

124. Heinrich Rheinboldt und Christian Tetsch: Über Thioglycerine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität São Paulo, Brasilien.]

(Eingegangen am 27. Februar 1937.)

Die von Ludwig Carius¹⁾ im Jahre 1862 beschriebenen Schwefel-Analoga des Glycerins haben bis in die neueste Zeit keine Nachprüfung erfahren oder überhaupt erneutes Interesse der Chemiker erweckt. Da wir für eine in Aussicht genommene Untersuchung der Disulfide mehrwertiger Mercaptane²⁾ die Dithioglycerine und das Trithioglycerin als Ausgangsstoffe benötigten, begannen wir im Jahre 1932 uns mit diesen Stoffen zu beschäftigen und mußten, da ihre Gewinnung nach der von Carius angegebenen Methode auf unerwartete Schwierigkeiten stieß, der Darstellung dieser Mercaptane eine besondere Arbeit widmen, die Ende 1934 ihren vorläufigen Abschluß finden mußte³⁾. Kürzlich berichteten L. Smith und B. Sjöberg⁴⁾ über die Darstellung des α -Monothioglycerins, was uns veranlaßt, die Ergebnisse unserer damaligen Untersuchung, deren Fortsetzung durch meine (Rh.) Berufung nach São Paulo zwangsweise unterbrochen worden war, bekanntzugeben. Erst vor kurzem konnten die Fäden des Arbeitsplanes hier wieder aufgenommen werden, doch werden wir über diese neuen Untersuchungen erst später berichten.

Nach der von Carius angegebenen Arbeitsvorschrift — Erhitzen zum Sieden von Di- bzw. Trichlorhydrin mit dem zweifachen der theoretischen Menge von Kaliumhydrosulfid, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Alkohol, bis zur Beendigung der Ausscheidung von Kaliumchlorid und der Entwicklung von Schwefelwasserstoff (!) — konnten wir in mehrfachen Versuchen die Mercaptane nicht erhalten; allenfalls gelang es, mittels der empfindlichen Thionitrit-Reaktion⁵⁾ die Bildung Sulfhydrylgruppen enthaltender Stoffe in praktisch unbedeutender Menge nachzuweisen. Der hierdurch verursachte Zweifel an der Zweckmäßigkeit der Cariusschen Arbeitsweise wurde bestärkt durch folgende Erwägung: Wenn man Glykol mit Dithioglykol vergleicht, von denen ersteres mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, in Äther dagegen unlöslich ist, während umgekehrt Dithioglykol in Wasser unlöslich, dagegen mit Äther mischbar ist, so wird man zu der Annahme geführt, daß durch schrittweisen Ersatz des Glycerinsauerstoffs durch Schwefel die Löslichkeit der Thioglycerine in Wasser graduell abnehmen, ihre Löslichkeit in Äther dagegen entsprechend zunehmen muß. Nach Carius sollen aber alle Thioglycerine in Äther vollkommen unlöslich und in Wasser kaum oder nicht löslich sein.

Die Chlorhydrine reagieren mit alkoholischen Alkalihydrosulfid-Lösungen relativ schwer, so daß man die Umsetzung bei erhöhter Temperatur durchführen muß. Beim Erhitzen der Lösungen bis zum Sieden tritt aber ein weitgehender Zerfall der Alkalihydrosulfide ein, was zu einer Reihe unerwünschter Reaktionen Veranlassung gibt, die bei längerem Kochen (nach Carius $\frac{1}{2}$ Stde.!) zur Hauptreaktion werden können. Es kommt also darauf

¹⁾ A. 122, 71 [1862]; 124, 221 [1862].

²⁾ vergl. H. J. Antweiler, Über zweiwertige Mercaptane mit Äthyl- und Trimethylengruppen. Dissertat., Universität Bonn 1935.

³⁾ Christian Tetsch, Über Thioglycerine. Dissertat., Universität Bonn (Berlin, 1935).

⁴⁾ B. 68, 678 [1936].

⁵⁾ H. Rheinboldt, B. 60, 184 [1927].

an, solche Bedingungen zu wählen, daß einerseits die Reaktionstemperatur unterhalb der beginnenden Zersetzung der Hydrosulfid-Lösung gehalten wird, andererseits aber bei dieser Temperatur ein vollständiger Umsatz der Reaktionsteilnehmer erzielt werden kann. In besonderen Versuchen überzeugten wir uns zunächst, daß beim Erhitzen von Lösungen von Natriumhydrosulfid in absol. Alkohol (1 Mol in 400–450 ccm) bis 65° keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet, sie dagegen bei 70° schwach einsetzt und bei Siedetemperatur sehr lebhaft ist. Daher wurde als geeignete Reaktionstemperatur 60–65° festgelegt und das bei dieser Temperatur jeweils ausreichend reaktionsfähige Halogenhydrin ausgewählt: Von den α, α' -Dihalogenhydrinen erwies sich das Chlorhydrin als brauchbar, von den Trihalogenhydrinen mußte dagegen das Bromhydrin verwendet werden.

Auf diese Weise konnten wir unschwer das α, α' -Dithioglycerin und das Trithioglycerin gewinnen, die sich im Gegensatz zu dem Befunde von Carius beide durch Destillation isolieren lassen. Das Dithioglycerin — charakterisiert durch sein Molekulargewicht, das Quecksilber- und Bleimercaptid, ist entgegen der Angabe von Carius löslich in Äther (wenig löslich in kaltem Wasser), auch weichen die Eigenschaften der Mercaptide vollkommen ab von denen der Cariusschen Produkte. Das Trithioglycerin, mit dem wir uns eingehender beschäftigten, ist mischbar mit Äther, im Gegensatz zu dem Befunde von Carius (unlöslich in Wasser). Die Verbindung wurde charakterisiert, außer durch Ermittlung der Molekulargröße, durch das Silber-, Quecksilber- und Bleimercaptid, durch den Trimethyläther und das diesem entsprechende Trisulfon sowie durch den Tripalmitinsäure-ester. Da sowohl die Methylierung des Mercaptans wie die Oxydation des Thioäthers quantitativ verlaufen, eignet sich das Sulfon besonders zur Charakterisierung des Trithioglycerins.

Unsere Arbeitshypothese der mit steigendem Schwefelgehalt zunehmenden Ätherlöslichkeit in der Reihe der Thioglycerine hat demnach ihre Bestätigung gefunden und damit zugleich die Vermutung, daß die von Carius als Di- und Trithioglycerin angesprochenen Reaktionsprodukte nicht als solche zu betrachten sind. Da nach Smith und Sjöberg auch das auf anderen Wegen dargestellte α -Monothioglycerin in seinem Löslichkeitsverhalten vollkommen abweicht von dem der von Carius als solches beschriebenen Substanz, ist man zu der Behauptung berechtigt, daß Carius keines der wirklichen Thioglycerine in Händen gehabt hat.

Welcher Natur tatsächlich die von Carius bereiteten Substanzen waren, läßt sich allerdings nicht ohne weiteres angeben, um so weniger als die von ihm mitgeteilten Analysenwerte der angeblichen Mercaptane und einiger Mercaptide mit den theoretischen Werten befriedigend übereinstimmen. Beim Arbeiten nach der Cariusschen Vorschrift erhielten wir meist kohlenstoffreichere Verbindungen mit vermindertem Schwefelgehalt, entweder solche ohne jeden Gehalt an Sulfhydrylgruppen mit thioäther- oder disulfidartig gebundenem Schwefel, oder solche, welche neben andersartig gebundenem Schwefel noch Sulfhydrylgruppen enthielten, oder — bei Verwendung von Trichlorhydrin — schwefelhaltige Öle, die noch Chlor enthielten⁶⁾.

⁶⁾ Es wurde z. B. eine ölige Substanz isoliert vom Sdp.₅ etwa 75° und der annähernden Zusammensetzung $C_8H_8Cl_2S$.

Der van't Hoff-Stiftung, Amsterdam, spreche ich für die Unterstützung meiner Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Schwefelverbindungen meinen herzlichsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

1) 1.3-Dithioglycerin, $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{SH})$.

a) Das Mercaptan: 23 g Natrium wurden in 450 ccm absol. Äthylalkohol gelöst und in die Lösung bis zu der der Hydrosulfidbildung entsprechenden Gewichtszunahme (34 g) Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Lösung wurde in einen dreifach tubulierten Rundkolben gebracht, durch dessen mittleren Hals ein Rührwerk führte, während von den seitlichen Hälsen der eine einen Rückflußkühler, der andere einen Tropftrichter und ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer trug. Nachdem die Lösung auf 65° erwärmt worden war, ließ man unter lebhaftem Rühren langsam 32 g (0.25 Mol) 1.3-Dichlorhydrin (Sdp.₇₆₀ 174°) zutropfen, wobei unter Ausscheidung von Natriumchlorid sofort eine lebhafte Umsetzung einsetzte. Nach Entfernung des Wasserbades wurde die Geschwindigkeit des Zutropfens des Chlorhydrins so geregelt, daß sich die Temperatur der Flüssigkeit auf 65° hielt. Als nach Zugabe des Chlorhydrins die Temperatur abzusinken begann, wurde noch 20 Min. auf $60\text{--}65^\circ$ erhitzt.

Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Natriumchlorids wurde die Lösung unter kräftigem Rühren allmählich mit 30 g (0.5 Mol) Eisessig versetzt; sie reagierte danach schwach sauer, ein Beweis, daß die Umsetzung quantitativ erfolgt war. Das ausgeschiedene Natriumacetat wurde abgetrennt, durch Einleiten von Kohlendioxyd in die erwärmte Lösung der noch vorhandene Schwefelwasserstoff restlos entfernt und darauf das Mercaptan durch Zugabe einer methyllalkoholischen Lösung von Quecksilbercyanid ausgefällt.

In eine Aufschlammung von umkrystallisiertem fein gepulvertem Quecksilbermercaptid (s. u.) in Methanol wurde unter Eiskühlung und Umrühren so lange ein schwacher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, bis die letzten Spuren des weißen Mercaptids verschwunden waren. Die alkoholische Lösung des Mercaptans wurde von dem Quecksilbersulfid getrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet; das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand im Kohlendioxydstrom unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.₁₂ 94° .

46.8 mg Sbst.: 49.8 mg CO_2 , 27.4 mg H_2O . — 0.1326 g Sbst.: 0.4992 g BaSO_4 . — 0.2640 g Sbst. in 17.50 g Benzol: Gefrierpunktniedrigung 0.592° .

$\text{C}_3\text{H}_6\text{OS}_2$ (124.18). Ber. C 28.99, H 6.49, S 51.63, Mol.-Gew. 124.
Gef. „ 29.02, „ 6.55, „ 51.71, „ 131.

Wasserklare Flüssigkeit von im Vergleich mit Dithioglykol nur schwachem mercaptanartigen Geruch. Thionitrit-Reaktion intensiv rot. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; auch in Äther leicht löslich, im Gegensatz zu der Angabe von Carius. In Wasser löslich in der Wärme, schon bei geringem Alkoholzusatz auch in der Kälte. Reagiert gegen Lackmus schwach sauer und löst sich leicht in verd. Alkalilaugen.

b) Quecksilbermercaptid: Dargestellt aus der alkohol. Lösung des Mercaptans durch Zugabe von methyllalkohol. Quecksilbercyanid-Lösung. Weißes, feinkörniges Fällungsprodukt, das nach dem Auswaschen mit Wasser,

Alkohol und Äther im Vak. getrocknet wurde. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin, in dem es sich in der Hitze löst und sich beim Zusatz von Wasser oder nach längerem Stehenlassen wieder ausscheidet. Aus Pyridin wurden säulenförmige Krystalle vom Schmp. 185° erhalten. (Nach Carius schmilzt das Mercaptid gegen 90° und färbt sich gegen 100° grau!)

42.1 mg Sbst.: 17.3 mg CO₂, 6.6 mg H₂O. — 15.743 mg Sbst.: 22.935 mg BaSO₄⁷⁾. — 0.1877 g Sbst.: 0.1355 g HgS.

C₃H₄OS₂Hg (322.78). Ber. C 11.15, H 1.87, S 19.87, Hg 62.15.

Gef. „ 11.21, „ 1.75, „ 20.01, „ 62.24.

c) Bleimercaptid: Zu einer Lösung von 2 g Mercaptan in 50 g Äthylalkohol wurde so viel einer heißen Lösung von 5 g Bleiacetat in 60 ccm 50-proz. Alkohol zugegeben, bis keine Fällung mehr erfolgte. Das Fällungsprodukt wurde durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vak. getrocknet. Gelbes Pulver, unlöslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Besitzt keinen definierten Schmelzpunkt; bei 130° beginnende Braunfärbung, zwischen 175—180° Zersetzung unter Aufblähen und Schwarzfärbung. (Nach Carius soll das Mercaptid gegen 100° zu einer gelben, undurchsichtigen Masse zusammensintern.)

50.2 mg Sbst.: 20.3 mg CO₂, 8.1 mg H₂O. — 0.2439 g Sbst.: 0.2238 g PbSO₄.

C₃H₄OS₂Pb (329.38). Ber. C 10.93, H 1.84, Pb 62.91.

Gef. „ 11.03, „ 1.81, „ 62.69.

2) Trithioglycerin, CH₂(SH).CH(SH).CH₂(SH).

a) Das Mercaptan: Eine aus 23 g Natrium in 400 ccm absol. Alkohol wie bei 1) bereitete Natriumhydrosulfid-Lösung wurde in der beschriebenen Weise unter strenger Einhaltung der Reaktionstemperatur von 60—65° mit 50 g Tribromhydrin (0.178 Mol⁸⁾) umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde noch 15 Min. auf 60—65° erwärmt. Nach dem Erkalten wurden zu dem mit dem 5-fachen Volumen Wasser versetzten Reaktionsgemenge unter Rühren 30 g Eisessig zugegeben. Nach beendeter Schwefelwasserstoff-Entwicklung wurde die wäßrige Schicht von der gebildeten schwereren Ölschicht getrennt; das Öl wurde 2-mal mit Methanol und 3-mal mit Äther ausgeschüttelt, wonach eine geringe Menge einer harzartigen Masse zurückblieb. Die alkoholischen bzw. ätherischen Auszüge wurden vereinigt und das in ihnen enthaltene Mercaptan als Bleimercaptid ausgefällt, indem unter kräftigem Rühren langsam eine wäßrige Lösung von Bleiacetat zugegeben wurde.

Das nach kurzem Aufbewahren unter der Lösung abgetrennte hellgelbe Bleimercaptid wurde gründlich mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bis zur Pulverform scharf getrocknet und darauf in einem großen Kolben unter Umschütteln mit einer Lösung von 30 g konz. Schwefelsäure in 200 ccm Wasser versetzt. Darauf wurde das Gemenge mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet

⁷⁾ Analyse von Dr. A. Schoeller, Berlin.

⁸⁾ Dargestellt nach W. H. Perkin u. J. L. Simonsen, Journ. chem. Soc. London 87, 859 [1905]. Sdp.₁₅ 97°.

und der ölige Äther-Rückstand im Kohlendioxydstrom im Vak. destilliert: Sdp.₁₂ 115—120°.

40.2 mg Sbst.: 37.6 mg CO₂, 20.5 mg H₂O. — 0.1119 g Sbst.: 0.5573 g BaSO₄. — 0.2626 g Sbst. in 17.50 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.546°.

C₃H₈S₃ (140.24). Ber. C 25.67, H 5.75, S 68.58, Mol.-Gew. 140.

Gef. „ 25.51, „ 5.71, „ 68.40, „ 141.3.

Das Mercaptan ist eine wasserklare, ölige Flüssigkeit von nur sehr schwach mercaptan-ähnlichem Geruch (nach Carius soll das Mercaptan unangenehm ätherartig riechen). Thionitrit-Reaktion intensiv rot. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; mit Äther mischbar, im Gegensatz zu der Angabe von Carius. Das Mercaptan läßt sich also keineswegs, wie Carius behauptet, aus seiner Lösung in absol. Alkohol durch Zugabe von Äther abscheiden. Zeigt gegenüber Lackmus saure Reaktion und löst sich leicht in verd. Alkalilauge.

b) Quecksilbermercaptid: Zu einer Lösung von 0.5 g Trithioglycerin in dem 10-fachen Volumen Alkohol wurde eine methylalkohol. Lösung von 1.4 g Quecksilbercyanid zugegeben. Der ausgefallene voluminöse weiße Niederschlag wurde nach längerem Stehenlassen unter der Lösung abgetrennt, gründlich mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vak. getrocknet. Weißes Pulver, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Das Mercaptid besitzt keinen bestimmten Schmelzpunkt, bei etwa 170° färbt es sich schwarz unter Zersetzung (nach Carius soll sich das Mercaptid gegen 100° grauweiß färben und zusammenballen).

53.16 mg Sbst.: 15.6 mg CO₂, 7.1 mg H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 0.0962 g HgS.

C₆H₁₀S₆Hg₃ (876.27). Ber. C 8.22, H 1.15, Hg 68.68.

Gef. „ 8.00, „ 1.49, „ 68.72.

c) Bleimercaptid: Zu einer Lösung von 0.17 g Trithioglycerin in dem 10-fachen Volumen Alkohol wurde so viel 0.25-*m.* wäbr. Bleiacetat hinzugegeben, bis keine weitere Fällung mehr auftrat. Das abgetrennte gelbe Fällungsprodukt wurde gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vak. getrocknet.

47.96 mg Sbst.: 13.7 mg CO₂, 5.4 mg H₂O. — 0.1092 g Sbst.: 0.1110 g PbSO₄.

C₆H₁₀S₆Pb₃ (896.07). Ber. C 8.03, H 1.13, Pb 69.37.

Gef. „ 7.79, „ 1.26, „ 69.45.

Hellgelbes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Besitzt keinen Schmelzpunkt, beim Erhitzen beginnt es bei 130° sich braun zu färben (nach Carius sintert das Mercaptid bei etwa 100° zusammen).

d) Silbermercaptid: Eine Lösung von 0.7 g Trithioglycerin in dem 10-fachen Volumen Alkohol wurde tropfenweise und unter Umrühren mit einer verd. wäßrigen Silbernitrat-Lösung versetzt bis zur Beendigung der Fällung. Das hellgelbe Fällungsprodukt wurde abgetrennt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Ag-Reaktion ausgewaschen, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vak. getrocknet.

40.9 mg Sbst.: 11.6 mg CO₂, 3.8 mg H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

C₃H₃S₃Ag₃ (460.86). Ber. C 7.81, H 1.09, Ag 70.23.

Gef. „ 7.74, „ 1.04, „ 70.29.

Lichtgelbes, feinkrystallines Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Besitzt keinen Schmelzpunkt, färbt sich bei 150° orange, bei 155° braun und zersetzt sich bei höherer Temperatur allmählich unter Schwarzfärbung.

e) Trithioglyceryl-trimethyläther, $\text{CH}_2(\text{S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{S} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2(\text{S} \cdot \text{CH}_3)$.

Eine Lösung von 1.4 g Trithioglycerin in 80 ccm 10-proz. wäbr. Natronlauge wurde längere Zeit mit 5 g Dimethylsulfat kräftig durchgeschüttelt. Die Umsetzung erfolgte unter starker Wärme-Entwicklung. Nach erfolgter Sonderung der Schichten wurde ausgeäthert, der ätherische Auszug mehrmals mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vak. destilliert: Sdp._{15} 147°.

80.2 mg Sbst.: 308.5 mg BaSO_4 . — 0.2525 g Sbst. in 17.5 g Benzol: Gefrierpunkts-erniedrigung 0.415°.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_3$ (182.29). Ber. S 52.76. Gef. S 52.83, Mol.-Gew. 178.7.

Wasserklare Flüssigkeit von intensivem, der Fleischbrühe ähnlichem Geruch. Der Siedepunkt liegt etwa 100° höher als der des entsprechenden O-Methyläthers⁹⁾.

f) Trithioglyceryl-trimethylsulfon,
 $\text{CH}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_3)$.

Zu einer Lösung von 3 g des Methyläthers in 30 g äisessig wurden unter Rühren allmählich 7 g Perhydrool zugegeben. Nach Beendigung der unter lebhafter Wärme-Entwicklung verlaufenen Reaktion wurde die Lösung bis zur Krystallisation eingengt; die erhaltene Masse wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 206°.

14.509 mg Sbst.: 36.410 mg BaSO_4 ⁷⁾.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_3$ (278.29). Ber. S 34.56. Gef. S 34.47.

g) Trithioglyceryl-tripalmitinsäure-ester, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31})_3$.

Zu einer Lösung von 1 g Trithioglycerin in 5 g Pyridin wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 6.5 g Palmitoylchlorid in der gleichen Menge Chloroform zugegeben; nach einiger Zeit wurden zur Auflösung des entstandenen Niederschlags noch etwa 50 ccm Chloroform hinzugefügt. Nach kräftigem Durchschütteln blieb der Ansatz mehrere Stdn. sich selbst überlassen. Darauf wurde kurze Zeit unter Umschütteln zum Sieden erhitzt, das Chloroform abgedampft und verd. Schwefelsäure zugegeben. Der Bodenkörper, ein Gemenge des Esters mit Palmitinsäure, wurde abgetrennt und nach gründlichem Auswaschen mit heißem Wasser, Schwefelsäure und Pyridin, in heißem absol. Alkohol gelöst. Nach Neutralisierung der freien Palmitinsäure mit Pottasche-Lösung wurde zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand im Soxhlet mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand (90% d. Th.) wurde nacheinander je 2-mal aus Alkohol-Chloroform und Äther umkrystallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp. 71°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

2.868 mg Sbst.: 7.56 mg CO_2 , 3.01 mg H_2O ¹⁰⁾. — 9.899 mg Sbst.: 8.035 mg BaSO_4 ⁷⁾. — 6.30 mg Sbst. in 53.8 mg Campher: Schmelzpunktserniedrigung 5.3°.

$\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_6\text{S}_3$ (854.94). Ber. C 71.58, H 11.55, S 11.25, Mol.-Gew. 855.

Gef. „ 71.89, „ 11.74, „ 11.15, „ 883.8.

São Paulo (Brasilien), 4. Februar 1937.

⁹⁾ H. S. Gilchrist u. C. B. Purves, Journ. chem. Soc. London **127**, 2745 [1925] (C. **1926** J, 2186); A. Fairbourne, G. P. Gibson u. D. W. Stephens, C. **1931** I, 441.

¹⁰⁾ Analyse von Dr. Kautz, Freiburg i. B.