

Über das Dithiobrenzcatechin

von

J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit J. Carniol¹ beziehungsweise mit R. Tucaković² über das Trithiophloroglucin sowie über das Trithiomethylphloroglucin und einige Derivate derselben berichtet. Im Anschluß an diese Untersuchungen beschäftige ich mich mit meinen Mitarbeitern derzeit mit der Darstellung von Di- und Trithioderivaten der Homologen des Benzols sowie mit Versuchen über einige komplizierter zusammengesetzte Thioderivate von noch anderweitig substituierten Benzolverbindungen. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten habe ich auch das Dithiobrenzcatechin (1,2-Phenylendithiol oder 1,2-Phenylendimerkaptan) dargestellt, über das ich kurz berichten will, um mir die weitere Untersuchung dieser sowie diejenige der obgenannten Verbindungen zu sichern.

Als Ausgangsmaterial für das 1,2-Phenylendithiol erschien das Orthobenzoldisulfochlorid geeignet. Dasselbe wurde laut Angaben der Literatur nach drei verschiedenen Verfahren erhalten. Zuerst stellte es anscheinend Drebes³ dar, indem er die Metanilsäure sulfurierte, die so entstandene Anilindisulfosäure diazotierte, das Diazoprodukt mit Alkohol verkochte und die dabei sich angeblich bildende Benzoldisulfosäure chlorierte.

¹ Berl. Ber., **42**, 3252 (1909).

² Monatshefte für Chemie, **31**, 695 (1910).

³ Berl. Ber., **9**, 553 (1876).

Später gelangten Armstrong und Napper,¹ zuletzt Hollemann und J. J. Polak² nach von der oben angeführten sowie auch untereinander verschiedenen Methoden zum Orthobenzoldisulfochlorid. Während aber die letztgenannten Autoren den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 142° beobachteten in Übereinstimmung mit Armstrong und Napper (140°), hatte Drebes seinerzeit den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Verbindung bei 105° ermittelt. Hollemann und Polak schließen aus diesem abweichenden Befunde, sowie aus den divergenten Beobachtungen bezüglich der Löslichkeit des Bariumsalzes der dem Chlorid zugrundeliegenden Sulfosäure, daß das von Drebes dargestellte Chlorid nicht das Orthobenzoldisulfochlorid sein könne. Sie übersahen bei diesem Anlasse, daß diese Schlußfolgerung gar nicht mehr nötig war, da Zander³ bereits viel früher — kurz nach der Publikation von Drebes — gezeigt hatte, daß die nach den Angaben von Drebes dargestellte Diazoverbindung beim Verkochen mit Alkohol die Diazogruppe nicht gegen Wasserstoff, sondern gegen den Äthoxylrest austauscht, so daß das von Drebes beschriebene, aber erst von Zander analysierte Chlorid dasjenige einer Phenetoldisulfosäure ist. Dieses Übersehen von Hollemann und J. J. Polak erklärt sich damit, daß in Beilstein's Handbuch, Bd. II, p. 116, unter *o*-Benzoldisulfochlorid die von Drebes zuerst dargestellte Verbindung registriert erscheint, obwohl dieselbe Verbindung im Sinne der Richtigstellung durch Zander auch auf p. 833 desselben Bandes als Phenetoldisulfochlorid angeführt wird. Auch in Beilstein's Ergänzungsband II werden zwar die Angaben von Armstrong und Napper über *o*-Benzoldisulfochlorid angeführt, die Daten des Hauptwerkes jedoch nicht richtiggestellt.⁴ Dieser Umstand hat es wohl auch verursacht, daß Deuss⁵ ein Produkt, welches er beim Abbau

¹ Proc. Chem. Soc., 16, 160 (1900).

² Rec. Trav. Chim., 29, 416 (1910).

³ Ann., 198, 25 (1879).

⁴ Auch in Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen, Bd. II, 11. Aufl. (1913) wird auf p. 175 die Darstellung der Orthobenzoldisulfosäure nach den bereits längst berichtigten Angaben von Drebes geschildert.

⁵ Berl. Ber., 41, 2329 (1908).

des Thianthrendisulfons mittels Phosphorpentachlorid neben Orthodichlorbenzol isolierte, für *o*-Benzoldisulfochlorid hielt. Die betreffende Verbindung gab nämlich bei der Analyse Werte, die mit den für Benzoldisulfochlorid berechneten völlig übereinstimmten und zeigte ferner den gleichen Schmelzpunkt, wie ihn Drebes, respektive Zander beobachtet hatten. Die Entstehung dieses vermeintlichen *o*-Benzoldisulfochlorids war ein integrierender Bestandteil des von Deuss angestrebten Beweises für die beiderseitige Orthostellung der Schwefelatome im Thianthren. Auf Grund obiger Auseinandersetzungen ist nun diese Beweisführung wohl nicht mehr ganz stichhaltig.

Das von Deuss aus dem Thianthrendisulfon erhaltene Produkt gedenke ich neuerlich darzustellen, um die Konstitution dieser Verbindung aufzuklären. Es ist nämlich jedenfalls auffällig, daß diese Substanz die prozentische Zusammensetzung eines Benzoldisulfochlorids besitzt, aber einen Schmelzpunkt zeigt, der von dem der drei bekannten und wohl einzig möglichen Benzoldisulfochloride abweicht und anscheinend nur zufällig mit dem des Phenetoldisulfochlorids übereinstimmt.

Die weitere Untersuchung des in der vorliegenden Arbeit zu beschreibenden Dithiobrenzcatechins wird es hoffentlich bald ermöglichen, die auf Grund anderweitiger Versuche kaum mehr strittige Frage nach der Anordnung der Schwefelatome im Molekül des Thianthrens auch durch die Synthese experimentell zu beantworten.

Für meine Versuche wurde das *o*-Benzoldisulfochlorid nach den Angaben von Hollemann und J. J. Polak dargestellt, wobei bloß die Überführung des nach der Leuckart'schen Reaktion erhaltenen Xanthogenates durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Disulfosäure einige Schwierigkeiten verursachte, indem die Ausbeute weit hinter den Angaben obgenannter Autoren zurückblieb. Es bildete sich nämlich, offenbar infolge kleiner, bisher nicht aufgeklärter Abweichungen in den Versuchsbedingungen, in wechselnder, aber stets beträchtlicher Menge ein Nebenprodukt, dessen Untersuchung im Gange ist. Das *o*-Benzoldisulfochlorid zeigte im übrigen die von Hollemann und J. J. Polak angegebenen Eigenschaften.

Das Chlorid wurde mit Zinn und konzentrierter Salzsäure reduziert, analog wie dies beim Trithiomethylphloroglucin¹ bereits beschrieben ist. Hierbei entstanden vorübergehend braunrot gefärbte, feste Massen, die sich aber bei genügend langer Reduktion vollständig auflösten. Beim Einleiten von gespanntem Wasserdampf konnte das Reduktionsprodukt anscheinend vollkommen überdestilliert werden. Auffällig war es, daß rote Aggregate auch außerhalb der Flüssigkeit an den Wandungen des Kolbens entstanden und daß auch im Kühler, respektive in der Vorlage statt einer weißen Krystallmasse oder eines farblosen Öles eine rote Masse sich abschied, die fallweise fest oder halbflüssig war. Hierbei waren die zuerst übergehenden Anteile zwar vielfach farblos, färbten sich jedoch im weiteren Verlaufe der Destillation stets mehr oder minder rasch rot. Eine Untersuchung der bei längerem Stehen unter Wasser erstarrenden Produkte führte bald zu einer Aufklärung bezüglich der Zusammensetzung derselben. Es zeigte sich nämlich, daß diese Substanz beim Verbrennen beträchtliche, allerdings wechselnde Mengen von Asche hinterließ, die aus Zinnoxid bestand. Das rote Reaktionsprodukt enthielt also offenbar ein Gemenge des bei der Reduktion entstandenen Dithiols und einer Verbindung, die dieses Dithiol mit dem überdestillierten Zinnchlorür gebildet hatte. Dieses Rohprodukt nimmt infolge der Flüchtigkeit des freien Dithiols im Vakuum beträchtlich an Gewicht ab, wird dann nach einiger Zeit konstant, wobei eine rote, zinnhaltige Substanz zurückbleibt. Aus dem bei der Reduktion primär erhaltenen roten Körper kann dementsprechend bei der Destillation im Vakuum eine ansehnliche Menge einer rasch erstarrenden Flüssigkeit abdestilliert werden, wobei im Destillationskolben die oben erwähnte Zinnverbindung verbleibt.

Die beim Abkühlen des überdestillierten Öles sich bildende weiße Krystallmasse besitzt einen sehr intensiven unangenehmen Geruch, schmilzt bei zirka 28° und erstarrt bei etwa 26°. Sie destilliert bei einem Druck von 17 *mm* bei 119 bis 120° über und ist in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther leicht löslich.

¹ L. c.

Auf Grund der Analysen erwies sich diese Substanz als das gesuchte Dithiobrenzcatechin. Diese sowie die folgenden Analysen wurden nach der mikroanalytischen Methode von Prof. Pregl durch Herrn Dr. Lieb ausgeführt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

4·548 *mg* Substanz: 8·48 *mg* Kohlensäure und 1·72 *mg* Wasser.

4·493 *mg* Substanz: 8·39 *mg* Kohlensäure und 1·76 *mg* Wasser.

6·723 *mg* Substanz: 21·935 *mg* Bariumsulfat.

Ber. für $C_6H_6S_2$: C 50·64; H 4·25; S 45·11.

Gef.: C 50·85, 50·93; H 4·23, 4·33; S 44·82.

Die beim Überdestillieren des Dithiols im Kölbchen verbleibende rote Zinnverbindung ist in verdünnten Säuren fast unlöslich, in Alkalien hingegen löslich. Sie wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, wobei sich zunächst ein farbloses Produkt abscheidet, das sich aber besonders beim Erwärmen rasch rot färbt. Die Zinnverbindung ist ferner in konzentrierter Salzsäure besonders in der Wärme löslich, scheidet sich aber aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser neuerlich ab. In Wasser suspendiertes geschmolzenes oder in Alkohol gelöstes Dithiol gibt mit wässriger, beziehungsweise alkoholischer Zinnchlorürlösung sofort einen weißen bis gelblichen Niederschlag, der sich rasch rot färbt. Die Analysen der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Zinnverbindung gestatten es noch nicht, eine endgültige Formel für dieselbe aufzustellen; es scheint nämlich, daß derselben stets noch Verunreinigungen beigemischt sind. Hier mögen die Analysen des beim Abdestillieren des Dithiols verbleibenden Rückstandes (*a*), sowie diejenigen eines aus einer alkalischen Lösung des Dithiols auf Zusatz von Zinnchlorür und nachheriges Ansäuern abgeschiedenen Produktes (*b*) angeführt werden.

a) 5·557 *mg* Substanz: 7·58 *mg* Kohlensäure und 1·085 *mg* Wasser.

5·580 *mg* Substanz: 7·60 *mg* Kohlensäure, 1·20 *mg* Wasser, 1·667 *mg* Zinnoxid.

6·893 *mg* Substanz: 15·91 *mg* Bariumsulfat.

b) 5·039 *mg* Substanz: 6·83 *mg* Kohlensäure und 1·13 *mg* Wasser.

7·354 *mg* Substanz: 2·373 *mg* Zinnoxid, 15·80 *mg* Bariumsulfat.

0·2288 g Substanz: 0·0737 g Zinnoxyd, 0·5027 g Bariumsulfat.¹

0·1314 g Substanz: 0·2844 g Bariumsulfat.¹

	<i>a</i>			<i>b</i>			
C	37·20	37·15	—	36·97	—	—	—
H	2·19	2·40	—	2·50	—	—	—
Sn	—	23·54	—	—	25·43	25·39	—
S	—	—	31·71	—	29·52	30·18	29·73

Die vollständige Aufklärung der Zinnverbindung muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Hier soll nur noch erwähnt werden, daß die relativ große Stabilität des Zinnsalzes an das Verhalten der Farblacke erinnert. Mit Zinnchlorür gebeizte Baumwolle gibt nun mit dem Dithiol allerdings eine Färbung; dieselbe haftet jedoch nicht fest an der Faser, die Farbschichte löst sich vielmehr beim Waschen allmählich — anscheinend mechanisch — von der Faser los. Das Dithio-brenzcatechin kann also vorläufig kaum als beizenziehender Farbstoff bezeichnet werden; die Leichtigkeit der Bildung, die Schwerlöslichkeit und insbesondere die intensive Farbe seiner Zinnverbindung dürften aber wohl auf die Orthostellung der beiden Thiolgruppen zurückzuführen sein. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht es, daß sowohl bei der Darstellung des Dithioresorcins² durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das entsprechende Sulfochlorid, als auch bei der analogen Bildungsweise des Dithiohydrochinons³ die betreffenden Autoren keine ähnlichen Zinnverbindungen beobachteten. Inwieweit unter geeigneten Umständen auch diese Dithiole mit Zinnchlorür Verbindungen eingehen, beziehungsweise mit welchen anderen Metallsalzen das *o*-Dithiol reagiert, soll noch weiter untersucht werden. Der Orthostellung kommt aber jedenfalls bezüglich der von mir beobachteten Tatsachen eine ähnliche Sonderstellung zu, wie dies in einer ganz anderen Richtung

¹ Diese Bestimmungen wurden nach dem üblichen Verfahren durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohre ausgeführt.

² Pazsche, J. für prakt. Chemie (2), 2, 418 (1870); Körner und Monselise, Gazz. Chim. Ital., 6, 141 (1876), sowie Zincke und Krüger, Berl. Ber., 45, 3468 (1912).

³ Körner und Monselise, Gazz. chim. Ital., 6, 142 (1876).

Pfeiffer¹ bei der Untersuchung der von ihm dargestellten Zinnverbindungen feststellen konnte.

Die Ausbeute an Dithiobrenzcatechin ergibt sich aus nachfolgender Zusammenstellung. 5 g *o*-Benzoldisulfochlorid liefern bei der Reduktion etwa 2·4 g rotes Rohprodukt, aus diesem wurden 1·6 g Dithiol abdestilliert, entsprechend zirka 62% der theoretischen Ausbeute. Der verbleibende Rückstand dürfte auf Grund der oben angeführten Analysen zu etwa 70% aus Dithiol bestehen, enthält also noch etwa 20% der theoretisch berechneten Menge Dithiol. Die Gesamtausbeute beträgt also etwa 80% der Theorie, sie variiert aber bei den einzelnen Versuchen um mehrere Prozent. Die Darstellung des Dithiobrenzcatechins gelingt übrigens selbstverständlich auch nach dem Verfahren, das Zincke und Krüger² für die Reduktion des Metabenzoldisulfochlorids ausgearbeitet haben; es destilliert dabei direkt das freie Dithiobrenzcatechin über, es konnte aber trotzdem keine bessere Ausbeute erzielt werden als wie bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Bei diesem Anlasse muß jedoch bemerkt werden, daß beide Reduktionsverfahren bisher nur im kleinen Maßstab, d. h. mit 10 g in maximo ausgeführt wurden.

Das Dithiobrenzcatechin ist äußerst leicht oxydabel, anscheinend noch leichter als wie das Dithioresorcin. Die Oxydation erfolgt allmählich schon beim Stehen des Präparates. Eine alkoholische, beziehungsweise eine wässerig- oder alkoholisch-alkalische Lösung des Dithiols gibt mit einer zirka 2·5prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung einen weißen bis gelblichweißen Niederschlag. Ein ähnliches Produkt bildet sich auch bei längerem Stehen einer ammoniakalischen Lösung des Dithiols. Ebenso scheiden sich auch beim Erwärmen der alkalischen Lösung des Dithiols am Wasserbad nach einiger Zeit weiße Flocken ab. Das Oxydationsprodukt ist in Alkohol, Benzol, Essigäther sehr schwer löslich. Die Verbrennung der aus alkoholisch-alkalischer Lösung erhaltenen Substanz ergab Werte, die zwischen den für $C_6H_6S_2$ und $C_6H_4S_2$ berechneten

¹ Berl. Ber., 44, 2653 (1911).

² L. c.

liegen und zeigte, daß das Produkt etwa 2% Asche enthielt. Um eine aschenfreie Substanz zu erhalten, wurde demnach eine Lösung des Dithiobrenzcatechins in Alkohol mit einigen Tropfen chemisch reinen Ammoniaks (Kahlbaum) und hierauf mit Perhydrol (Merck) versetzt. Das so erhaltene Oxydationsprodukt beginnt bei zirka 104° zu schmelzen, ist aber auch bei 140° noch nicht vollständig klar geschmolzen. Die Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes ergab Werte, die mit den für ein Oxydationsprodukt berechneten ziemlich übereinstimmen. Die relativ große Abweichung dürfte auf die amorphe Natur des Produktes zurückzuführen sein.

4·403 mg Substanz: 8·195 mg Kohlensäure und 1·305 mg Wasser.

4·555 mg Substanz: 8·47 mg Kohlensäure und 1·155 mg Wasser.

Ber. für $(C_6H_4S_2)_2$: C 51·36; H 2·88.

Gef.: C 50·76, 50·72; H 3·32, 2·84.

Zur weiteren Charakterisierung des Dithiobrenzcatechins mögen vorläufig — eine weitergehende Untersuchung desselben kann erst nach Darstellung größerer Mengen des Ausgangsmaterials vorgenommen werden — nachfolgende Derivate dienen.

Zunächst wurde das Kondensationsprodukt mit Monochloressigsäure dargestellt. Zu diesem Behufe diente das bei der Reduktion des Orthobenzoldisulfochlorids erhaltene rote, zinnhaltige Reaktionsprodukt. Eine alkalische Lösung desselben (1 Mol.) mit einer alkalischen Lösung von Monochloressigsäure (2 Mol.) in der Wärme versetzt, kurz erwärmt, dann nach dem Abkühlen angesäuert, schied eine weiße Krystallmasse ab. Beim Auflösen derselben in kochendem Wasser verblieb eine kleine Menge eines roten Produktes (Zinnverbindung) ungelöst. Die aus dem Filtrat sich abscheidende weiße Substanz wurde aus Wasser, in welchem dieselbe selbst in der Hitze nur sehr schwer löslich ist, wiederholt umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt von 209 bis 211° (unkorr.). Die so erhaltene Verbindung ist in Alkohol und Essigäther in der Wärme ziemlich leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab folgende Zahlen:

3·673 *mg* Substanz: 6·27 *mg* Kohlensäure und 1·15 *mg* Wasser.

4·589 *mg* Substanz: 7·825 *mg* Kohlensäure und 1·665 *mg* Wasser.

4·195 *mg* Substanz: 7·13 *mg* Kohlensäure und 1·42 *mg* Wasser.

7·755 *mg* Substanz: 13·71 *mg* Bariumsulfat.

Ber. für $C_6H_4(SCH_2COOH)_2$: C 46·47; H 3·90; S 24·84.

Gef.: C 46·56, 46·51, 46·36; H 3·50, 4·06, 3·79; S 24·29.

Das freie Dithiol lieferte ferner bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat ein Diacetylderivat. Nach dem Erhitzen wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Wasser in Form eines alsbald erstarrenden Öles erhalten. Die Krystalle zeigten nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt von 86·5 bis 88·5° (unkorr.). Dieselben sind in Alkohol, Äther, Benzol, Essigäther leicht löslich. Die Analyse der vakuumtrockenen Substanz gab folgende Zahlen:

7·182 *mg* Substanz: 14·84 *mg* Bariumsulfat.

Ber. für $C_6H_4(SCOCH_3)_2$: S 28·35.

Gef.: S 28·39.

Behufs Darstellung des Dimethyläthers des Dithiobrenzcatechins wurde die Lösung des Dithiols in Alkali mit Dimethylsulfat geschüttelt und hierauf mit Äther extrahiert. Letzterer hinterließ beim Verdunsten ein Öl, welches beim Anrühren mit Alkohol und Abkühlen erstarrte. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Krystalle lag anscheinend noch etwas tiefer wie der des Dithiobrenzcatechins. Der Dimethyläther wurde direkt analysiert.

4·155 *mg* Substanz: 8·61 *mg* Kohlensäure und 2·305 *mg* Wasser.

4·267 *mg* Substanz: 8·875 *mg* Kohlensäure und 2·20 *mg* Wasser.

Ber. für $C_6H_4(SCH_3)_2$: C 56·40; H 5·92.

Gef.: C 56·51, 56·72; H 6·21, 5·77.

Eine Lösung von Dithiobrenzcatechin (1 Mol.) in Alkohol wurde mit einer heißen alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid (2 Mol.) versetzt und das Gemenge kurze Zeit erhitzt. Beim Erkalten schied sich eine gelbe Krystallmasse ab. Nach wieder-

holtem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden kleine gelbe Kryställchen vom konstanten Schmelzpunkt $267\cdot5$ bis 269° (unkorr.) erhalten. Dieselben sind in Alkohol und Äther nahezu unlöslich, in Benzol und Essigäther sehr schwer löslich, während sie von Eisessig etwas leichter aufgenommen werden. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für ein Dipikrylderivat des Dithiobrenzcatechins berechneten in guter Übereinstimmung stehen.

$2\cdot690$ mg Substanz: $0\cdot365$ cm³ Stickstoff (709 mm und 18°).

$6\cdot849$ mg Substanz: $5\cdot87$ mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_6H_4[SC_6H_2(NO_2)_3]_2$: N $14\cdot90$; S $11\cdot37$.

Gef.: N $14\cdot85$; S $11\cdot75$.

Alle die beschriebenen Derivate zeigen wohl einwandfrei, daß aus dem Orthobenzoldisulfochlorid bei der Reduktion ein Dithiol entsteht. Der Schmelzpunkt desselben ist nun — offenbar zufällig — mit dem in der Literatur für das Dithioresorcin angegebenen fast identisch. Die Dimethyläther des neuen Dithiols, beziehungsweise des Dithioresorcins zeigen bereits einen Unterschied. Der Dimethyläther des Dithioresorcins wird als Flüssigkeit geschildert, während derjenige des soeben beschriebenen Dithiols eine feste Substanz bildet, die jedoch einen sehr tiefen Schmelzpunkt (um 25°) besitzt. Immerhin erschien es mir wünschenswert, ein Derivat des Dithioresorcins herzustellen, welches sich von der entsprechenden Dithiobrenzcatechinverbindung leicht und einwandfrei unterscheiden ließe. Zu diesem Behufe wurde das nach den Angaben von Zincke und Krüger¹ dargestellte *m*-Phenylendithiol in das bisher unbekannte Kondensationsprodukt des Dithioresorcins mit Monochloressigsäure übergeführt. Dasselbe erwies sich zunächst als in Wasser wesentlich leichter löslich als der Abkömmling des Dithiobrenzcatechins. Es zeigte ferner, aus Wasser wiederholt umkrystallisiert, den konstanten Schmelzpunkt von 129 bis 131° (unkorr.) und gab mit dem entsprechenden Derivat des Dithiobrenzcatechins (Schmelzpunkt 209 bis 211°) verrieben einen Mischschmelzpunkt von

¹ L. c.

155 bis 185°. Der Abkömmling des Dithioresorcins ist in Alkohol und Essigäther leicht, in Benzol und Äther schwer löslich. Im Vakuum getrocknet ergab er bei der Analyse einen mit der Formel übereinstimmenden Wert.

5·607 *mg* Substanz : 10·085 *mg* Bariumsulfat.
Ber. für $C_6H_4(SCH_2COOH)_2$: S 24·84.
Gef.: S 24·71.
