zwei Produkte mit der Summenformel des 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyds erhalten: eines durch Extraktion des Rohproduktes mit Alkohol, das bei 236° schmolz, eines durch Extraktion mit Benzol vom Schmp. 260°. Beide ließen sich ohne Änderung ihrer Schmp. sublimieren und gaben in

Mischung Schmelzpunktsdepression. Auch bei der Permanganatoxydation in Eisessig wurden beide Disulfone — und zwar in besserer Ausbeute von zusammen 65% — erhalten.

Die UR-Spektren der bei 236 und 260° schmelzenden Verbindungen (Abb. 1) wurden mit dem Spektrum des 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithians-1,4-bis-dioxyds (Abbildung 2), dessen Konstitution durch eindeutige Abbaureaktionen festliegt, verglichen.

Bei allen drei Verbindungen waren starke Banden um 7,6 μ und 8,9 μ vorhanden. Beim Dimethylprodukt fällt letztere knapp neben die Ätherbande. Die Spektren der Verbindungen der Schmp. 236 und 260° sind einander so ähnlich, daß ihre enge Verwandtschaft erwiesen erscheint. Die

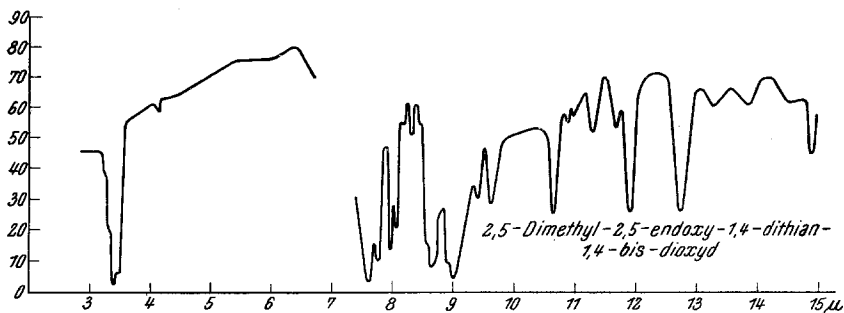
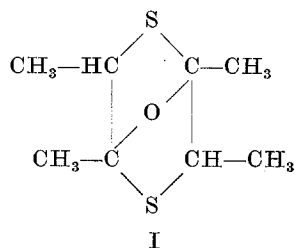


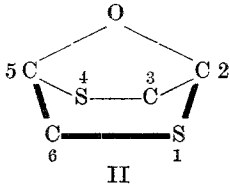
Abb. 2.

Verbindungen sind frequenzmäßig als Isomere anzusprechen, da die Maxima beider Spektren gleiche Frequenzlagen bei stellenweisen Intensitätsunterschieden zeigen. Als Unterschiede seien nur folgende erwähnt: Die Verbindung vom Schmp. 236° besitzt zusätzlich eine schwache Bande bei 8,1 μ und eine mittelstarke bei 13,35 μ . Die bei 260° schmelzende Verbindung dagegen zeigt zusätzlich eine schwache Bande bei 9,55 μ . Die Bande bei 11,7 μ ist bei der Verbindung vom Schmp. 236° mittelstark, bei der Verbindung vom Schmp. 260° sehr schwach ausgebildet.

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die verschiedenen schmelzenden Verbindungen stereoisomere 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyde sind.

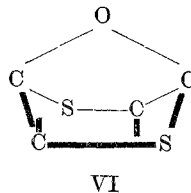
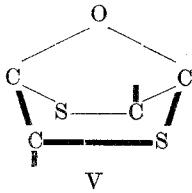
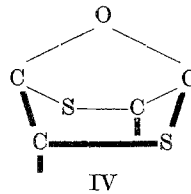
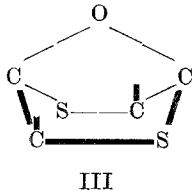
Es war daher zu vermuten, daß auch das Endoxydithian I eine bisher nicht trennbare Mischung stereoisomerer Formen darstellt. Modellbetrachtungen am nicht substituierten Ringsystem zeigen, daß die Sauerstoffbrücke nur in cis-Verknüpfung aus einer Wannenform des Dithianrings möglich ist. Man hat also ein ähnliches Modell (II) in Körbehenform zu wählen wie für den Campher. Eine Bildung der Sauerstoffbrücke aus

der Sesselform des Dithianringes scheint nicht möglich. Substitution durch Alkylgruppen an den C-Atomen 2 und 5 kann keinen Anlaß zur Bildung Isomerer geben. Dementsprechend ist das 2,5-Dimethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian eine einheitliche Verbindung. Auch das Monosulfon und das Disulfon dieser Verbindung sind nach Modellbetrachtungen einheitlich.



Anders verhält sich das 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian. Die beiden Methylgruppen in den Stellungen 2 und 5 sind für die Stereoisomerie belanglos. Maßgebend sind die Methylgruppen an den C-Atomen 3 und 6, die entsprechend den Formeln III bis VI unterschiedliche Lagen in bezug auf die Sauerstoffbrücke einnehmen können.

Da die Verbindungen V und VI identisch sind, sind 3 Isomere möglich. Beim 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd ist die Gleichwertigkeit der Methylgruppen an den Kohlenstoffatomen 3 und 6 aufgehoben und daher sind 4 Stereoisomere denkbar; beim 1,4-Bisdioxyd dagegen wieder drei.



Wir haben große Mühe darauf verwendet, die Verbindung I in Isomere aufzutrennen. Chromatographische Adsorption an Al_2O_3 war erfolglos. Die Papierchromatographie bot wegen der Lipoidlöslichkeit der Verbindung zwar Schwierigkeiten, scheiterte aber an ihrer campherartigen hohen Flüchtigkeit.

Wir hatten daher die Absicht, I mit Methyljodid in ein wasserlösliches und nicht flüchtiges Sulfoniumjodid zu verwandeln und dieses papierchromatographisch zu trennen. Als Reaktionsprodukt konnte aber nur Trimethylsulfoniumjodid gefaßt werden. Ähnliche Reaktionen, die in einer weiteren Umlagerung primär gebildeter Sulfoniumsalze bestehen, sind in der Literatur bekannt.

Bei monatelangem Stehen von Verbindung I kristallisierte jedoch ein Anteil der bei Raumtemperatur öligen Verbindung; dieser wurde vom restlichen Öl abgetrennt und bis zum Schmp. 28° gereinigt.

Die Verbindung gab bei der Permanganatoxydation das bei 236° schmelzende Disulfon in sofort reiner Form. Wir vermuten daher, daß

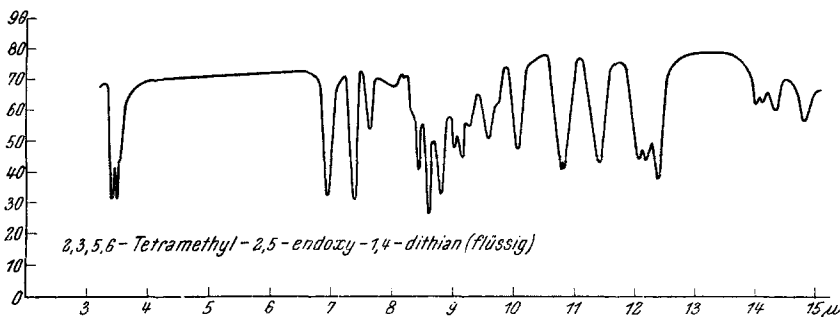


Abb. 3.

die bei 28° schmelzende Verbindung ein reines Isomeres ist. Dagegen gelang es bisher nicht, die anderen theoretisch möglichen zu isolieren.

Eine weitere Stütze erhält diese Annahme durch Vergleich des UR-Spektrums der ursprünglichen Verbindung I (Schmp. 19,5°) (Abb. 3) mit dem des 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithians (Schmp. 28°) (Abb. 4).

Zur Aufnahme der Spektren lagen beide Verbindungen in flüssiger Form vor. Es zeigen sich dabei fast dieselben Banden ohne merkbare Frequenzverschiebungen. Die C—S—C-Gruppierung kann durch keine auffallende Bande charakterisiert werden; die C—O—C-Gruppierung ist dagegen in der stärkeren Bandengruppe zwischen 8 und 9 μ enthalten.

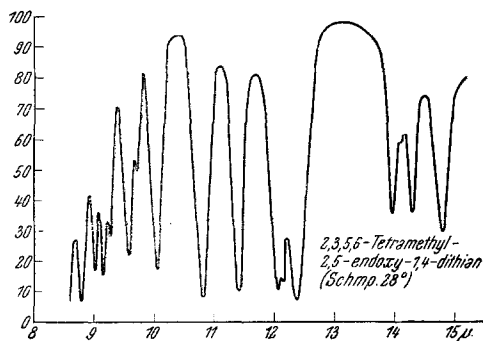


Abb. 4.

Der Unterschied der Spektren liegt nur darin, daß 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian (Schmp. 28°) die Bande bei 12,15 μ nur noch als schwaches Maximum und die Bande bei 14,1 μ nur noch als Schulter zeigt.

Aus dem Vergleich der beiden Spektren kann der Schluß gezogen werden, daß es sich beim 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian (Schmp. 28°) um eines der Isomeren in weitgehend reiner Form handelt, während Verbindung I ein Isomerengemisch darstellt.

Die obigen Spektren lassen leider keine Schlüsse auf die räumliche Anordnung der Methylgruppen zu, doch fassen wir ihre Veröffentlichung als Beitrag zur Klärung des sterischen Aufbaues dieses Ringsystems auf, den wir hiermit zur Diskussion stellen. Eine weitere präparative Bearbeitung dieses Gebietes, verbunden mit einer Bereicherung der UR-Spektren schwefelhaltiger Ringsysteme, läßt jedoch eine Klärung der Isomerieverhältnisse dieser Verbindungsklasse erhoffen.

Experimenteller Teil.

3-Mercapto-butanon-(2).

In eine Lösung von 28 g NaOH in 280 ml Wasser wurde unter Eiskühlung 1 Äquival. H_2S eingeleitet. Die erhaltene Lösung von Natriumhydrogensulfid wurde bei 0° tropfenweise unter starkem mechanischem Rühren im Laufe von $\frac{1}{2}$ Std. mit 68,0 g 3-Chlorbutanon-(2) versetzt. Das Rühren wurde eine weitere $\frac{1}{2}$ Std. fortgesetzt. Das ausgeschiedene hellgelbe Öl wurde mit 3mal 50 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Na_2SO_4 getrocknet, im Vak. eingedampft und der Rückstand bei 8 Torr fraktioniert.

1. Fraktion: 39° , 3-Mercapto-butanon-(2). Ausbeute 36,8 g (50,5% d. Th.).

2. Fraktion: 39 bis 111° , 3,9 g.

3. Fraktion: 111 bis 128° , 6,5 g Bis-(butanon-2-yl-3)-sulfid.

Das 3-Mercapto-butanon-(2) trübt sich schon nach kurzem Aufbewahren; innerhalb 5 Stdn. bei Raumtemp. bilden sich Wassertropfen. Die Verbindung ist schw. in Wasser, ll. in Alkohol, Äther, Pyridin und wäßrigen Laugen.

Bleiverbindung: 8,0 g 3-Mercapto-butanon-(2) in 150 ml Alkohol mit einer 20%igen wäßr. Lösung von 50,0 g Bleiacetat versetzt. Nach einigen Stdn. wurde der Niederschlag — 13,4 g — abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Glänzende Plättchen, Zersp. 191° . Zur Analyse bei 10 Torr und Raumtemp. über P_2O_5 getrocknet. Trocknen bei 0,2 Torr und erhöhter Temp. von 56 oder 100° führt zur Zersetzung.

Gef. C 13,34, 13,50, H 1,70, 1,57.

S-p-Nitrobenzoylverbindung: 1,0 g 3-Mercapto-butanon-(2) in 5 ml wasserfreiem Pyridin mit 3,6 g p-Nitrobenzoylchlorid kurz erwärmt und 2 Stdn. stehen gelassen. Mit Wasser versetzt und 3mal mit je 25 ml Äther ausgeschüttelt. Ätherlösung von p-Nitrobenzoesäureanhydrid abfiltriert und mit verd. Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Rückstand kristallisiert aus Alkohol, hellgelbe Kristalle. Ausbeute 1,0 g (41,2% d. Th.). Zersp. 64° .

Zur Analyse bei 35° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{11}H_{11}O_4NS$. Ber. C 52,16, H 4,38, S 12,66, N 5,53.

Gef. C 52,08, 52,13, H 4,15, 4,20, S 12,62, 12,53, N 5,74, 5,62.

Bis-(butanon-2-yl-3)-sulfid.

a) *Reinigung des Nebenproduktes von 3-Mercapto-butanon-(2)*. Fraktion vom Sdp.₈ 111 bis 128° in wenig Äther gelöst, mit 20 ml Wasser geschüttelt und mit einigen Tropfen 1 n NaOH bis zur bleibenden phenolphthaleinalkalischen Reaktion versetzt. Ätherlösung über K_2CO_3 getrocknet, einge-

dampft. Rückstand hellgelbes Öl vom Sdp.₁₁ 123°. Ll. in Alkohol und Äther, schwl. in Petroläther. Ätherlösung gibt beim Kühlen mit Kohlensäureschnee-Methanol Kristalle, die anschließend im Kugelrohr bei 0,2 Torr und 80° Luftbadtemp. destilliert wurden. Farbloses Öl, Schmp. 2°.

$C_8H_{14}O_2S$. Ber. S 18,40. Gef. S 18,57, 18,80.

b) *Herstellung aus 3-Chlor-butanon-(2) und Natriumsulfid.* 40,0 g $Na_2S \cdot 9 H_2O$ in 100 ml Wasser wurden auf 0° gekühlt und unter starkem Rühren und Kühlen langsam mit 30,0 g 3-Chlor-butanon-(2) versetzt. Nach weiteren 20 Min. Rühren wurde 2mal mit je 30 ml Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde bei 9 Torr fraktioniert.

Fraktion 1: Sdp. 37 bis 39°, 3,0 g (10,2% d. Th.) 3-Mercapto-butanon-(2), identifiziert als S-p-Nitrobenzoylverbindung.

Fraktion 2: Sdp. 39 bis 120°, 1,6 g.

Fraktion 3: Sdp. 120 bis 126°, 7,2 g (29,4% d. Th.) Bis-butanon-2-yl-3)-sulfid. Nochmals bei 126°/10 Torr destilliert.

4-Phenylsemicarbazon: 1,0 g Bis-(butanon-2-yl-3)-sulfid in 5 ml Alkohol mit 3,2 g 4-Phenylsemicarbazid · HCl in wenig Wasser versetzt. Die sofortige Fällung durch mehrstündiges Stehen vervollständigt, hierauf mit wäbr. Natriumacetatlösung versetzt und noch 2 Stdn. stehen gelassen. Ausbeute 2,4 g (93,8% d. Th.). Aus Pyridin umkristallisiert und mit Alkohol gewaschen. Farblose Kristalle, Zersp. 233°.

Zur Analyse bei 56° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_{22}H_{28}O_2N_6S$. Ber. C 59,97, H 6,40, S 7,28, N 19,08.

Gef. C 60,13, 60,40, H 6,16, 6,17, S 7,26, 7,40, N 19,35.

Umsetzung von 3-Mercapto-butanon-(2) mit Phenylhydrazinacetat.

2,0 g 3-Mercapto-butanon-(2) in 10 ml Alkohol wurden mit 4,0 g Phenylhydrazin in 10 ml 50%iger Essigsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. 0,4 g Kristalle wurden aus Essigeste umkristallisiert. Zersp. 253°. Mischschmp. mit dem Phenylsazon des Diacetyls gab keine Depression.

$C_{18}H_{18}N_4$. Ber. C 72,15, H 6,81. Gef. C 72,16, H 6,59.

2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

55,3 g 3-Mercapto-butanon-(2) wurden im offenen Rundkolben 8 Stdn. am Wasserbad erhitzt, anschließend in wenig Äther gelöst, mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vak. von 8 Torr fraktioniert.

Fraktion 1: Sdp. 37 bis 95°, 15 g einer Mischung von unverändertem 3-Mercapto-butanon-(2) und 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

Fraktion 2: Sdp. 95 bis 96°, 26,4 g (50,5% d. Th.) 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian.

Fraktion 3: Sdp. 96 bis 115°, 4,7 g.

Rückstand: Dunkles Öl, das bei Ölbadtemp. 190° nicht destillierte.

Fraktion 2 ist ein schwachgelbes Öl, das im 4fachen Volumen absol. Methanol gelöst, durch Kühlung mit CO_2 -Aceton kristallisierte und im Kugelrohr im Vak. destilliert wurde. Schmp. 19,5°. Campherähnlicher Geruch. Ll. in Methanol, Äthanol, Äther und Aceton, schwl. in Wasser.

$C_8H_{14}OS_2$. Ber. C 50,48, H 7,42, S 33,69.

Gef. C 50,50, 50,45, H 7,31, 7,30, S 34,07, 33,93.

Aus dem Öl schieden sich nach mehrmonatlichem Stehen bei Raumtemp. Kristalle ab, die aus Ätherlösung mit CO₂-Aceton kristallisierten. Schmp. 28°.

Trimethylsulfoniumjodid.

3,0 g 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian mit 12,0 g Methyljodid im Bombenrohr 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. 10 Stdn. stehen gelassen, abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. 1,2 g (18,6% d. Th.). Zersp. 115° aus Äthanol.

C₃H₉SJ. Ber. S 15,71, J 62,19. Gef. S 15,59, J 62,12.

2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1-dioxyd.

26,4 g 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian wurden durch starkes Rühren in 300 ml Wasser emulgiert, auf 0° gekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Lösung von 29,0 g KMnO₄ in 750 ml Wasser im Laufe von 3 Stdn. versetzt. Das Rühren wurde 1/2 Std. fortgesetzt, Mangan(IV)-oxyhydrat durch gelindes Erwärmen in eine leichter filtrierbare Form überführt und abgesaugt. Das wäbr. Filtrat wurde 3mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, der Ätherauszug mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Aus dem öligen Rückstand schieden sich mit Petroläther farblose Kristalle ab. Ausbeute 2,6 g (8,35% d. Th.). Aus Benzin Sdp. 100 bis 120° umkristallisiert, Schmp. 114 bis 116°.

Zur Analyse bei 0,2 Torr und einer Luftbadtemp. von 80 bis 90° im Kugelrohr sublimiert.

C₈H₁₄O₃S₂. Ber. C 43,22, H 6,35, S 28,84. Gef. C 42,68, H 6,29, S 28,46.

Die Petroläther-Mutterlaugen hinterließen ein Öl, aus dem 11,2 g unverändertes 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian gewonnen wurden.

Das Mangan(IV)-oxyhydrat wurde mit schwefliger Säure gelöst. Ungelöste, farblose Kristalle wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. 1,5 g; aus Benzol umkristallisiert Schmp. 260°, also eines der später beschriebenen 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyde.

2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian-1,4-bis-dioxyd.

a) *Oxydation in wäßriger Emulsion.* 10,0 g 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian in 100 ml Wasser wie oben beschrieben mit einer Lösung von 22,0 g KMnO₄ in 600 ml Wasser oxydiert. Der abgesaugte Braunstein wurde in Wasser suspendiert und durch Einleiten von SO₂ gelöst. Farblose, durch öliges Ausgangsmaterial verunreinigte Kristalle abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute zirka 5 g, in zwei gleichen Teilen getrennt aufgearbeitet.

Teil 1 mit 100 ml Alkohol rückflußgekocht und durch Heißwassertrichter filtriert. 0,9 g (6,8% d. Th.) farblose Kristalle, nochmals aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 236°. Umkristallisieren aus Benzol veränderte den Schmp. nicht.

Teil 2 wurde mit 100 ml Benzol unter Rückfluß gekocht und durch Heißwassertrichter filtriert. 0,8 g (6% d. Th.) farblose Kristalle, nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 260°. Umkristallisieren aus Alkohol verändert den Schmp. nicht. Die Verbindung vom Schmp. 236° zur Analyse bei 0,001 Torr und Luftbadtemp. 180 bis 185° im Kugelrohr sublimiert.

$C_8H_{14}O_5S_2$. Ber. C 37,78, H 5,50, S 25,21.
Gef. C 37,95, 37,75, H 5,72, 5,67, S 24,97, 24,91.

Die Verbindung vom Schmp. 260° wurde zur Analyse bei 80° und 0,2 Torr über P_2O_5 getrocknet.

$C_8H_{14}O_5S_2$. Ber. C 37,78, H 5,50, S 25,21.
Gef. C 37,62, 37,82, H 5,56, 5,76, S 25,10, 25,22.

b) *Oxydation in Eisessig*. 10,0 g 2,3,5,6-Tetramethyl-2,5-endoxy-1,4-dithian in 80 ml Eisessig unter starkem mechanischen Rühren und Wasserkühlung während 2 Stdn. mit 22,0 g feingepulvertem $KMnO_4$ versetzt. Eisessig im Vak. abdestilliert, Rückstand mit 50 ml Wasser aufgenommen und SO_2 bis zur Entfärbung eingeleitet. Die abgeschiedenen farblosen Kristalle abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. 8,7 g (65% d. Th.).

Den Herren *H. Tschamler*, *R. Leutner* und *F. Grass* sind wir für die Aufnahmen der UR-Spektren und deren Auswertung zu Dank verpflichtet.

Sämtliche Analysen wurden von den Herren Dr. *H. Wagner* und Dr. *W. Padowetz* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätslaboratoriums ausgeführt.