

ARTHUR LÜTTRINGHAUS und ALFRED BRECHLIN¹⁾

Cyclische Disulfide, III²⁾

cis- und trans-2.3-Dithia-decalin

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

(Eingegangen am 1. Juni 1959)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag zugeeignet

*cis- und trans-2.3-Dithia-decalin werden auf zwei Wegen dargestellt, ihre Eigen-
schaften mit denen ähnlicher cyclischer Disulfide verglichen, die Konstella-
tionen diskutiert.*

Mesomeriefähige fünfgliedrige 1.2-Disulfidringe, wie Trithione oder die deren Grund-
system enthaltenden 1.2-Dithiyliumsalze von U. SCHMIDT³⁾ sind auffallend stabil,
entsprechend der Bindungsverkürzung und Einebnung durch den „aromatischen“
Charakter⁴⁾, wie kürzlich durch Röntgenstrukturbestimmung bestätigt⁵⁾. Dem-
gegenüber weisen bekanntlich alle nichtaromatischen 1.2-Dithiolane (1.2-Dithia-
cyclopentane) erhöhten Energiegehalt, also beachtliche Spannung auf, die, abgesehen
von der Einzwängung zweier langer C—S-Bindungen (~ 1.81 Å) und einer S—S-Bin-
dung (~ 2.04 Å) in einen Fünfring, vor allem auf die Elektronenstruktur der Di-
sulfid-Schwefelatome zurückgeht: die Gruppe  hat im energetischen
Minimum diedrische Konstellation mit den beiden C—S-Bindungen in um 90° ge-
kreuzten Ebenen. Während diese Spannung qualitativ — schon gemäß der chemischen
Reaktionsbereitschaft z. B. des wichtigsten Vertreters, der α -Liponsäure — außer
Zweifel steht, ist der quantitative Betrag der Gesamtspannung, die sich aus Winkel-
deformations-, Stauchungs-, Streckungs- und Torsionsspannung zusammensetzt,
außerordentlich umstritten; die z. T. auf vorbehaltstreichen Messungen, z. T. auf
gründlichen Schätzungen basierenden Werte liegen zwischen knapp 4 und 30 kcal/
Mol!⁶⁾.

Die Ungewissheit ist bei dem höheren Homologen, dem 1.2-Dithia-cyclohexan, noch
größer; denn bei diesem System, das sowohl J. G. AFFLECK und G. DOUGHERTY⁷⁾
(an unreiner Substanz) wie auch CALVIN und seine Mitarbeiter⁶⁾ für noch gespannt

¹⁾ Aus der Dissertat. A. BRECHLIN, Univ. Freiburg 1956; vorgetragen von A. L. auf dem
Schwefelsymposion Freiburg/Brsg., April 1955.

²⁾ II. Mitteil.: A. LÜTTRINGHAUS und H. PRINZBACH, Liebigs Ann. Chem. **624**, 79 [1959].

³⁾ Chem. Ber. **92**, 1171 [1959].

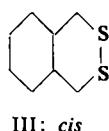
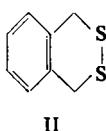
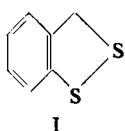
⁴⁾ A. LÜTTRINGHAUS, Angew. Chem. **59**, 244 [1947]; **60**, 71 [1948].

⁵⁾ W. L. KEHL und G. A. JEFFREY, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 807 [1957].

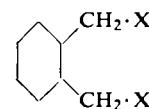
⁶⁾ J. S. BARLTROP, P. M. HAYES und M. CALVIN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4348 [1954];
C. SUNNER, Nature [London] **176**, 217 [1955]; A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE, Liebigs Ann. Chem. **614**, 66 [1958]; G. BERGSON und L. SCHOTTE, Acta chem. scand. **12**, 367 [1958];
L. SCHOTTE und G. BERGSON, Ark. Kemi **13**, 47 [1959].

⁷⁾ J. org. Chemistry **15**, 865 [1950].

ansahen, sind die Effekte wesentlich geringer und undefinierter. Wir haben deshalb zunächst versucht, die Disulfidgruppe in Systeme möglichst definierter Struktur-,



IV: *trans*



V: X = Br, *cis*

VI: X = Br, *trans*

VII: X = SH, *cis*

VIII: X = SH, *trans*

Konfigurations- und Konstellationsverhältnisse einzubauen, um dann die Eigenschaften derartiger 5- und 6-gliedriger Cyclo-Disulfide zu studieren. Über *1,2-Dithia-hydrindan* (I) und *2,3-Dithia-tetralin* (II) wurde bereits kurz berichtet⁸⁾. Die vorliegende, 1955/56 ausgeführte Untersuchung beschäftigt sich mit *cis*- und *trans*-*2,3-Dithia-decalin* (III und IV). Das *trans*-Isomere sollte den Einbau des C—S—S—C-Zickzacks spannungsfreier gestatten als die *cis*-Form.

Zur Darstellung der beiden Isomeren III und IV wählten wir folgenden Weg; er hatte den Vorteil, in den ersten Stufen von anderen Autoren (vgl. Versuchsteil) schon gut durchgearbeitet zu sein: Das Diels-Alder-Addukt aus Maleinsäure-anhydrid und Butadien, das *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid, wurde in den Diäthylester verwandelt, dieser mittels Raney-Nickels unter Druck zum *cis*-Hexahydrophthalsäure-diäthylester hydriert. Dessen Reduktion mittels Lithiumalanats zum *cis*-1,2-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan verlief zufriedenstellend. Gegenüber einer direkten Bis-Tosylierung oder Verwandlung in Halogenide erwies sich der Umweg über das mit Schwefelsäure gut zugängliche *cis*-2-Oxa-hydrindan als vorteilhafter, da dieses wegen seiner Wasserdampfflüchtigkeit leicht zu reinigen war. Die anschließende Öffnung des Ätherringes zum *cis*-1,2-Bis-brommethyl-cyclohexan (V) verlief ebenfalls glatt.

Der Weg zum *trans*-Dibromid (VI) gabelte vom ersten auf der Stufe des Hexahydrophthalsäureesters ab; dieser wurde nach W. HÜCKEL und E. GOTTH⁹⁾ mittels Natriumäthylats zum *trans*-Ester isomerisiert. Dessen Umwandlung in das *trans*-Dibromid VI erfolgte in allen Stufen analog der *cis*-Reihe.

Die Gewinnung der cyclischen Disulfide III und IV geschah zunächst, wie früher beim Dithiatetralin, durch FeCl_3 -Dehydrierung der Dithiole VII und VIII, die über die kristallisierten Bis-Isothiuroniumverbindungen gewonnen wurden. Beide Disulfide kristallisierten ausgezeichnet aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 41.5° (III, *cis*) bzw. 57° (IV, *trans*). In Mischung ist die Depression so stark, daß Verflüssigung eintritt; das spricht sehr für die Reinheit beider Isomeren sowie für die morphologische Differenziertheit, ist doch sonst die Mischkristallbildung um so verbreiteter, je mehr der Molekülbau sphärisch wird¹⁰⁾; andererseits ist damit auch gegenüber Fremdmolekülen starke Schmelzpunktsdepression (entsprechend niedriger Schmelzwärme) verbunden¹⁰⁾. Der Geruch von III und IV ist mehr terpenartig als

⁸⁾ A. LÜTTRINGHAUS und K. HÄGELE, Angew. Chem. 67, 304 [1955].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 447 [1925].

¹⁰⁾ Vgl. J. PIRSCH, Angew. Chem. 51, 73 [1938].

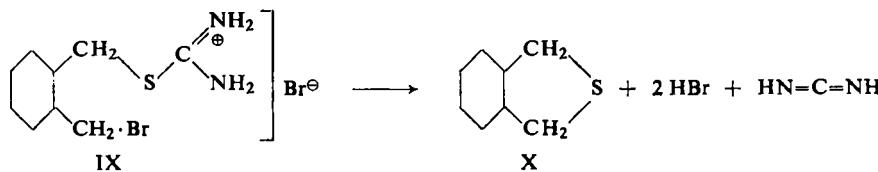
an Schwefelverbindungen erinnernd; bemerkenswerterweise erinnert das Dithiatetralin (II) im Geruch auch deutlich an Naphthalin⁸⁾.

Die Disulfide III und IV sind fast in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, widerstehen der Einwirkung von Licht und Sauerstoff längere Zeit und sind im Gegensatz zu II, das schon gegen das Alkali des Glasgefäßes empfindlich ist, gegen wäßrige Säuren und Laugen selbst in der Siedehitze auffallend beständig. Mit Bleiacetat- oder Quecksilber(II)-chlorid-Lösung geben sie keine schwerlöslichen Addukte.

Bestrahlt man die ätherischen Lösungen der Dithiadecaline III und IV mit ultraviolettem Licht, so beobachtet man eine Sprengung der S-S-Bindung unter Auftreten von SH-Gruppen, wie die Bildung schwerlöslicher Mercaptidniederschläge mit Pb^{2+} - und Ag^+ -Lösungen, der positive Ausfall der Jod-Azid-Reaktion, sowie im IR-Spektrum das Auftreten der für die SH-Gruppe charakteristischen Bande bei $2544/cm (3.93\mu)$ anzeigen.

Für die Konstitution von III und IV beweisend war die Reduktion mit Zink und 50-proz. Schwefelsäure; sie führte zu den entsprechenden 1,2-Bis-mercaptomethylcyclohexanen VII und VIII zurück. Zur Identifizierung dienten die Bis-*p*-nitrobenzoate.

Schließlich konnten wir die Dithiadecaline III und IV auch direkt aus den Dibromiden V bzw. VI und Na_2S_2 in alkoholisch-wäßrigem Medium erhalten, wahrscheinlich infolge der Stabilität von III und IV gegen Alkali. Bei dieser Art der Darstellung macht sich jedoch in stärkerem Maße eine Nebenreaktion bemerkbar. Sowohl bei der *cis*- als auch bei der *trans*-Verbindung kommt es zur Bildung einer farblosen Flüssigkeit charakteristischen Geruchs, die mit $HgCl_2$ -Lösung einen farblosen Niederschlag bildet. Durch Vergleich der Schmelzpunkte der $HgCl_2$ -Addukte und der Infrarotspektren mit den Angaben der Literatur¹¹⁾ konnten diese Nebenprodukte als *cis*- bzw. *trans*-2-Thia-hydridan (X) identifiziert werden¹²⁾.



Diese 2-Thia-hydridane treten auch bei der Darstellung der Isothiuroniumsalze durch Kochen der neutralen methanolischen Lösungen der Dibromide V und VI mit Thioharnstoff auf, auch mit überschüssigem. Diese Nebenreaktion führt besonders im Falle der *cis*-Verbindung zu einer beträchtlichen Ausbeuteverminderung. Sie beruht zweifellos darauf, daß die Weiterreaktion des (isolierbaren!) *Mono*-Thiuroniumsalzes (IX) zum Bis-Salz, besonders bei der *cis*-Verbindung, sterisch behindert, der Ringschluß zum Thiophanderivat (X) dagegen begünstigt ist. Ähnliches gilt wohl für die Umsetzung mit Na_2S_2 .

11) S. F. BIRCH, R. A. DEAN und E. V. WHITEHEAD, J. org. Chemistry 19, 1449 [1954].

12) BARTROP, HAYES und CALVIN⁶⁾ haben die analoge Bildung von Trimethylenulfid neben dem Disulfid aus Trimethylenbromid und Na_2S_2 als sehr wahrscheinlich angenommen.

Die UV-Absorptionsspektren des *cis*- und des *trans*-2,3-Dithia-decalins zeigen die typischen Maxima der Sechsring-Disulfide: *cis* (III): $\lambda_{\max 1}$ 213 m μ , $\lambda_{\max 2}$ 295 m μ ; *trans* (IV): $\lambda_{\max 1}$ 212 m μ , $\lambda_{\max 2}$ 290 m μ .

Liegen auch diese Maxima bei beiden Isomeren sehr ähnlich, so fällt doch auf, daß das *cis*-Isomere deutlich längerwellig absorbiert, im Sinne CALVINS⁶⁾ also etwas höhere Spannung aufweisen muß. Am Kalottenmodell läßt sich das *trans*-Disulfid IV mühelos in der idealen Sessel-Sessel-Form des *trans*-Decalins mit einem Minimum an PITZER-Spannung aufbauen, wobei zugleich eine Annäherung an den idealen 90°-Diederwinkel der C—S—S—C-Gruppe bis auf rund 75° möglich ist. Beim *cis*-Isomeren III ist die Entscheidung schwieriger, und keine der vielen möglichen Konstellationen befriedigt energetisch. Die HASSELSche¹³⁾ 2-Sessel-Konstellation des *cis*-Decalins bringt für III zwar den Vorteil, daß auch hier die Annäherung an den Diederwinkel bis auf 65—70° möglich wird, bei zugleich wenig PITZER-Spannung. Jedoch kommt es dann zwangsläufig zu einer deutlichen STOLLSchen Opposition nicht benachbarter CH₂-Gruppen, wie man sie sonst nur bei *Monocyclen* mittlerer Größe kennt, hier aber bemerkenswerterweise von Wasserstoffatomen z. B. von C-1 des Disulfidringes mit solchen von C-5 und C-7 des *anderen*, carbocyclischen Ringes. Dennoch erscheint eine solche einseitig gekrümmte 2-Sessel-Konstellation für III am wahrscheinlichsten, denn nur sie gestattet der Disulfidgruppe die weitgehende diedrische Winkelung, wie sie der Ähnlichkeit der UV-Spektren von III und IV sowie der überraschenden Stabilität auch des *cis*-Isomeren III entspricht.

Die für III vorgeschlagene Konstellation gibt eine von IV so stark abweichende Molekülgestalt, daß die erwähnte starke Schmp.-Depression, also das Ausbleiben einer Mischkristallbildung zwischen III und IV verständlich wird.

Inzwischen haben A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE⁶⁾ in einer sorgfältigen Untersuchung die relativ große Stabilität auch einfacher sechsgliedriger Disulfidringe, z. B. des unsubstituierten Dithiacyclohexans, festgestellt. Sie steht in Parallele zur überraschenden Stabilität des analogen Cyclo-Peroxyds, des erst kürzlich von R. CRIEGEE und G. MÜLLER¹⁴⁾ zugänglich gemachten 1,2-Dioxans. Sie wird durch einfache Substitution noch erhöht, wie das noch deutlicher am 5-Ring (vgl. z. B. die gut zugängliche α -Liponsäure mit dem ungewöhnlich labilen einfachen Trimethylendisulfid!) erkennbar ist; daß der Einbau in sterisch präformierte Systeme noch wirksamer ist, belegen III und besonders IV, beide ungleich stabiler als das entsprechende halbaromatische II oder das 1,2-Dithia-cyclohexen-(4)^{15, 16)}, die infolge der Ringversteifung der nichtebenen Konstellation um die S—S-Gruppe mehr Widerstand bieten. π -Elektronenwechselwirkung von nur einer Seite her kann eine (nur mäßige) Stabilisierung erwirken, wie die erfolgreiche Darstellung von I gezeigt hat, das etwas langlebiger als Trimethylendisulfid⁶⁾ ist.

Über eine Reihe weiterer 1,2-Dithia-cyclohexan-Derivate, die Hr. KABUSS inzwischen hergestellt hat, wird später berichtet werden. Wir hoffen, 1,2-Dithia-Ringe

¹³⁾ O. HASSEL, Tidsskr. Kjemi, Bergves. 3, 32 [1943]; O. BASTIANSEN und O. HASSEL, Nature [London] 157, 765 [1946].

¹⁴⁾ Chem. Ber. 89, 238 [1956].

¹⁵⁾ A. SCHÖBERL und H. GRÄFJE, I. c. 6).

¹⁶⁾ S. KABUSS, Diplomarbeit Univ. Freiburg/Brsg. 1959.

derart versteifen zu können, daß die Energieschwelle genügt, optische Antipoden (z. B. XI und XII) eines neuen Asymmetrietyps greifbar zu machen.



Herr Prof. Dr. Dr. J. KIMMIG, Hamburg-Eppendorf, hat gefunden, daß IV u. a. in Verdünnungen bis 1:100000 das Wachstum von *Staph. aureus* unterdrückt. Ihm sei auch für weitere Prüfungen herzlich gedankt.

Herrn Dr. Dr. h.c. Karl MERCK, Darmstadt, dankt der Zweitgenannte von uns verbindlich für ein Forschungsstipendium, dem FONDS DER CHEMIE für eine zuvor gewährte Forschungsbeihilfe sowie für Unterstützung mit Sachmitteln. Den Herren Prof. Dr. R. MECKE und Dozent Dr. W. LÜTTKE verdanken wir die Benutzungserlaubnis für IR-Geräte und zahlreiche Ratschläge. Die IR-Spektren befinden sich in der Kartei des Inst. f. Physikal. Chemie der Univ. Freiburg/Brsg. Weitere Spektren sowie nähere Betrachtungen zur Konstellation, Abbildungen usw. vgl. l. c.¹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. *cis*-Reihe

Vorprodukte

Nach A. C. COPE und E. C. HERRICK¹⁷⁾ wurden dargestellt: *cis*- Δ^4 -Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid (Ausb. 90% d. Th.); daraus der *Diäthylester*, Sdp.₁ 111–113° (Lit.¹⁷⁾: Sdp.₅ 129 bis 131°, Ausb. 92% d. Th.; daraus durch Hydrierung mit Raney-Nickel in Methanol bei 125 at und 60° das *cis*-Bis-carbäthoxy-cyclohexan, Sdp._{1.5} 105–107° (Lit.¹⁷⁾: Sdp.₉ 130–132°.

Daraus *cis*-1,2-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan nach G. A. HAGGIS und L. N. OWEN¹⁸⁾, Sdp._{1.5} 138–141° (Lit.¹¹⁾: Sdp._{1.5} 129.6°, Schmp. 49–50° (Lit.:¹⁸⁾ 42–43°); daraus *cis*-2-Oxa-hydrindan nach l. c.¹¹⁾, Sdp.₂₈ 80°, Ausb. 96% d. Th. Daraus *cis*-1,2-Bis-brommethyl-cyclohexan¹¹⁾ (V), Sdp._{0.5} 77–80° (Lit.¹¹⁾: Sdp.₂ 103–106°, Ausb. 63% d. Th.

cis-Hexahydro-o-xylylen-bis-isothiuroniumbromid: In die Lösung von 20 g *Thioharnstoff* in 250 ccm kochendem Alkohol läßt man durch den Rückflußkühler 32.5 g des *Dibromids V*, gelöst in 100 ccm Alkohol, innerhalb von 40 Min. eintropfen, kocht noch 3 Std. und saugt tags darauf den Kristallbrei ab. Aus absol. Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 256–260° (Zers.). Ausb. 50% d. Th.

$C_{10}H_{22}N_4S_2]Br_2$ (422.3) Ber. C 28.44 H 5.25 N 13.27 Gef. C 28.37 H 5.17 N 13.32

cis-2-Thia-hydrindan: Die Mutterlauge vorstehenden Isothiuroniumsalzes scheidet beim Einengen ein helles Öl ab. Es kann mit Wasserdampf übergetrieben werden. Mit Hilfe von Äther isoliert, fällt es als farbloses, ätherisch riechendes, in Natronlauge unlösliches Öl vom Sdp._{16.5} 95.5° bzw. Sdp.₁ 46° an. Mit $HgCl_2$ in Alkohol liefert es einen farblosen Niederschlag vom Schmp. 188° (aus Äthanol). Das IR-Spektrum des Öls stimmt mit dem von BIRCH und Mitarbb.¹¹⁾ für das *cis*-2-Thia-hydrindan angegebenen überein. Als Schmp. des $HgCl_2$ -Aduktes geben diese Autoren 187.2–187.7° an.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 984 [1950].

¹⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 389.

Mono-Isothiuroniumsalz des cis-Hexahydro-o-xylylenbromids: Zur weiteren Aufklärung der Nebenprodukte wurde eine Kristallfraktion obigen Dibromid/Thioharnstoff-Ansatzes zur Entfernung anhaftenden Öles mit Petroläther (30–40°) ausgekocht. Ungelöst blieb ein farbloses, festes Produkt, gut in Wasser und Äthanol, aber nicht in Äther löslich. Die Silbernitrat-Probe zeigte ionogenes Brom an. Nach dem Umkristallisieren aus Äther/Alkohol schmolz das Salz bei 132–133°. Nach der Analyse ist es das *Mono-Isothiuroniumsalz* des eingesetzten Dibromids.

$C_9H_{18}BrN_2S_2$ (347.0) Ber. C 31.23 H 5.24 N 8.09 Gef. C 31.28 H 5.32 N 8.38

cis-1,2-Bis-mercaptopethyl-cyclohexan (VII): 4.2 g (0.01 Mol) des *cis-Bis-isothiuroniumbromids* werden mit 10 ccm 2n NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dabei scheidet sich eine anfangs rote, ölige Schicht ab, die sich allmählich aufhellt. Nach Erkalten säuert man mit 20-proz. Schwefelsäure an und isoliert das *Dithiol VII* mit Hilfe von Äther. Sdp._{12.5} 138 bis 142°, Ausb. 1 g (57% d. Th.).

In alkoholischer Lösung gibt das Dithiol mit Bleiacetat einen gelben Mercaptid-Niederschlag.

Bis-p-nitrobenzoat: Man vereinigt 0.9 g *cis-Dithiol VII* in 3 g Pyridin mit 3.7 g *p-Nitrobenzoylchlorid* in 5 ccm Benzol. Der sofort fallende kanariengelbe Niederschlag entfärbt sich bei 1stdg. Kochen unter Rückfluß fast völlig. Man gießt auf kalte Hydrogencarbonatlösung, saugt tagsdarauf ab und kristallisiert aus Äthanol um. Schmp. 171.5°, blaßgelb.

$C_{22}H_{22}N_2O_6S_2$ (474.6) Ber. C 55.68 H 4.67 Gef. C 55.89 H 4.78

cis-2,3-Dithia-decalin (III)

a) Durch Dehydrierung von *cis-1,2-Bis-mercaptopethyl-cyclohexan (VII)*: 1 g des Dithiols, gelöst in 50 ccm Methanol/Eisessig (1:1), lässt man unter Rühren langsam in eine Lösung von 2 g $FeCl_3$ in 12 ccm Methanol und 5 ccm Eisessig fließen, beläßt noch einige Zeit und verdünnt dann mit dem dreifachen Vol. Wasser. Das zuerst milchig, dann klar abgeschiedene Öl erstarrt im Eisschrank zu blaßgelben Kristallen. Aus Methanol erhält man 0.7 g (71% d. Th.) des *Dithiadecalins* in farblosen Kristallen von charakteristischem Geruch und dem Schmp. 41.5°.

$C_8H_{14}S_2$ (174.3) Ber. C 55.12 H 8.10 S 36.80 Gef. C 54.98 H 8.06 S 36.22

b) Aus *cis-1,2-Bis-brommethyl-cyclohexan (V)* und Na_2S_2 : Man löst 6 g *cis-Dibromid V* in 50 ccm Äthanol und lässt eine Lösung von 6 g Na_2S_2 ¹⁹⁾ in 30 ccm Wasser unter Rühren und Rückflußkochen zutropfen. Am Boden scheidet sich ein Öl ab, die wässrige Flüssigkeit färbt sich braun. Nach 1stdg. Kochen gießt man in viel kaltes Wasser, wobei sich ein Öl ausscheidet, extrahiert mit Petroläther, trocknet über Na_2SO_4 und destilliert nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Die mit Sdp.₁ 48° übergehende Fraktion erweist sich durch das IR-Spektrum und das $HgCl_2$ -Addukt (Schmp. 187°, aus Äthanol) als *cis-2-Thia-hydrindan*.

Der Kolbenrückstand erstarrt und liefert, zweimal aus Methanol umkristallisiert, die farblosen Nadeln des *cis-2,3-Dithia-decalins (III)* vom Schmp. 41° (Mischprobe!).

Reduktion: Man suspendiert 0.5 g *III* in 50-proz. Schwefelsäure, erwärmt mit verkupfertem Zinkstaub mehrere Std. auf dem Wasserbad, zieht nach Erkalten mit Äther mehrfach aus, wäscht diesen mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4 . Der Ätherrückstand liefert, unmittelbar mit *p-Nitro-benzoylchlorid* in Pyridin umgesetzt, das oben beschriebene *Bis-p-nitrobenzoat* des *cis-Dimercaptans VII* (aus Alkohol Schmp. 171°, Mischprobe!).

¹⁹⁾ A. RULE und S. THOMAS, J. chem. Soc. [London] 105, 177 [1914]; G. BRAUER, Handb. d. präpar. anorgan. Chem., F. Enke Verlag, Stuttgart 1954, S. 281.

B. *trans*-Reihe

Vorprodukte

trans-1,2-Bis-carbäthoxy-cyclohexan: Aus dem *cis*-Isomeren nach HÜCKEL und GOTTH⁹⁾, Sdp.₁ 89°, Ausb. 93% d. Th.

trans-1,2-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan^{17,18)}, Sdp.₁ 115–118°, Schmp. 51° (Lit.: 57°¹⁸⁾, 51.2°¹¹⁾, Ausb. 92% d. Th. Es verflüssigt sich in Mischung mit dem *cis*-Isomeren. *trans-2-Oxa-hydrindan*¹¹⁾, Sdp.₃₁ 80°, Ausb. 86% d. Th. *trans-1,2-Bis-brommethyl-cyclohexan* (VI) Sdp.₁ 74–76° (Lit.¹¹⁾: Sdp.₂ 100–110°, Ausb. 55% d. Th.

trans-Hexahydro-o-xylylen-bis-isothiuroniumbromid: Zu 21 g (0.28 Mol) Thioharnstoff, gelöst in 250 ccm Methanol, läßt man eine Lösung von 30 g (0.11 Mol) *trans-Dibromid VI* in 100 ccm Methanol tropfen und erhitzt 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten scheidet sich das *Bis-isothiuroniumbromid* in farblosen Kristallen ab. Aus Methanol Schmp. 255° (Zers.), Ausb. 78% d. Th.

$C_{10}H_{22}N_4S_2]Br_2$ (422.3) Ber. C 28.44 H 5.25 N 13.27 Gef. C 28.59 H 5.32 N 13.13

trans-1,2-Bis-mercaptomethyl-cyclohexan (VIII): Die Verbindung wird entsprechend der *cis*-Verbindung dargestellt. Man erhält sie in einer Ausbeute von 82% d. Th. mit Sdp._{10,5} 128–132°.

Bis-p-nitrobenzoat: Darstellung analog der *cis*-Verbindung. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man ein blaßgelbes mikrokristallines Pulver vom Schmp. 154°.

$C_{22}H_{22}N_4O_6S_2$ (474.6) Ber. C 55.68 H 4.67 Gef. C 55.75 H 4.76

trans-2,3-Dithia-decalin (IV)

a) Durch Dehydrierung von VIII: Analog der *cis*-Verbindung. Ausb. 77.5% d. Th. Schmp. 56.5–57°.

$C_8H_{14}S_2$ (174.3) Ber. C 55.12 H 8.10 S 36.80 Gef. C 55.10 H 7.99 S 36.41

b) Aus dem *Dibromid VI* und Na_2S_2 : Wie bei der *cis*-Verbindung beschrieben. Die Vakuumdestillation liefert zunächst einen Vorlauf vom Sdp.₁₂ 81° bzw. Sdp.₁ 47°, der sich durch das $HgCl_2$ -Addukt vom Schmp. 210° (aus Äthanol) (Lit.¹¹⁾: 212.5–213.5°) sowie durch die Übereinstimmung des IR-Spektrums mit dem von BIRCH und Mitarbb.¹¹⁾ dargestellten *trans-2-Thia-hydrindan* als identisch erweist.

Aus dem in der Kälte erstarrenden Destillationsrückstand erhält man nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 55.5°, in Mischung mit *trans-2,3-Dithia-decalin* (IV) 55–56°.

Die Reduktion von IV erfolgt wie bei der *cis*-Verbindung. Man erhält das *Bis-p-nitrobenzoat* des gebildeten *trans-Dithiols VIII* vom Schmp. 154°, ohne Depression mit dem oben beschriebenen *trans-Bis-p-nitrobenzoat* von VIII.