

nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Äther aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert werden und sich daraus in glänzenden braunen Nadelchen abscheiden.

0 1257 g Subst.: 7.8 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{16}H_8O_2Br_2N_2$ . Ber. N 6.67. Gef. N. 7.00.

Der Farbstoff ist in leicht siedenden Lösungsmitteln in der Kälte fast gar nicht löslich, wenig in siedendem Eisessig und Xylol mit rotvioletter Farbe, leicht in Chinolin. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird er fast garnicht aufgenommen; beim Erwärmen entsteht eine violettstichig braungraue Lösung, aus der er durch Wasser in rotvioletten Flocken unverändert abgeschieden wird. Mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung gibt er eine gelbliche Küpe, aus welcher Baumwolle kirschrot angefärbt wird. Die Xylol-Lösung zeigte ein aus zwei Streifen bestehendes Absorptionsspektrum mit dem Maximum  $\lambda = 567 \mu\mu$ ,  $\lambda = 520 \mu\mu$ .

**260. P. Friedländer und Emil Lenk:  
Über den *o*- und *p*-Mercapto-benzaldehyd.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 24. Juni 1912.)

Verbindungen, welche gleichzeitig die Mercaptan- und Aldehydgruppe enthalten, scheinen bisher weder in der aliphatischen noch in der aromatischen Reihe dargestellt zu sein. Es war zu vermuten, daß derartige Verbindungen im freien Zustande sehr unbeständig sein und eine ähnliche Neigung zu inneren Kondensationsvorgängen zeigen würden, wie sie den entsprechenden Amidoaldehyden in so hohem Maße zukommt. Andererseits war es wahrscheinlich, daß sie sich zu Synthesen noch unbekannter Schwefelverbindungen eignen würden, die nach verschiedenen Richtungen von Interesse sein konnten.

Wir haben deshalb einige Vertreter dieser Gruppe dargestellt und beschreiben nachstehend zunächst deren Eigenschaften. Als Ausgangsmaterial dienten uns die bekannten *o*- und *p*-Amido-benzaldehyde, die sich unter bestimmten Bedingungen diazotieren und durch Umsetzung ihrer Diazoverbindungen mit rhodan- oder xanthogensaurem Kalium in die entsprechenden Rhodan- resp. Xanthogen-benzaldehyde überführen lassen. Aus diesen resultieren durch Einwirkung von Schwefelalkalien resp. Alkalien die gesuchten Mercaptanaldehyde zunächst in Form ihrer beständigen Alkalisalze. Aus

diesen können die freien Mercaptan-aldehyde in monomolekularem Zustande als mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Öle gewonnen werden, die sich aber außerordentlich leicht — bei der *para*-Verbindung in ein schwerlösliches, weißes Kondensationsprodukt, bei der *ortho*-Verbindung in ein gelbes Harz — verwandeln, aus dem allerdings der monomolekulare Aldehyd wieder als Natriumsalz regeneriert werden kann.

Sehr viel beständiger sind dagegen, wie zu erwarten war, die Disulfide der beiden Aldehyde, die gut krystallisierte Verbindungen darstellen und die üblichen Aldehydreaktionen liefern. Wie die meisten Mercaptanverbindungen lassen sich ferner die Mercaptan-aldehyde sehr leicht am Schwefel methylieren, mit Chloressigsäure zu Thioglykolsäuren umsetzen usw.

#### *o*-Mercapto-benzaldehyd, $\text{HS.C}_6\text{H}_4\text{.CHO}$ .

Den als Ausgangsmaterial benutzten *o*-Amidobenzaldehyd gewannen wir teils durch Reduktion von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Eisensulfat und Ammoniak nach der von Bamberger und Ed. Demuth<sup>1)</sup> verbesserten Methode, teils (in größerer Menge) nach den Angaben der Höchster Farbwerke<sup>2)</sup>. Wir verdanken darüber Hrn. Dr. Homolka folgende Vorschrift:

170 g *o*-Nitrobenzylchlorid werden mit einer Lösung von 173 g Sulfanilsäure und 106 g Soda in ca. 1 l Wasser am Wasserbade unter Rühren und Rückfluß erwärmt, bis das Nitrobenzylchlorid vollständig in Lösung gegangen ist. Man läßt hierauf innerhalb 1 Stunde auf dem Wasserbade ca. 1 l gesättigter Kochsalzlösung zufließen, sowie eine Auflösung von 80 g Schwefel in 150 g Ätznatron und 1 l Wasser und destilliert mit Wasserdampf. Der anfänglich ölig übergehende *o*-Aminobenzaldehyd wird beim Abkühlen auf 0° fest und durch Abpressen zwischen Fließpapier von etwas Anthranil befreit. Aus dem Wasserdestillate kann eine kleine Menge durch Extraktion mit Benzol gewonnen werden. Gesamtausbeute 45—50 g.

Die Diazotierung des *o*-Amidobenzaldehyds bot insofern einige Schwierigkeiten, als die durch verdünnte Mineralsäuren sich bildenden Kondensationsprodukte von salpetriger Säure schwer angegriffen werden. Dagegen erzielt man eine glatte Diazotierung<sup>3)</sup>, wenn man die Lösung

<sup>1)</sup> B. 34, 1330 [1901].

<sup>2)</sup> D. R.-P. 99542. — Frdl. V, 112—116.

<sup>3)</sup> *p*-Diazobenzaldehyd vereinigt sich, wie schon wiederholt konstatiert wurde (J. R. Geigy & Co., D. R.-P. 85233, Frdl. IV, 705, Gesellschaft für chemische Industrie, D. R.-P. 90357, Frdl. IV, 993. Walther und Kausch, J. pr. [2] 56, 111) in normaler Weise mit Phenolen usw. glatt zu Azofarbstoffen, in denen sich die Aldehydgruppe mit den üblichen Reagenzien ( $\text{NH}_2\text{.NH.C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{NH}_2\text{.NH}_2$  usw.) nachweisen läßt.

Der noch nicht beschriebene  $\beta$ -Naphthol-Farbstoff krystallisiert aus Eisessig in kompakten Nadeln vom Schmp. 183°, die von Schwefelsäure mit

des Aldehyds in verdünntem Alkohol mit der berechneten Menge Nitrit versetzt und allmählich unter Rühren in eine eiskalte, gleichfalls mit etwas Nitritlösung versetzte, verdünnte Schwefelsäure einlaufen läßt. Man erhält so eine fast wasserhelle Lösung, aus welcher etwas über-

violetter Farbe aufgenommen werden.

0.2216 g Sbst.: 0.6010 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.90, H 4.38.

Gef. » 73.97, » 4.50.

Der Farbstoff reagiert leicht mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin.

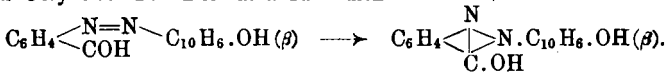
Auch *m*-Diazobenzaldehyd kuppelt in normaler Weise mit  $\beta$ -Naphthol zu der beständigen Verbindung COH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH (orange gefärbte Nadelchen aus Eisessig, löslich in Schwefelsäure mit carminroter Farbe, Schmp. 156°). Dagegen vereinigt sich *o*-Diazobenzaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol in sodaalkalischer Lösung zu einem roten Azofarbstoff, der schon bei kurzem Stehen in der Flüssigkeit an Farbtintensität abnimmt und beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln glatt in eine farblose isomere Verbindung vom Schmp. 235° übergeht, die aus Eisessig in silberglänzenden Blättchen kristallisiert und keine Aldehyd- oder Carboxylreaktionen mehr zeigt.

0.2317 g Sbst.: 0.6265 g CO<sub>2</sub>, 0.0936 g H<sub>2</sub>O. — 0.2319 g Sbst.: 17 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kjeldahl).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.90, H 4.38, N 10.16.

Gef. » 73.74, » 4.52, » 10.26.

Zweifelloos ist hier eine Umlagerung des primär entstehenden Azofarbstoffs in ein Oxy-indazol-Derivat anzunehmen:



Wir hielten diese Beobachtung anfänglich für neu, verdanken aber Hrn. Prof. E. Bamberger den freundlichen Hinweis, daß sie von ihm und D. Weiler schon vor längerer Zeit gemacht wurde (vergl. B. 42, 1693 Anm. [1909]), und daß das  $\beta$ -Naphtholderivat ausführlich in der Dissertation von Kobylinski (Rostock 1901) beschrieben wurde, was nicht in die periodische Fachliteratur überging.

Das noch nicht beschriebene Indazolderivat aus *o*-Diazobenzaldehyd und  $\alpha$ -Naphthol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{array}{l} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C.OH} \end{array}$  N.C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.OH ( $\alpha$ ), bildet sternförmig grup-

pierte, farblose Nadelchen vom Schmp. 238°, die in Eisessig ziemlich leicht, schwerer in Alkohol und Benzol löslich sind.

0.2428 g Sbst.: 0.6594 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.1982 g Sbst.: 14.1 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kjeldahl).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.90, H 4.38, N 10.16.

Gef. » 74.07, » 4.59, » 9.90.

Beide Verbindungen werden in essigsaurer Lösung durch Oxydationsmittel (CrO<sub>3</sub>) intensiv carminrot gefärbt.

schüssige salpetrige Säure durch Harnstoff entfernt wird. Läßt man sie in eine Suspension eines Mol. Kupferrhodanür und der der Schwefelsäure entsprechenden Menge Rhodankalium bei gewöhnlicher Temperatur einlaufen, so entsteht unter starkem Schäumen *o*-Rhodanbenzaldehyd, welcher abfiltriert und der getrockneten Reaktionsmasse durch warmes Ligroin entzogen wird; er krystallisiert in farblosen Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich sind und mit Wasserdampf verhältnismäßig leicht übergehen. Schmp. 76°.

0.2380 g Sbst.: 0.5115 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O. — 0.2450 g Sbst. verbrauchten 15.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>OSN. Ber. C 58.85, H 3.09, N 8.61.

Gef. » 58.62, » 3.76, » 8.71.

Zur Überführung in den *o*-Mercapto-benzaldehyd trägt man die Verbindung in die ca. 3-fache Menge Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O), das in sehr wenig warmem Wasser gelöst ist, ein, wobei der Aldehyd beim Umrühren vollständig aufgenommen wird. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem gelben Krystallbrei, der durch Aufstreichen auf Ton von überschüssigem Natriumsulfid möglichst befreit und durch Umlösen aus sehr wenig gesättigter Natriumnitratlösung noch weiter gereinigt werden kann. Aus dieser scheidet sich das Natriumsalz des *o*-Mercapto-benzaldehydes beim schnellen Abkühlen in feinen Nadeln, beim längeren Stehen in dicken, tafelförmigen und honiggelben Krystallen ab, die in Wasser außerordentlich leicht löslich sind. Bei vorsichtigem Versetzen mit Säuren scheidet sich der freie Aldehyd zunächst als ein leicht bewegliches, schwach gelbliches Öl ab, das mit Wasserdampf leicht flüchtig ist und einen mercaptan-ähnlichen Geruch besitzt. Es verwandelt sich jedoch beim Stehen schnell in ein gelbliches Harz; es wurde daher von einer direkten Analyse abgesehen.

Das Disulfid des *o*-Mercapto-benzaldehyds, [CHO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S —]<sub>2</sub>, fällt bei Zugabe von rotem Blutlaugensalz zu der alkalischen Lösung des Natriumsalzes als gelber Niederschlag aus und wird aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 145° erhalten.

0.2364 g Sbst.: 0.4018 g BaSO<sub>4</sub>.

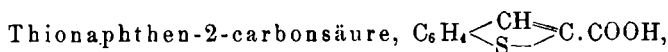
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 23.39. Gef. S 23.34.

Beim Schütteln der alkalischen Lösung des Aldehydes mit Dimethylsulfat entsteht der mit Wasserdampf leicht flüchtige Methyläther des *o*-Mercapto-benzaldehyds.

Beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in Eisessiglösung resultiert sein Azin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> <  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \cdot \text{N}=\text{CH} \\ \text{S} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \text{S} \end{array} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$ , in gelben Blättchen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 119° besitzen.

Das Hydrazon des *o*-Mercapto-benzaldehyds wird durch Versetzen der essigsäuren Aldehydlösung mit Phenylhydrazin krystallinisch erhalten, und kann aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden. Unschärfer Schmelzpunkt bei 127–129°.

Mit der gleichen Leichtigkeit wie mit Dimethylsulfat reagiert die alkalische Lösung des *o*-Mercapto-benzaldehyds mit chloressigsäurem Natrium, wobei die gelbliche Farbe nach kurzem Erwärmen verschwindet. Beim Ansäuern fällt ein schwer löslicher, weißer Niederschlag aus, welcher in Äther sehr leicht, in Xylol, Benzol und kaltem Wasser schwer löslich ist und aus heißem Wasser in kleinen, glänzenden Nadelchen auskrystallisiert, welche bei 114° schmelzen. Die Verbindung ist nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften als

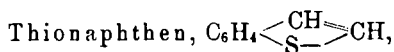


aufzufassen, deren Bildung der analogen Cumarancarbonsäure aus Salicylaldehyd und Chloressigsäure entspricht. Die genannte Verbindung gibt ein in Wasser lösliches Silbersalz.

0.2814 g Sbst.: 0.1059 g Ag.

$C_9H_5O_2$  SAg. Ber. Ag 37.87. Gef. Ag 37.63.

Beim Erhitzen mit Ätzkalk destilliert ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges, in Blättern erstarrendes Öl, das durch Geruch, Eigenschaften und Pikrat mit



identifiziert wurde.

#### *p*-Mercapto-benzaldehyd.

Zur Darstellung des *p*-Diazobenzaldehyds verwendeten wir das Kondensationsprodukt des *p*-Amidobenzaldehyds, das man gegenwärtig nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Reduktion der Bisulfidverbindung des *p*-Nitro-benzaldehyds mit Eisensulfat und Kreide, leicht erhalten kann. Eine größere Menge des *p*-Amido-benzaldehyds stellten wir nach einem Patent von Geigy<sup>1)</sup> her:

24 g Schwefelblumen werden mit 40 g Ätznatron und 320 ccm Wasser erwärmt, bis alles in Lösung geht, dann eine Lösung von 40 g *p*-Nitrotoluol in 160 ccm Alkohol zugefügt und bis zum Verschwinden des Nitrotoluols unter Rückfluß gekocht (etwa 1 Stunde). Der Alkohol und das *p*-Toluidin werden mit Wasserdampf abdestilliert. Der sich zunächst ölig abscheidende *p*-Amidobenzaldehyd wird bei längerem Stehen in der Kälte halbfest, kann abfiltriert und von der Schwefelnatriumlösung durch Auswaschen befreit

<sup>1)</sup> D. R.-P. 86874. Frdl. IV, 136.

werden. Man löst ihn hierauf in heißer verdünnter Schwefelsäure und filtriert eventuell. Aus dem Filtrat scheidet sich beim schnellen Abkühlen und Rühren das Sulfat des polymeren Produkts in fast schwarzen, krystallinischen Flocken aus, die nach dem Auswaschen nur in Wasser suspendiert zu werden brauchen, um sich durch salpetrige Säure glatt in die Diazoverbindung überführen zu lassen.

Die Diazotierung des *p*-Amidobenzaldehyds gestaltet sich folgendermaßen: 100 g des Produkts werden in 1 l Wasser fein suspendiert und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Rühren dazugegeben, worauf man bei gewöhnlicher Temperatur eine konzentrierte Lösung von 58 g Natriumnitrit langsam unter Rühren zufließen läßt, bis eine bleibende Salpetrigsäurereaktion durch Jodstärkepapier nachzuweisen ist. Die hellgelbe Lösung wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und aus einem Tropftrichter in eine Lösung von 100 g Kupferrhodanür und 300 g Kaliumrhodanid unter Rühren zufließen gelassen.

Der zuerst dunkel ausfallende Niederschlag, der sich unter Schäumen bräunlich gelb färbt, wird nach Beendigung der Reaktion abgesaugt. Der Rückstand wird mit wenig heißem Alkohol digeriert und das zurückbleibende Kupferrhodanür mit wenig heißem Alkohol gewaschen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der *p*-Rhodan-benzaldehyd krystallinisch, aber noch gelblich gefärbt ab und kann durch einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin in langen, fast farblosen Nadeln gewonnen werden.

Ausbeute ca. 50% vom verwendeten Amidobenzaldehyd. — Der *p*-Rhodan-benzaldehyd ist wie der *o*-Rhodan-benzaldehyd in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser und Petroleumäther schwer löslich und mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Schmp. 78°.

0.2052 g Sbst. verbrauchten 12.9 ccm  $\frac{1}{10}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ber. N 8.61. Gef. N 8.82.

Zur Herstellung des *p*-Xanthogen-benzaldehydes, OHC.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.S.CS.O C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, läßt man die Diazolösung in eine heiße konzentrierte Lösung von überschüssigem xanthogensaurem Kalium zufließen, wobei man durch Zusatz von etwas Soda für eine stets schwach alkalische Reaktion sorgt. Das sich bildende Öl, aus dem sich ein fester Körper vom Schmp. 135° abscheidet, läßt sich mit Alkalien zum Natriumsalz des Mercaptan-aldehydes verseifen, doch ergab die Darstellungsweise keine Vorzüge.

Es empfiehlt sich vielmehr, von der Rhodanverbindung auszugehen und diese in eine warme, möglichst konzentrierte Lösung von ca. 2 Teilen Schwefelnatrium (Na<sub>2</sub>S + 9H<sub>2</sub>O) einzurühren, wobei sie unter Gelbfärbung in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des Mercaptanaldehydes (leichter auf Zusatz von

etwas konzentrierter Natronlauge) in gelben Blättern aus, die abgesaugt, event. aus wenig gesättigter Kaliumchloridlösung umkrystallisiert werden können.

Der freie Aldehyd wird auf Zusatz organischer Säuren zu der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes als ein farbloses Öl erhalten, das in Benzol, Eisessig, heißem Wasser und Alkohol löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist; dasselbe geht jedoch schnell in eine weiße, bei ca. 130° schmelzende Substanz über, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist, und in der vermutlich eine polymere Verbindung vorliegt. Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, sowie durch Kochen mit Eisessig wird sie wieder in Lösung gebracht, und zwar unter Entpolymerisation, da sich mit den gebräuchlichen Reagenzien sowohl die Mercaptan-, wie die Aldehydgruppe nachweisen läßt.

Phenylhydrazin scheidet aus der essigsäuren Lösung das Hydrazon,  $\text{SH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ab, das von Alkohol, Eisessig und Äther leicht aufgenommen wird und bei 137° schmilzt.

Aus der wäßrigen, alkalischen Lösung fällt Ferricyankalium, das Disulfid,  $[\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}-]_2$ , als hellgelben Niederschlag, der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist und aus Alkohol in dicken Nadeln vom Schmp. 108° krystallisiert. Die Ausbeute beträgt 80% vom angewendeten Rhodanid.

0.1468 g Sbst.: 0.3293 g  $\text{CO}_2$ , 0.0500 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$ . Ber. C 61.27, H 3.68.

Gef. » 61.18, » 3.81.

Die essigsäure Lösung des Disulfides gibt ein in Blättchen krystallisierendes Hydrazon, das aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 198°.

Wird die alkalische Lösung des *p*-Mercapto-benzaldehydes mit Dimethylsulfat geschüttelt, so erhält man den entsprechenden Methyläther,  $\text{CHO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SCH}_3$ , der in Äther aufgenommen wird. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt der Methyläther als ein farbloses Öl zurück, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist und bei 273° (unkorr.) siedet.

Die Anwesenheit von Schwefel in dem Äther macht sich durch den Geruch, der dem des Anisaldehyds außerordentlich ähnlich ist, kaum bemerkbar. Der analoge Anisaldehyd siedet unter den gleichen Bedingungen bei 243°.

Das entsprechende Oxim wird aus Ligroin umkrystallisiert und schmilzt bei 110°.

0.2125 g Sbst. verbrauchten 13.0 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS}$ . Ber. N. 8.40. Gef. N. 8.59.

Das Hydrazon des Methyläthers, das durch Versetzen der essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin entsteht; krystallisiert in Blättchen, die bei 138° schmelzen und in Benzol, Äther, Alkohol, Eisessig usw. löslich sind.

0.2814 g Subst. verbrauchten 23.0 ccm  $n$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 11.60. Gef. N 11.44.

Der Methyläther gibt beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in essigsaurer Lösung das entsprechende Azin, [CH<sub>3</sub>S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH:N—]<sub>2</sub>, das in gelben Nadeln vom Schmp. 119° krystallisiert und in Alkohol, Eisessig usw. löslich ist.

0.2020 g Subst.: 16.7 ccm N (16°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. N 9.35. Gef. N 9.77.

0.1432 g Subst.: 0.2198 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. S 21.35. Gef. S. 21.07.

### 261. Paul Horrmann: Über die Zusammensetzung des Pikrotoxinins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juni 1912.)

Dem Pikrotoxin, einem aus den Kokkelskörnern nach verschiedenen Methoden isolierbaren Bitterstoffe, wurde von Paterno und Oglialoro<sup>1)</sup> die Formel C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>13</sub> zugeschrieben. Es läßt sich mit Hilfe indifferenten Lösungsmittel wie Benzol<sup>2)</sup> und Chloroform<sup>3)</sup> in zwei Körper zerlegen und zwar in das äußerst giftige Pikrotoxinin, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, und in das ungiftige Pikrotoxin C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. R. J. Meyer und Bruger<sup>4)</sup> haben zur Reindarstellung der beiden Spaltprodukte empfohlen, das Pikrotoxin in wäßriger Lösung zu bromieren. Das Pikrotoxinin bildet dabei ein Bromsubstitutionsprodukt und fällt als solches aus, das Pikrotoxin bleibt unverändert und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadeln, mit wenig Brompikrotoxinin verunreinigt. Beim Kochen des Brom-pikrotoxinins in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub wird dieses entbromt, und Pikrotoxinin scheidet sich nach dem Verjagen der Essigsäure durch Wasserdampf ab. Es hat den Schmp. 200—201° und krystallisiert in derben Nadeln.

Bei meinen Untersuchungen über das Pikrotoxin, welche ich vor 3 Jahren in Angriff nahm, stieß ich insofern auf Schwierigkeiten, als die erhaltenen Derivate des Pikrotoxinins nicht mit der für das letztere aufgestellten Formel in Einklang zu bringen waren. Es zeigte sich immer im Kohlenstoffgehalt eine größere oder geringere Abweichung gegen das Ausgangsmaterial, so daß ich mich genötigt sah,

<sup>1)</sup> Paterno und Oglialoro, G. **6**, 531; **7**, 193; **9**, 57; **11**, 36.

<sup>2)</sup> Barth und Kretschy. M. **1**, 99; **2**, 796; **5**, 65.

<sup>3)</sup> E. Schmidt, A. **222**, 322 [1883].

<sup>4)</sup> R. J. Meyer und Bruger, B. **31**, 2958 [1899].