

FRANZ RUNGE und URSULA KOCH¹⁾

Darstellung von Polycarbonsäuren, III²⁾

Die Reaktion von Oxalylchlorid mit Acetylchlorid und einigen phenylsubstituierten Carbonsäurechloriden

Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 5. Februar 1958)

Die Umsetzung von Oxalylchlorid mit Carbonsäurechloriden, die i. allg. zu Malonsäurechloriden führt, gibt bei einzelnen Säurechloriden zu Folgereaktionen Anlaß, die aufgeklärt werden.

In früheren Veröffentlichungen waren die Einzelheiten der radikalisch verlaufenden Reaktion von Oxalylchlorid mit Kohlenwasserstoffen im ultravioletten Licht³⁾ zu Carbonsäurechloriden und der ionisch verlaufenden mit Carbonsäurechloriden zu Malonsäurederivaten⁴⁾ mitgeteilt worden. Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Aufklärung abweichend verlaufender Reaktionen.

1. UMSETZUNG VON OXALYLCHLORID MIT ACETYLCHLORID

Schon KHARASCH⁵⁾ hatte gefunden, daß sich Acetylchlorid mit Oxalylchlorid nicht zu einem Malonsäurederivat umsetzt. TEUBEL⁴⁾ erhielt im Bombenrohr bei 150° einen rotbraunen Schlamm; diesen haben wir näher untersucht. Das rotbraune Pulver löst sich nicht in Wasser und nur spurenweise in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht aber in wäßrigem Pyridin. Es löst sich ebenfalls in 2*n* NaOH und konz. Ammoniak, nach Erwärmen auch in gesättigter NaHCO₃-Lösung oder 2*n* Na₂CO₃. Beim Ansäuern fallen rote Flocken aus, die sich spielend in Wasser lösen, aber nach längerem Aufbewahren oder Trocknen nicht mehr in Lösung gehen. Konz. Schwefelsäure löst das ursprüngliche Pulver teilweise zu einer roten, trüben Lösung, die im UV-Licht grünblau fluoresziert. Beim trocknen Erhitzen an der Luft wird die Substanz schwarz und verglüht schließlich. Die Eigenschaften des Polymerisats zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit denen der „roten Kohle“ von KLEMENC, die U. HOFMANN und Mitarbb. in jüngster Zeit genauer untersucht haben⁶⁾. Durch thermische Zersetzung von Kohlensuboxyd bei 200–225° erhielten sie einen grünroten und einen dunkelroten Wandbeschlag, den sie als Folgeprodukt der Polymerisation des Kohlensuboxyds C₃O₂ bezeichneten. Die Eigenschaften stimmen mit denen unserer Produkte überein. Die Analysenzahlen unterscheiden sich durch einen

1) Dissertation Univ. Halle 1957.

2) II. Mitteil.: F. RUNGE, R. HUETER und H.-D. WULF, Chem. Ber. **87**, 1430 [1954].

3) F. RUNGE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 779 [1952].

4) G. KÜHNHANS und J. TEUBEL, J. prakt. Chem. [4] **1**, 87 [1955].

5) M. S. KHARASCH, K. EBERLY und M. KLEIMAN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2975 [1942].

6) L. SCHMIDT, H.-P. BOEHM und U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 241 [1955].

gewissen Chlorgehalt unserer Verbindung, der offenbar den Ausgangssubstanzen entstammt.

RUNGE-KOCH	U. HOFMANN
C 49 %	47 — 55 %
H 1.5 %	2.5 — 2.8 %
Cl 5.0 %	—

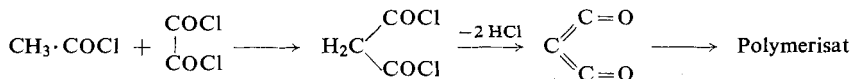
Wir haben weiterhin das IR-Spektrum unseres Polymerisats (s. Tab.) mit dem der „roten Kohle“ verglichen, das U. HOFMANN aufnehmen ließ.

Vergleich der IR-Banden in cm^{-1}

RUNGE-KOCH	HOFMANN	RUNGE-KOCH	HOFMANN
3509	3447	—	1389
(2326)	2326	—	1204
1745	1724	1130	—
1613	1587	1087	—
1470	—	800	—

Die Banden beider Aufnahmen stimmen für hohe Wellenzahlen miteinander überein. Im langwelligen Gebiet wurden von uns noch einige zusätzliche Banden gefunden; bei 1389 und 1204 cm^{-1} haben wir dagegen keine Absorption festgestellt.

Diese Befunde deuten wir so, daß aus Acetylchlorid und Oxalylchlorid ein der „roten Kohle“ analoges Polymerisat entstanden ist. Das setzt voraus, daß sich als Primärprodukt zunächst Malonsäuredichlorid bildet. Acetylchlorid reagiert also zunächst nicht anders als die übrigen aliphatischen Säurechloride, nur daß hier sofort Folgereaktionen eintreten, die schließlich das rote Polymerisat ergeben:



Erhitzt man Malonylchlorid auf 150° , so entsteht ebenfalls ein rotbraunes Pulver, dessen Analyse, Löslichkeit und IR-Spektrum mit denen obigen Produktes übereinstimmen. Mit tertiären Aminen wird aus Acetyl- und Oxalylchlorid nur eine schwarze Masse erhalten, als Folge einer weitgehenden Inkohlung.

2. UMSETZUNG VON OXALYLCHLORID MIT PHENACETYLCHLORID

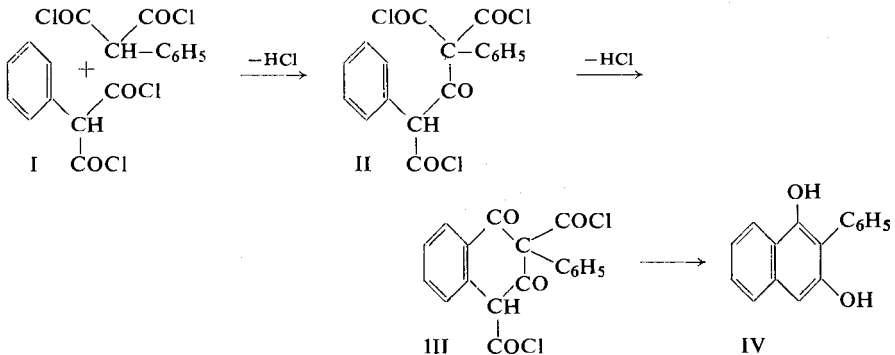
Die Reaktion setzt bei 80° ein und wird bei etwa 140° sehr stürmisch. Es verlaufen hier offenbar zwei Reaktionen nebeneinander. Wir führten das unterhalb 140° erhaltene Säurechloridgemisch mittels Äthanols in das Estergemisch über und fraktionierten dieses. Neben den Estern der Ausgangssubstanzen erhielten wir denjenigen der Phenylmalonsäure.

Zwischen 140 und 150° vermehrte sich das auch schon bei tieferen Temperaturen entstehende rotbraune Harz, das sich in polaren Lösungsmitteln löste, aber nicht kristallin zu erhalten war. Beim Kochen mit mäßig konz. Lauge fand ein Abbau statt; denn jetzt konnte mit Äther eine farblose Verbindung ausgeschüttelt werden, die bei 167° schmolz und sich als 1.3-Dihydroxy-2-phenyl-naphthalin (IV) erwies.

Diese Verbindung, die J. VOLHARD⁷⁾ aus α,γ -Diphenyl-acetessigester mittels konz. Schwefelsäure dargestellt hatte, nimmt in 4-Stellung leicht Sauerstoff auf, wobei 3-Hydroxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) vom Schmp. 146° entsteht. Äquimolekulare Mengen beider Substanzen ergeben ein Chinhydrin vom Schmp. 173° in Gestalt von dunkelroten Kristallen, deren Bildung schon früher⁴⁾ beobachtet worden war.

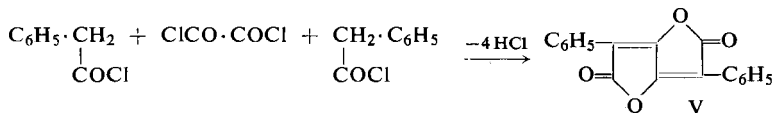
Die Ausbeute an IV lag nur zwischen 12 und 19% d. Th. Beim Ansäuern des Extraktionsrückstandes entwickelten sich große Mengen Kohlendioxyd, und neben wenig Phenylmalonsäure konnten erhebliche Mengen Phenylessigsäure isoliert werden.

Das Dihydroxynaphthalin (IV) kann nur durch Selbstkondensation von Phenylmalonsäure-dichlorid (I) oder aus diesem durch Kondensation mit Phenacetylchlorid entstanden sein:



Phenacetylchlorid allein geht bei 150° keine Selbstkondensation ein, wie wir gesondert feststellten. Eine dem Zwischenprodukt II entsprechende Durchgangsstufe fanden wir in Gestalt von α,γ -Diphenyl-acetessigester im Rückstand der vorhin erwähnten Destillation der aus dem Säurechloridgemisch gewonnenen Ester.

Eine weitere Substanz, die in Form derber gelber Kristalle häufig im braunen Reaktionsgemisch der Säurechloride schwamm, konnte isoliert werden. Die bei Verseifung mit Wasser unverändert bleibende Verbindung wurde als das Pulvinsäurelacton (V) von J. VOLHARD⁸⁾ erkannt, das seinerzeit aus Oxalsäureester und Benzylcyanid synthetisiert worden war. Offenbar findet in unserem Fall folgende Reaktion statt:



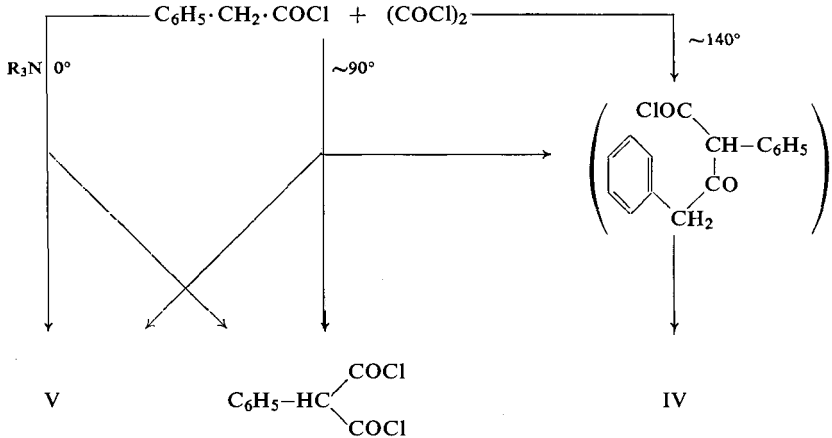
Die Ausbeuten an diesem Lacton, die nur bei 2.5% d. Th. lagen, konnten durch Zugabe von 4 Moll. Pyridin oder Triäthylamin auf 20% gesteigert werden. Daneben entstand Phenylmalonsäure, während 50% der eingesetzten Phenylessigsäure zurück-

7) Liebigs Ann. Chem. 296, 14 [1897].

8) Liebigs Ann. Chem. 282, 9 [1894].

gewonnen wurden. Die Reaktion von Phenacetylchlorid mit Basen zu einem Dioxo-pyranderivat nach WEDEKIND⁹⁾ erfolgte in Gegenwart von Oxalylchlorid nicht.

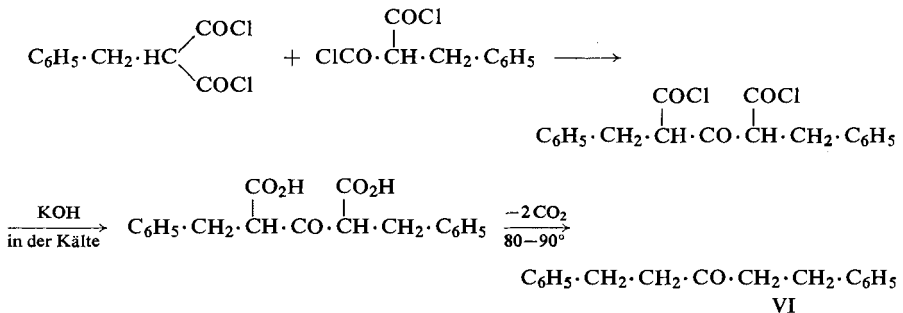
Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild der Reaktion von Phenacetylchlorid mit Oxalylchlorid:



3. UMSETZUNG VON OXALYLCHLORID MIT β -PHENYL-PROPIONYLCHLORID

Bei dieser Reaktion erhielten wir Benzylmalonsäure in maximal 30-proz. Ausb. (bei Erwärmung bis 107°). Bei höheren Temperaturen (bis 127°) sank die Ausbeute, und bei der Destillation des aus dem Säurechloridgemisch hergestellten Estergemisches blieb erheblich mehr Rückstand, der sich nur teilweise verseifen ließ. Der neutrale Anteil bestand aus dem Enol-äthyläther des Di- β -phenäthyl-ketons (VI). Erwärmte man das ursprüngliche Säurechloridgemisch mit wäßrigem Alkali auf 80 bis 90°, so trübte sich die zunächst klare Lösung. Es schied sich das Keton VI selbst ab.

Offenbar hat also folgende Reaktion stattgefunden:

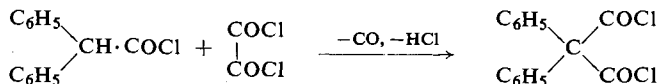


Eine Cyclisierung wurde hier nicht beobachtet.

⁹⁾ E. WEDEKIND und J. HÄUSSERMANN, Liebigs Ann. Chem. 378, 275 [1910].

4. UMSETZUNG VON OXALYLCHLORID MIT DIPHENYLACETYLCHLORID

Das bei dieser Reaktion entstehende Diphenylmalonsäure-dichlorid läßt sich nicht ohne weiteres in die freie Säure überführen, da diese leicht CO_2 verliert und wieder in die Diphenylessigsäure übergeht. Durch Umsetzung mit Äthanol kann das Dichlorid jedoch in 30-proz. Ausb. in den beständigen Diphenylmalonsäure-diäthylester umgewandelt werden. Der Rest besteht im wesentlichen aus Ausgangsprodukten; Nebenprodukte sind auch nicht zu erwarten, da das α -ständige Kohlenstoffatom im Diphenylmalonsäure-dichlorid kein Wasserstoffatom mehr trägt:



Für die Infrarotaufnahme danken wir den Herren Prof. Dr. LEIBNITZ, Dr. MITTELSTEDT und Dr. GEPPERT vom Institut für Organische Grundstoffchemie in Leipzig.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Rotes Polymerisat aus Acetylchlorid und Oxalylchlorid: 15.7 g (0.2 Mol) Acetylchlorid und 25.5 g (0.2 Mol) Oxalylchlorid werden, auf 2 Bombenrohre verteilt, 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Die nicht umgesetzten Säurechloride werden mit Wasser zersetzt, das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit reichlich Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 2.3–2.8 g.

	Analysen			Atomzahlen-Verhältnis
	C	H	Cl	C : H : O : Cl
1.	50.07	1.75	5.81	24 : 10 : 15.3 : 0.94
2.	47.76	1.14	4.27	24 : 6.8 : 17.7 : 0.72

Rotes Polymerisat aus Malonylchlorid: 8 g Malonylchlorid werden 6 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Ausb. 4 g.

	Analyse			Atomzahlen-Verhältnis
	C	H	Cl	C : H : O : Cl
	50.87	1.34	6.57	24 : 7.5 : 14.6 : 1.05

Phenylmalonsäure-diäthylester: 31 g (0.2 Mol) Phenacetylchlorid und 26 g (0.2 Mol) Oxalylchlorid werden 30 Stdn. bei 100 – 120° Badtemp. gehalten. Dann wird das Säurechloridgemisch mit Äthanol umgesetzt, der überschüss. Alkohol i. Vak. entfernt und der Rückstand sorgfältig fraktioniert. Ausb. 25–27 % d. Th. Phenylmalonsäure-diäthylester; Sdp._{1.5} 121° , n_D^{20} 1.4931 (Lit.: 1.4977¹⁰⁾ bzw. 1.4920¹¹⁾).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (236.3) Ber. C 66.08 H 6.83 Gef. C 65.92 H 6.83

¹⁰⁾ H. SCHEIBLER, E. MARHENKEL und D. BASSANOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1203 [1925].

¹¹⁾ D. DVORNIK und P. HAMMES, Arhiv Kemiju [Arch. Chim.] **25**, 161 [1953]; ref. nach C. **1955**, 77.

Phenylmalonsäure: Die Verseifung des Esters gelingt am besten nach der Vorschrift von W. WISLICENUS¹²⁾. Ausb. 67.2 % d. Th., Schmp. 150.5° (Zers.).

$C_9H_8O_4$ (180.1) Ber. C 60.00 H 4.48 Gef. C 60.24 H 4.74

5-Phenyl-barbitursäure: 0.02 Mol *Phenylmalonsäure-diäthylester* werden mit 0.02 Mol *Harnstoff* in Gegenwart von 0.02 Mol Natriumalkoholat 2 1/2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Ausb. 2.2 g (54 % d. Th.); Schmp. 259.5–260.5° (Lit.: 250 bzw. 263°¹³⁾).

$C_{10}H_8N_2O_3$ (204.2) Ber. N 13.72 Gef. N 13.70

1.3-Dihydroxy-2-phenyl-naphthalin (IV): 62 g (0.4 Mol) *Phenacetylchlorid* und 54 g (0.4 Mol) *Oxalylchlorid* werden auf 140–150° erhitzt, bis die Reaktionsmasse sich aufbläht. Ausb. etwa 65 bis 66 g Harz. Dieses wird mit 200 ccm 10-proz. Natronlauge 2 Stdn. gekocht und die rote Lösung sofort 5 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 6–9 g (12.7–19.1 % d. Th.) eines gelbbraunen Kristallbreies zurück. Schmp. des aus Benzol umkristallisierten farbl. Produktes 166.5–167.5° (Lit.⁷⁾: 166–167°, Misch-Schmp. 165–166°.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.33 H 5.12 Gef. C 81.67 H 5.29

3-Hydroxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4): *IV* wird in Alkali gelöst und durch die rote Lösung unter Erwärmen 24 Stdn. Luft hindurchgeleitet. Beim Ansäuern mit HCl fallen gelbe Kristalle aus. Schmp. (aus Benzol) und Misch-Schmp. 145–146° (Lit.⁵⁾: 145–146°.

$C_{16}H_{10}O_3$ (250.2) Ber. C 76.79 H 4.03 Gef. C 76.80 H 4.06

Chinhydron: Äquimolekulare Mengen des *Chinons* und der *Dihydroxyverbindung* werden in Methanol gelöst. Bei Zusatz von Wasser fallen dunkelrote Kristalle aus. Schmp. 172 bis 173.5° (Lit.⁷⁾: 172–173°, Misch-Schmp. 171–173°.

$C_{16}H_{12}O_2 \cdot C_{16}H_{10}O_3$ (486.5) Ber. C 79.00 H 4.56 Gef. C 78.92 H 4.59

3-Methoxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4): Aus dem *Chinon* und *Diazomethan* in äther. Lösung; gelbe Kristalle, Schmp. 121.5–122.5° (Lit.⁷⁾: 122–123°).

$C_{17}H_{12}O_3$ (264.3) Ber. C 77.26 H 4.58 Gef. C 76.57, 77.00 H 4.61, 5.14

α,γ -Diphenyl-acetessigsäure-äthylester: Die olivfarbenen Rückstände von den Destillationen des *Phenylmalonsäure-diäthylesters* können teilweise i. Hochvak. destilliert werden. Zwischen 130 und 170° geht ein gelbliches Öl über, das nach eintägigem Stehenlassen erstarrt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol werden farbl. Prismen erhalten. Schmp. 72.5 bis 74.5° (Lit.¹⁴⁾: 78–79°, Misch-Schmp. 73–76°.

$C_{18}H_{18}O_3$ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.34 H 6.69

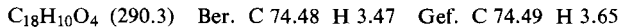
Pulvinsäurelacton (V): Der eisgekühlten Lösung von 31 g (0.2 Mol) *Phenacetylchlorid* und 26 g (0.2 Mol) *Oxalylchlorid* in 100 ccm absol. Äther oder Schwefelkohlenstoff läßt man unter Rühren 48 g (0.476 Mol) *Triäthylamin* bzw. 35.6 g (0.45 Mol) Pyridin in 150 ccm desselben Lösungsmittels zutropfen. Das Reaktionsgemisch bleibt bis zum nächsten Tag bei Zimmertemp. stehen. Der dabei gebildete Niederschlag wird abfiltriert und erschöpfend mit Äther (bzw. CS₂) extrahiert. Beim Einengen der Lösung scheidet sich das *Pulvinsäurelacton*

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1093 [1894].

¹³⁾ V. VOORHEES und G. S. SKINNER, J. Amer. chem. Soc. 47, 1125 [1925].

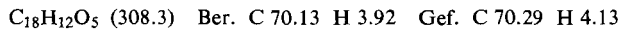
¹⁴⁾ J. VOLHARD, Liebigs Ann. Chem. 296, 1 [1897].

(V) in derben gelben Nadeln ab. Aus Eisessig erhält man Blättchen vom Schmp. 222° bzw. Nadeln vom Schmp. 226° (Lit.⁸⁾: 220–221°). Ausb. 16–22% d. Th.



Die im Filtrat enthaltenen Säurechloride werden in die entspr. Äthylester übergeführt, welche man fraktioniert. Etwa 50% Phenylessigsäure erhält man zurück, daneben bis zu 15% Phenylmalonsäure-diäthylester.

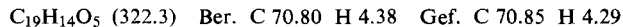
Pulvinsäure: 1.5 g *Lacton V* werden 15 Min. in 75 ccm 2-proz. Natronlauge gekocht. Nicht umgesetztes Lacton wird abfiltriert und aus der alkalischen Lösung die Säure mit HCl gefällt. Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 212–213° (aus Benzol) (Lit.⁸⁾: 215–216°), Ausb. 0.63 g (79% d. Th.) (bez. auf umgesetztes Lacton).



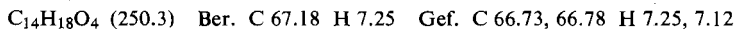
Pulvinsäureanilid: 2.9 g (0.01 Mol) *Lacton V* werden mit 1.9 g (0.02 Mol) *Anilin* in einer Reibschale verrieben, bis die Masse vollkommen fest ist. Gelbe Kristalle vom Schmp. 187 bis 188° (aus Eisessig, dann aus Toluol) (Lit.⁸⁾: 187–188°).



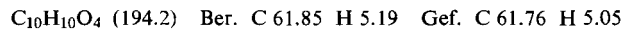
Vulpinsäure (Pulvinsäure-methylester): 2.9 g *Lacton V* werden zusammen mit 2 g KOH in wasserhaltigem *Methanol* gelöst. Mit verd. Salzsäure läßt sich der *Ester* ausfällen. Ausb. 2.76 g (86% d. Th.). Schmp. 147.5–149.5° (Lit.¹⁵⁾: 148°).



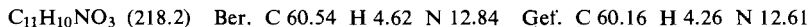
Benzylmalonsäure-diäthylester: 33.7 g (0.2 Mol) β -*Phenyl-propionylchlorid* werden zusammen mit 26 g (0.2 Mol) *Oxalylchlorid* 30 Stdn. bei 120° Badtemp. gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Phenylmalonsäure-diäthylester. Ausb. 29.8% d. Th., Sdp._{1,5} 127°, n_D^{20} 1.4868 (Lit.¹⁶⁾: 1.4872).



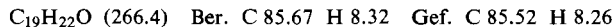
Benzylmalonsäure: Durch Verseifen des Esters mit wäbr. KOH. Ausb. 98% d. Th., Schmp. 118.5–120° (Zers.) (Lit.¹⁷⁾: 120°).



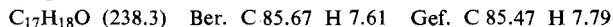
5-Benzyl-barbitursäure: Darstellung analog der von 5-Phenyl-barbitursäure. Ausb. 60% d. Th., Schmp. 212.5–214° (Lit.¹⁷⁾: 206–207°).



Enol-äthyläther des Di- β -phenäthyl-ketons: Der Destillationsrückstand des Benzylmalonsäure-diäthylesters wird verseift und der Neutralteil mit Äther isoliert. Die Destillation ergibt eine schwach gelbe Flüssigkeit. Sdp.₂ 175–178°, n_D^{20} 1.5517.



Di- β -phenäthyl-keton (VI): 33.7 g β -*Phenyl-propionylchlorid* und 26 g *Oxalylchlorid* werden 30 Stdn. auf 130–140° Badtemp. erhitzt. Das braune ölige Reaktionsgemisch läßt man in 100 g eisgekühlte 2*n* KOH eintropfen. Es entsteht eine vollkommen klare Lösung, auf der sich bei 1stdg. Erwärmen auf 90° oben ein braunes Öl absetzt. Dieses wird mit Äther isoliert und ergibt bei der Destillation 10 g (42% d. Th.) einer schwach gelben Flüssigkeit. Sdp.₁ 163–165°, n_D^{20} 1.5580.

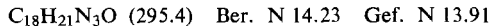


¹⁵⁾ J. Volhard, Liebigs Ann. Chem. **282**, 13 [1894].

¹⁶⁾ J. VOGEL, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1019.

¹⁷⁾ H. KAST, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 3124 [1912].

Semicarbazon: VI bzw. der *Enoläther* setzt sich mit *Semicarbazid-hydrochlorid* in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat zu einem *Semicarbazon* um. Ausb. 90 % d. Th., Schmp. 117–119° (Lit.¹⁸⁾: 118°).



Oxim: Durch 8stdg. Kochen von VI bzw. dessen *Enoläther* mit *Hydroxylamin-hydrochlorid* in wäβr. Äthanol. Farbl. Prismen. Schmp. 91–92° (Lit.: 92°¹⁹) bzw. 95–96°¹⁸), Ausb. 95 % d. Th.

Diphenylmalonsäure-diäthylester: 23.1 g (0.1 Mol) *Diphenylacetylchlorid* wurden mit 12.7 g (0.1 Mol) *Oxalylchlorid* 30 Stdn. bei 140° Badtemp. gehalten. Das Säurechloridgemisch wurde mit Äthanol umgesetzt und die Ester fraktioniert. Da sich der Diphenylmalonsäure-diäthylester nicht vollständig vom Diphenylelessigsäure-äthylester abtrennen ließ, wurde auf eine Reindarstellung verzichtet und die Ausbeute aus der Verseifungszahl berechnet. Ausb. 31 % d. Th.

¹⁸⁾ E. WEDEKIND, Liebigs Ann. Chem. **378**, 285 [1910].

¹⁹⁾ M. DÜNSCHMANN und H. v. PECHMANN, Liebigs Ann. Chem. **261**, 188 [1891].

GIORGIO TRAVERSO

Thia- γ -pyron^{*}), Dithiepinon, Dithiepinthion und Thiepin

Aus dem Istituto di Chimica Fisica der Universität Pavia, Italien

(Eingegangen am 13. März 1958)

Die Konstitution des Thia- γ -pyrons vom Schmp. 110–111° wird sichergestellt; 1.2-Dithiepinon-(5) und 1.2-Dithiepinthion-(5), von denen das zweite das Vinyloge des Trithions ist, werden beschrieben und erörtert.

Die hier beschriebenen Versuche wurden veranlaßt durch eine kürzlich erschienene Abhandlung von ROLAND MAYER¹⁾; sie führten aber unerwarteterweise zu den einfachsten Vertretern I und II des Typs von cyclischen Disulfiden, von dem zahlreiche, in einer oder beiden der α -Stellungen substituierte Derivate schon früher untersucht worden waren^{2–4)}. Nach dankenswerter Beratung durch Herrn Prof. RICHTER, Beilstein-Institut, wird I nunmehr *1.2-Dithiepinon-(5)* und II *1.2-Dithiepinthion-(5)* genannt.

^{*}) Die Bezeichnung „Thia- γ -pyron“ an Stelle des korrekteren „1-Thio-pyron“ wird vor allem im Hinblick auf die Nomenklatur in der Arbeit von R. MAYER¹⁾ hier beibehalten.

¹⁾ Chem. Ber. **90**, 2362 [1957].

²⁾ F. ARNDT, P. NACHTWEY und J. PUSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1633 [1925]; F. ARNDT und C. MARTIUS, Rev. Fac. Sci. Istanbul, Ser. A **13**, 70 [1948]; C. **1950** II, 768.

³⁾ G. TRAVERSO und M. SANESI, Ann. Chimica **43**, 795 [1953]; G. TRAVERSO, ebenda **44**, 1027 [1954]; **45**, 689, 694 [1955].

⁴⁾ F. ARNDT und G. TRAVERSO, Chem. Ber. **89**, 126 [1956].