

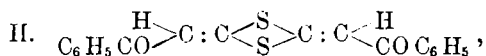
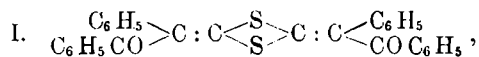
199. C. Kelber: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. März 1910.)

Nach V. Meyer¹⁾ und seinen Schülern entstehen beim Kochen von Ketonen des Typus Aryl.CO.CH₂.Aryl mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali die alkalionlöslichen, durch prächtige Farbenreaktionen ausgezeichneten Desaurine. Für das aus Desoxybenzoin dargestellte Desaurin stellte V. Meyer die Formel I auf. Unter den gleichen Bedingungen erhielt H. Apitzsch²⁾ aus Ketonen R.CH₂.CO.CH₂.R³⁾ alkalilösliche, gut charakterisierte Verbindungen, die wohl als Dithiole substituierter Thio- γ -pyrone aufzufassen sind.

Es schien mir von Interesse, auf das in dieser Richtung bisher nicht untersuchte Acetophenon Schwefelkohlenstoff und Ätzkali einwirken zu lassen, wobei ein den Desaurinen analoger Körper der Konstitution II entstehen konnte. Bisher ließ sich diese neutrale



Verbindung nicht gewinnen, vielmehr eine wohl charakterisierte Substanz von schwach sauren Eigenschaften von der einfachen Formel C₉H₈OS₂, die sich beim Ansäuern der leicht zersetzlichen, wäßrigen Lösung des Reaktionsproduktes abscheidet. Sie ist in reinem Zustande geruchlos, krystallisiert in dünnen, goldgelben Blättchen und bildet mit Alkalihydroxyden in Alkohol und Wasser leicht lösliche, orangerote, mit Schwermetallen unlösliche, farbige Salze, löst sich dagegen in wäßriger Alkaliacetat- oder -carbonatlösung schwieriger, und zwar in letzterer ohne Kohlendioxyd-Entwicklung auf. Die Verbindung enthält zwei durch Metall, Alkyl- und Acylreste ersetzbare Wasserstoffatome. Als Nebenprodukte bilden sich bei der Einwirkung von Halogenalkylen auch die entsprechenden Monoäther. Konzentriertes, wäßriges Alkali spaltet in der Kälte das Produkt völlig, es wurden Schwefelwasserstoff und Benzoesäure nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte **21**, 353 [1888]; **23**, 1571 [1890]; **24**, 3535 [1891]; **25**, 1728, 2239 [1892].

²⁾ Diese Berichte **37**, 1599 [1904]; **38**, 2888 [1905]; **41**, 4028 [1908].

³⁾ R bedeutet einen aromatischen oder aliphatischen Rest.

Mit siedendem Anilin resultiert als nachweisbares Produkt neben viel Schwefelwasserstoff Benzanilid, während bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur oder bei 3—5-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Anilin neben Schwefelwasserstoff ein gelber, alkalilöslicher, stickstoffhaltiger Körper $C_{15}H_{13}ONS$ entsteht, der in ein Phenacylderivat, $C_{15}H_{12}ONS(CH_2.CO.C_6H_5)$, übergeführt wurde. Die alkalische Lösung des Einwirkungsproduktes von Anilin liefert bei der Oxydation Phenylcarbylamin, Benzoesäure und Schwefelsäure. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 150—160° aus der ursprünglichen Verbindung $C_9H_8OS_2$ neben Rhodan-ammonium Acetophenon.

Den Eigenschaften und dem Verhalten der Verbindung $C_9H_8OS_2$ dürfte die Konstitutionsformel $C_6H_5.CO.CH:C(SH)_2$ (III) am besten entsprechen. Sie sei aber mit allem Vorbehalt angeführt, da vielleicht gewisse Bedenken gegen sie erhoben werden könnten. Diese Formel stellt die tautomere Form einer Benzoylcarbithio-essigsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CSSH$, dar, eine leichte Umwandlung in eine solche dürfte erwartet werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der bisher dargestellten Carbithiosäuren¹⁾ machen übrigens die Annahme, daß in der Verbindung $C_9H_8OS_2$ selbst eine solche vorliegt, höchst unwahrscheinlich.

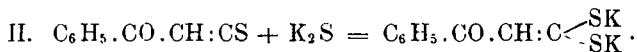
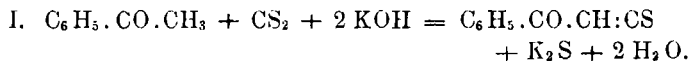
Die Ketongruppe läßt sich durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht nachweisen, da diese Reagenzien nur unter Spaltung des ganzen Moleküls reduzierend wirken. In gleicher Weise mißlingt aber auch der Nachweis der Ketongruppe in den Desaurinen²⁾, die nach Wachter ebenfalls nicht mit den üblichen Ketonreagenzien reagieren. Andererseits ist die Annahme, das Acetophenon habe in diesem Fall in der Enolform reagiert, bezw. die Verbindung $C_9H_8OS_2$ enthalte eine Hydroxylgruppe, zurückzuweisen, da dann zweifellos unter den gegebenen Bedingungen Xanthogenate entstehen würden, die leicht als solche erkannt werden müßten.

H. Apitzsch nimmt zur Erklärung seiner Thiopyron-Synthese die Bildung eines bisher nicht gefaßten Zwischenproduktes $CS:C(R).CO.C(R):CS$ an, das zunächst zwei Moleküle Kaliumsulfid addiert: $\rightarrow (KS)_2C:(R)C.CO.C(R):C(SK)_2$ und beim Ansäuern unter Schwe-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3693 [1902]; **39**, 3219 [1906]; **40**, 1303, 1725 [1907].

²⁾ Einer noch unveröffentlichten Mitteilung des Hrn. Dr. Apitzsch zufolge wirkt Hydrazinhydrat auf das aus Desoxybenzoin dargestellte Desaurin ein. Letzteres wird dabei in das Phenyl-benzyl-ketazin vom Schmp. 164° (Curtius) übergeführt.

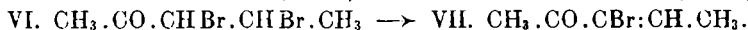
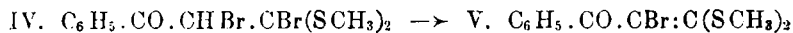
felwasserstoff-Abspaltung und Ringschluß reagiert¹⁾. In gleicher Weise kann die Verbindung $C_9H_8OS_2$ entstehen:



Die Reaktion würde also bei der Bildung des Zwischenproduktes stehen bleiben. Versuche, aus diesem entweder unter intramolekularer Schwefelwasserstoff-Abspaltung und Ringschluß ein Monothiol des

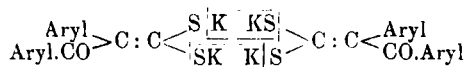
Indenons, $C_6H_4 - \overset{CO \cdot CH}{\text{C}} \cdot SH$, oder unter Abspaltung von 2 Mol. Schwefelwasserstoff aus 2 Mol. das einfachste Desaurin (siehe Anmerk.) darzustellen, hatten bisher keinen Erfolg. Letzteres liegt vielleicht vor in einem schwer löslichen, intensiv gelben, hochschmelzenden Körper, der sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarben mit grüner Fluoreszenz löst, leider aber nur in sehr geringer Menge unter den verschiedensten, noch nicht sicher erkannten Bedingungen entsteht.

Bei Annahme der Konstitutionsformel III für die Verbindung $C_9H_8OS_2$ würde dem bei der Einwirkung von Anilin erhaltenen Produkt die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(SH)(NH \cdot C_6H_5)$ zukommen, die auch mit den Reaktionen dieser Verbindung übereinstimmt. Auch das charakteristische Verhalten des Produktes $C_9H_8OS_2$ gegen Brom läßt sich durch obige Formel gut erklären. Schützt man die beiden Sulfhydrylgruppen durch Methylierung, so wird bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom in Benzol zunächst ein sehr labiles, rotes Additionsprodukt (IV) gebildet, das spontan unter Bromwasserstoff-Abspaltung in ein beständiges, hellgelbes Monobromderivat (V) übergeht. Dieses erhält man auch direkt bei der Bromierung in Eisessig. In gleicher Weise reagiert Äthyliden-aceton gegen Brom (VI und VII):



Die Einwirkung von Jod führte bisher zu keinem einheitlichen Oxydationsprodukt. Bei dem Versuch, durch Umkrystallisieren die entstandenen, schwer löslichen Produkte von einander zu trennen,

¹⁾ Anmerk. Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch die Bildung der Desaurine selbst sich bei Annahme eines labilen Zwischenproduktes nach dem Schema



leicht erklären läßt.

findet in höher siedenden Lösungsmitteln Schwefelwasserstoff-Abspaltung statt, und man erhält einen einheitlichen Körper, der bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in alkalischer Lösung direkt entsteht. Nach der Analyse kommt ihm Formel $C_{18}H_{12}O_2S_3$ zu; man kann sich ihn aus 2 Mol. der ursprünglichen Verbindung $C_9H_8OS_2$ durch Oxydation von 2 Wasserstoffatomen und Abspaltung von Schwefelwasserstoff entstanden denken. Es würde ihm dann die Formel $C_6H_5.CO.CH:C \begin{matrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{matrix} S.C:CH.CO.C_6H_5$ zukommen.

Unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Reduktionsversuche lieferten bisher keine analysierbaren Produkte; auch mittels Jodwasserstoff, ebenso wie durch Zinkstaub-Destillation wurden nur gelbe, nicht näher definierbare Öle erhalten.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Verbindung $C_9H_8OS_3$.

Wird ein mit 5 Tropfen Wasser versetztes Gemisch von 48 g Acetophenon, 80 g Schwefelkohlenstoff und 160 g feingepulvertem Ätzkali 5–10 Minuten auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefgelb bis rotbraun und siedet dann ohne äußere Wärmezufuhr. Sobald der Kolbeninhalt unter lebhaftem Sieden der Flüssigkeit zu einer körnigen, rotbraunen Masse erstarrt, wird durch rasches Abkühlen die Reaktion unterbrochen. Anderenfalls tritt leicht völlige Zersetzung ein, und man erhält nur Benzoesäure. Das zu Klumpen zusammengeballte Reaktionsprodukt wird vom unverbrauchten Acetophenon durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff befreit und dieser schließlich durch mehrstündiges Durchleiten eines kräftigen Luftstroms völlig entfernt. Die braune Masse wird in Eiswasser gelöst, filtriert und unter guter Kühlung mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Starke Schwefelwasserstoff-Entwicklung begleitet das Ausfallen eines braunroten, krystallinischen Niederschlages, der nach kurzer Zeit abgenutscht wird. Das schwarzbraune, auf Ton getrocknete Rohprodukt, dessen Menge durchschnittlich ca. 31 g beträgt, wird im Soxhlet mit siedendem Petroläther extrahiert, letzterer verdampft, und der Rückstand aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, wobei 15–16 g reiner Substanz (= 20% der Theorie) erhalten werden.

Sie bildet goldgelbe, glänzende Blättchen, die sich leicht in Lösungen von Ätzalkalien und Ammoniak, wenig in wäßrigem Alkalicarbonat und -acetat lösen. Durch Kohlendioxyd wird die Substanz aus ihren Alkalisalzen gefällt. Der Körper schmilzt scharf bei 63–64° und löst sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Ligroin und kaltem Petroläther.

0.1037 g Sbst.: 0.2096 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.1658 g Sbst.: 0.3950 g $BaSO_4$.

$C_9H_8OS_2$. Ber. C 55.04, H 4.11, S 32.68

Gef. » 55.12, » 4.46, » 32.73.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.2261 g Sbst., 13.39 g Benzol: 0.437° Depression. — 0.3608 g Sbst., 13.39 g Benzol: 0.701° Depression).

$C_9H_8OS_2$. Ber. 196.2. Gef. 197, 196.

Dimethyläther, $C_9H_8OS_2(CH_3)_2$.

0.46 g Natrium und 2 g Säure wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 ccm Jodmethyl bis zur Blaugelbfärbung am Rückfluß erwärmt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls wurde mit Wasser ein braungelb gefärbter Niederschlag (2.2 g) ausgefällt, der, mehrmals aus Essigäther-Petroläther umkrystallisiert, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 93—94° bildet. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigäther, Chloroform, wenig löslich in kaltem Ligroin und Petroläther.

0.1570 g Sbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.0794 g H_2O . — 0.1456 g Sbst.: 0.3066 g $BaSO_4$. — 0.1328 g Sbst.: 0.2790 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{12}OS_2$. Ber. C 58.87, H 5.4, S 28.6.

Gef. » 58.92, » 5.66, » 28.93, 28.84.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.1237 g Sbst., 12.66 g Benzol: 0.230° Depression. — 0.2813 g Sbst., 12.66 g Benzol: 0.499° Depression).

$C_{11}H_{12}OS_2$. Ber. 224.2. Gef. 217, 226.

Dibenzyläther, $C_9H_8OS_2(CH_2.C_6H_5)_2$.

Er wurde mittels Benzylchlorid dargestellt. Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Essigäther, Benzol, schwer löslich in Petroläther. Dünne, gelbe, glitzernde Nadeln vom Schmp. 113°.

0.1611 g Sbst.: 0.433 g CO_2 , 0.0806 g H_2O . — 0.1244 g Sbst.: 0.1504 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{20}OS_2$. Ber. C 73.34, H 5.36, S 17.04.

Gef. » 73.30, » 5.59, » 16.61.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.1400 g Sbst., 15.09 g Benzol: 0.134° Depression. — 0.2719 g Sbst., 15.09 g Benzol: 0.247° Depression).

$C_{23}H_{20}OS_2$. Ber. 376.3. Gef. 353, 372.

Monobenzyläther, $C_9H_7OS_2(CH_2.C_6H_5)$.

2 g Sbst. wurden mit 0.46 g Natrium in 50 ccm Alkohol gelöst und nach Zugabe von 1.3 g Benzylchlorid am Wasserbad 15 Minuten erwärmt. Die mit Eis gekühlte Lösung schied mit Wasser 0.4 g gelber Krystalle des Diäthers vom Schmp. 113° ab. Das rote Filtrat gab mit Säuren eine orangerote Fällung. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Petroläther, darauf aus Äther-Petroläther wurde der Monobenzyläther völlig vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt. Gelbe Krystalle vom Schmp. 49—50°, die in Alkalien, Essigäther, Äther, Benzol sehr leicht, in siedendem Petroläther reichlich, in kaltem Petroläther wenig löslich sind.

0.1067 g Sbst.: 0.2618 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.0819 g Sbst.: 0.1317 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄OS₂. Ber. C 67.085, H 4.93, S 22.40.

Gef. » 66.92, » 5.28, » 22.1.

Die Dibenzoylverbindung, C₉H₆OS₂(COC₆H₅)₂, wird nach Schotten-Baumann dargestellt. 2 g Sbst. liefern 3.2 g braunes Rohprodukt, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Ligroin hellgelbe, derbe, lichtbrechende Krystalle bildet. Schmp. 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, schwer löslich in Petroläther.

0.1930 g Sbst.: 0.4810 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1946 g Sbst.: 0.2274 g BaSO₄.

C₂₃H₁₆O₃S₂. Ber. C 68.28, H 3.99, S 15.86.

Gef. » 67.97, » 4.13, » 16.05.

Aufspaltung der Verbindung C₉H₆OS₂.

1. *Durch Ätzalkalien*: Eine Lösung von 1 g der Substanz in 5 ccm 40-prozentiger Natronlauge erstarrt nach ca. 3 Stunden zu einem festen Brei, der, durch Wasser wieder in Lösung gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure unter lebhafter Schwefelwasserstoff-Entwicklung gelbe, krystallinische Massen abscheidet, die mit Chloroform extrahiert wurden. Es resultieren 0.62 g mit Harz verschmierte Krystalle, die sich als Benzoesäure erwiesen.

2. *Durch Ammoniak*: 2 g der Verbindung, in 10 ccm alkooholischem Ammoniak gelöst, wurden im Bombenrohr 3 Stunden auf 150—160° erhitzt. Die klare, rotbraune Lösung gab mit Äther eine Fällung von farblosen, leicht zerfließlichen Nadeln (0.7 g), die sich durch die typischen Farbenreaktionen, Schmelzpunkt und Verhalten beim Erhitzen als Rhodanammonium zu erkennen gaben. Das Filtrat vom Rhodanammonium lieferte 1.1 g Acetophenon.

3. *Durch siedendes Anilin*: 3 g Substanz wurden mit 12 g frisch destilliertem Anilin 4 Stunden in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen gekocht, wobei viel Schwefelwasserstoff entwich. Die entstandene hellrotbraune Flüssigkeit wurde in Äther aufgenommen, durch Salzsäure vom Anilin befreit und zur Entfernung saurer Produkte mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen hinterließ die ätherische Lösung 1.4 g mit Harz durchsetzte Krystalle, die als Benzanilid identifiziert wurden.

Einwirkung von kaltem Anilin auf die Verbindung C₉H₆OS₂.

Beim Übergießen von 2 g Substanz mit 5 g Anilin erhält man momentan eine klare Lösung, die sich jedoch sehr bald unter Krystallabscheidung (vermutlich von Anilinsalz) trübt und nach wenigen Sekunden zu einem Krystallbrei erstarrt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff lösen sich diese

Krystalle allmählich wieder auf. Nach 12-stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, zunächst durch Salzsäure vom Anilin befreit und dann mit Alkalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung, die die Hauptmenge der entstandenen Produkte enthält, scheidet beim Versetzen mit Mineralsäuren einen Niederschlag ab. Er wird in Äther aufgenommen, nach dessen Verdampfen 2.2 g mit harzigen Schmierern durchsetzte Krystalle zurückbleiben. Öfteres Umlösen aus Benzol-Petroläther liefert hellgelbe, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln, die leicht in Benzol, Essigäther schwer in Petroläther löslich sind. Schmp. 78.5°.

0.1947 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.1763 g BaSO₄. — 0.1890 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 729 mm).

C₁₅H₁₃OSN. Ber. C 70.58, H 5.13, S 12.57, N 5.5.

Gef. » 70.30, » 5.34, » 12.62, » 5.78.

Mol.-Gewicht, bestimmt in Benzol (0.1449 g Sbst., 14.565 g Benzol: 0.197° Depression. — 0.3290 g Sbst., 14.565 g Benzol: 0.4350° Depression).

C₁₅H₁₃OSN. Ber. 255.2. Gef. 257, 265.

Das gleiche Produkt in etwas besseren Ausbeuten (2.44 g) wird bei 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad mit Anilin erhalten.

Phenacylderivat der Verbindung C₁₅H₁₃OSN.

1.3 g Substanz werden mit 0.12 g Natrium in wenig verdünntem Alkohol gelöst und 1.5 g Bromacetophenon zugegeben. Schon in der Kälte beginnt die Abscheidung von schwach grünen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 160—161° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Essigäther, Äther, Petroläther, leichter in warmem Benzol, Toluol, Xylol und Tetrachloräthan.

0.1319 g Sbst.: 4.5 ccm N (20°, 731 mm).

C₂₃H₁₉O₂NS. Ber. N 3.76. Gef. N 3.82.

Oxydation der Verbindung C₁₅H₁₃OSN.

Die wäßrig-alkalische Lösung gibt beim Versetzen mit Hydroperoxyd einen gelben Niederschlag, und kurz darauf tritt der intensive Geruch nach Carbylamin auf, der nachher mit dem Auftreten von Nitrobenzol verschwindet. Nach dem Entfernen des Nitrobenzols mit Äther scheidet Salzsäure farblose Krystalle von Benzoesäure aus. Im Filtrat fällt Bariumchlorid Bariumsulfat.

Verhalten der Verbindung C₉H₆OS₂(CH₃)₂ gegen Brom.

In wenig Eisessig wurden 2.24 g Dimethyläther gelöst und eine 10-prozentige Brom-Eisessig-Lösung in der Kälte bis zur schwachen Rotfärbung zugegeben, wozu ca. 20 ccm erforderlich waren. Die gut mit Eis gekühlte Lösung schied mit Wasser 2.5 g eines schwach gefärbten Produkts ab, das nach dem Umlösen aus siedendem Petroläther glänzende, hellgelbe Krystalle vom Schmp. 52.5—53.5° liefert, die in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind. Das Produkt läßt sich nur unter Licht- und Luftabschluß unverändert aufbewahren.

0.1510 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 0.0984 g AgBr. — 0.1606 g Sbst.: 0.2482 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁OS₂Br. Ber. C 43.54, H 3.66, Br 26.37, S 21.15.
Gef. » 43.8, » 3.76, » 26.07, » 21.26.

Oxydation der Verbindung C₉H₈OS₂.

Die stark alkalische Lösung von 2 g Substanz in 250 ccm verdünnter Natronlauge wurde mit 50 ccm einer 8-prozentigen Ammoniumpersulfatlösung versetzt. Nach wenigen Minuten scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ab, die nach sorgfältigem Trocknen aus Xylol oder Tetrachloräthan umgelöst wurden. Das reine Produkt stellt hell goldgelbe, zwischen 206—207° schmelzende Nadeln vor, die in Benzol, Eisessig, Essigäther schwer, in Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol sehr schwer, in Petroläther nicht löslich sind.

0.0836 g Sbst.: 0.1864 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.0817 g Sbst.: 0.1610 g BaSO₄.

C₁₈H₁₂O₂S₃. Ber. C 60.6, H 3.4, S 26.99.
Gef. » 60.8, » 3.61, » 27.06.

Die Versuche werden fortgesetzt.

200. H. Apitzsch und C. Kelber: Über Thio- γ -pyron-Derivate.

[VII. Mitteilung, aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April 1910.)

Die Dioxy-thio- γ -pyrondithiophen-dicarbon säureester werden nach H. Apitzsch¹⁾ beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in blaurote Farbstoffe übergeführt, die, waren die Anschauungen über die Natur des Ausgangsmaterials richtig, Verwandte des Thioindigos sein sollten. Das Verfahren erschien jedoch zur Beantwortung dieser Frage nicht einwandfrei, da die heiße Schwefelsäure vielleicht auch eine kompliziertere Reaktion veranlaßt haben konnte. Wir ließen deshalb nach Friedländer²⁾ an Stelle der Ester Alkalisalze der Chlor-essigsäure und des α, α_1 -Disulphydryl-thio- γ -pyron- β, β_1 -dicarbon säureesters³⁾ auf einander einwirken und gelangten so zu den Salzen der O-Dicarboxäthyl-thio- γ -pyron-bis-thioglykolsäure.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4048 [1908]. ²⁾ Ann. d. Chem. **351**, 390 [1907].

³⁾ Diese Berichte **41**, 4029 [1908].