

in farblosen, bei 104—106° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Der letztere besitzt jedenfalls die Formel  $C_{10}H_{11}N_2O_2Cl$  und ist homolog dem auf dieselbe Art aus äthylmalonsaurem Anilin erhaltenen Körper, wenn auch — wahrscheinlich weil wir ihn noch nicht hinreichend zu reinigen vermochten — die Analysen bis jetzt für die genannte Formel nur angenäherte Zahlen geliefert haben.

Das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Aethyl- $\gamma$ -Oxy-*o*-Toluchinolin krystallisiert aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 225—225.5°. Erhitzt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure auf 165°, so erhält man einen aus Eisessig in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 222 bis 223.5° schmilzt und beim Behandeln mit Eisenchlorid eine gelbe, später gelbroth werdende Färbung zeigt. Er ist ohne Zweifel als  $\gamma$ -Oxy- $\beta$ -Aethyl-*o*-Tolucarbostyrol anzusprechen.

Kiel, im April 1887.

### 263. H. Limpricht: Ueber Sulfazide.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazoverbindungen in saurer Lösung sind zuerst von König<sup>1)</sup> und Wiesinger<sup>2)</sup> Versuche angestellt. Von den dabei auftretenden Verbindungen, die E. Fischer<sup>3)</sup> Sulfazide nannte, wurden einige auch bei Behandlung von Benzolsulfonchlorid mit Phenylhydrazin<sup>3)</sup>, von Benzolsulfinsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin<sup>4)</sup> und von Benzolsulfodiazobenzol mit Zinkstaub und Essigsäure<sup>1)</sup> erhalten. Die Zersetzung dieser Sulfazide in eine Sulfinsäure und einen Kohlenwasserstoff beim Erwärmen mit Alkalien wurde von Escales<sup>4)</sup> beobachtet.

Mehrere Sulfazide sind hier von J. v. Ulatowski in der Absicht dargestellt worden, um aus ihnen auf leichte Weise zu den Sulfinsäuren zu gelangen, deren Bildung beim Erwärmen mit Alkalien er selbstständig, ohne die Versuche von Escales schon zu kennen, aufgefunden hatte. Zur Darstellung der Sulfazide wurde die Base in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol (95 pCt.) gelöst und dann salpetrige Säure eingeleitet oder eine concentrirte Lösung von Kalium-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1531.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1715.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 132.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 893.

nitrit hinzugesetzt. Es ist dabei besonders darauf zu achten, dass die Temperatur mit Schnee oder einer Kältemischung möglichst niedrig gehalten wird, die Ausbeute kann dann bis auf 80 pCt. der berechneten Menge steigen. Es mag hier beim Phenylbenzolsulfazid das Verfahren etwas ausführlicher beschrieben werden.

### 1. Phenylbenzolsulfazid, $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ .

In überschüssigem, mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol wurde Anilin — 10 g gelöst, in die unter  $0^\circ$  abgekühlte Lösung salpetrige Säure geleitet und von Zeit zu Zeit von der alkoholischen Lösung der schwefligen Säure nachgegossen. Die Flüssigkeit färbte sich dunkler, entwickelte Gas und schied weisse Blättchen ab und gab, nachdem sie mehrere Stunden in niedriger Temperatur sich selbst überlassen worden war, auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag von Phenylbenzolsulfazid, das aus verdünntem Weingeist umkristallisiert wurde. Bei einem Versuch lieferten 10 g Anilin 10 g (berechnet 12.2 g) der Verbindung, die bei  $148-150^\circ$  schmolz. Dieser Schmelzpunkt wurde immer beobachtet, während die Angaben von Fischer, Königs und Escales zwischen  $145-147^\circ$  liegen.

Statt in die Lösung des Anilins in mit schwefliger Säure gesättigtem Alkohol salpetrige Säure zu leiten, wurde sie nach und nach mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumnitrit vermischt. Die Ausführung wird dadurch bequemer und die Ausbeute nicht geringer, wenn die folgenden Vorsichtsmassregeln beobachtet werden: Die weingeistige Lösung muss stark abgekühlt und in kleinen Portionen das Kaliumnitrit hinzugefügt werden. Die schweflige Säure muss immer im Ueberschuss vorhanden sein, und von dem Kaliumnitrit muss man wenigstens das Doppelte der berechneten Menge anwenden. Man lässt dann nach dem Eintragen 24—36 Stunden in der Kälte stehen und fällt mit Wasser. Werden diese Vorschriften nicht beachtet, so ist nicht nur die Ausbeute viel geringer, sondern auch das Sulfazid stark mit gefärbten, harzigen Producten verunreinigt. Letztere fehlen nie ganz, lassen sich aber durch Ausziehen mit kleinen Mengen Chloroform in der Kälte entfernen. Trotz des Ueberschusses an Kaliumnitrit findet man doch noch immer mehr oder weniger der unveränderten Base, die mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird. Letzteres Verfahren mit Kaliumnitrit wurde in der Regel bei der Darstellung der Sulfazide angewandt.

Um die Sulfinsäure aus dem Sulfazid zu erhalten, wurde letzteres mit Barytwasser in einem Kolben destillirt, so lange noch mit den Wasserdämpfen Benzol — oder ein anderer Kohlenwasserstoff — überging, aus dem Rückstand der überschüssige Baryt dann mit Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrat nach dem Eindampfen und Um-

krystallisiren des Rückstandes mit Thierkohle leicht reines sulfinsaures Baryum gewonnen. Aus 6.5 g Phenylbenzolsulfazid betrug die Ausbeute 3 g des Baryumsalzes.

2. *m*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid,  $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$ .

Blassgelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, das sich leicht in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Chloroform und Aether, sehr schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser löst. Es schmilzt bei 160—162° unter Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte unter Gasentwicklung mit gelber Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen es nicht. Verdünnte Natronlauge löst es in der Kälte ohne Gasentwicklung mit brauner Farbe und Säuren scheiden es aus der Lösung wieder unverändert ab. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich Stickgas und der Geruch nach Nitrobenzol tritt auf. — Ammoniak verhält sich wie Natronlauge, nur tritt die Lösung schwieriger ein. — Eisenchoridlösung ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erwärmen entwickelt sich Stickgas. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden in der Kälte langsam reducirt.

Durch Kochen mit Barytwasser wurde das Sulfazid in Nitrobenzol und *m*-Nitrobenzolsulfinsäure zerlegt.

*m*-Nitrobenzolsulfinsäure,  $C_6H_4(NO_2)SO_2H$ .

Aus der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung des Kaliumsalzes scheidet sie sich nach einiger Zeit in langen, seideglänzenden Nadeln aus, die bei 95° schmelzen, sich sehr leicht in Aether, schwer in Alkohol lösen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Säure als Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt. An der Luft oxydirt sie sich zu Sulfinsäure. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und bleicht Lakmuspapier.

Baryumsalz,  $[C_6H_4(NO_2)SO_2]_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ . Leicht lösliche gelbliche Prismen.

Kaliumsalz,  $C_6H_4(NO_2)SO_2K$ . Wasserfreie, kleine gelbliche Prismen, die sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen.

Silbersalz,  $C_6H_4(NO_2)SO_2Ag$ . In kaltem Wasser sehr schwer lösliche, lange, seideglänzende Nadeln.

3. *p*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid,  $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$ .

Diese Verbindung gleicht der vorhergehenden im Aussehen und in den Eigenschaften zum Verwechseln; auch der Schmelzpunkt liegt bei 160°. Mit Barytwasser gekocht wurde erhalten *p*-Nitrobenzolsulfinsäure,  $C_6H_4(NO_2)SO_2H$ .

Bei  $120^{\circ}$  schmelzende Blättchen, in Aether schwerer löslich als die Metaverbindung.

**Baryumsalz**,  $[C_6H_4(NO_2)SO_2]_2Ba + H_2O$ . Gelbliche Prismen.

4. *o*-Nitrophenylnitrobenzolsulfazid,  $C_{12}H_{10}(NO_2)_2N_2SO_2$ .

Hellgelbe, mikroskopische Prismen, die bei  $150^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Eigenschaften sind wie bei der Meta- und Paraverbindung. Von ihr lag zu wenig vor, um die Sulfinsäure daraus darzustellen.

5. *o*-Tolyltoluolsulfazid,  $C_{14}H_{16}N_2SO_2$ .

Weisse, glänzende Nadeln, die bei  $140-142^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Eigenschaften sind wesentlich dieselben wie bei der Benzolverbindung.

*o*-Toluolsulfinsäure,  $C_7H_7SO_2H$ . Lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Aether und bei  $80^{\circ}$  schmelzend.

**Baryumsalz**,  $[C_7H_7SO_2]_2Ba, 3H_2O$ . In Wasser leicht lösliche grosse Warzen.

6. *p*-Tolyltoluolsulfazid,  $C_{14}H_{16}N_2SO_2$ .

Bei  $140^{\circ}$  schmelzende kleine Nadeln.

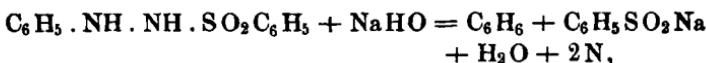
*p*-Toluolsulfinsaures Baryum,  $[C_7H_7SO_2]_2Ba$ . Wasserfreie, blättrige Krystalle.

7. Nitrotolylnitrotoluolsulfazid,  $C_{14}H_{14}(NO_2)_2N_2SO_2$ .

Es wurde aus dem *p*-Nitro-*o*-Toluidin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_3$ , (Schmp.  $107^{\circ}$ ) dargestellt. Kleine, hellgelbe Prismen, die bei  $140$  bis  $142^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und den aus den Nitranilinen dargestellten Sulfaziden sehr ähnlich sind.

Die Zusammensetzung der hier erwähnten Verbindungen ist durch Analysen festgestellt worden.

Der Vorgang bei Bildung der Sulfazide ist von Fischer und Königs schon dargelegt. Für die Zersetzung mit Alkalien, welche, wenn man nur die Endproducte berücksichtigt, durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



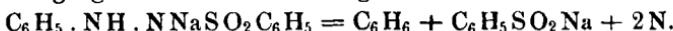
glaubt Escales die Bildung eines Zwischenproductes



annehmen zu müssen, das dann in  $C_6H_6 + H_2O + 2N$ , zerfällt. Es ist aber wohl wahrscheinlicher, dass zuerst bei der Lösung in Alkalien eine Verbindung



entsteht, welche von **Escales** auch wirklich, obgleich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht vollkommen rein, aus Phenylbenzolsulfazid und Natriumalkoholat erhalten worden ist. Die Löslichkeit der oben beschriebenen Nitrosulfazide in kalter Natronlauge, aus welcher sie durch Säuren wieder unverändert gefällt werden und mit der sie sich erst beim Kochen zersetzen, spricht ebenfalls für die Ansicht. Die Zerlegung beim Erwärmen erfolgte dann nach der Gleichung:



Greifswald, den 20. April 1887.

---

#### 264. Alb. Vesterberg: Ueber Amyrin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der in kaltem Alkohol schwerlösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Theil des Elemiharzes ist früher von **Rase**<sup>1)</sup>, **Hess**<sup>2)</sup>, **Johnston**<sup>3)</sup>, **Baup**<sup>4)</sup>, **Flückiger**<sup>5)</sup>, **Buri**<sup>6)</sup>, **Ciamician**<sup>7)</sup> und **Hesse**<sup>8)</sup> untersucht worden. **Baup**, **Flückiger**, **Buri** und **Hesse** bezeichnen denselben als Amyrin, nachdem er durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden ist. **Buri** zeigte, dass Amyrin ein einwertiger Alkohol sein müsste, denn es gab mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetyl derivat. Die Formel des Amyrins wird von **Rase** als  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ ,  $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}$  oder  $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}$ , von **Hess** und **Johnston**  $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}$ , von **Buri**  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}$  und von **Hesse** als  $\text{C}_{47}\text{H}_{76}(\text{OH})_2$  (also zweiwertig) angenommen. Als Schmelzpunkt geben **Baup**  $174^{\circ}$ , **Buri**  $177^{\circ}$  an.

Da eine nähere Untersuchung des Elemiharzes wegen der vorliegenden verschiedenen Angaben wünschenswerth erschien, habe ich mich zunächst mit dem Amyrin beschäftigt. Es zeigte sich denn bald

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 13, 191; 32, 297; 11, 307.

<sup>2)</sup> ibid. 29, 137.

<sup>3)</sup> ibid. 44, 338.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. LV, 83.

<sup>5)</sup> N. Rep. für Pharm. XXIV, 220.

<sup>6)</sup> ibid. XXV, 193.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XI, 1344.

<sup>8)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 180.