

zu Substanzen, welche an Stelle der  $(\text{ONO}_2)$ - oder  $(\text{ONO})$ -Gruppe Chlor enthalten und welche in Folge dessen die charakteristischen Reactionen jener Ester zeigen müssen«.

## 262. O. Hinsberg: Ueber einige Derivate des Diphenylsulfons und des Phenylnaphtylsulfons. II.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft mit<sup>1)</sup>, dass beim Zusammenbringen von Benzolsulfinsäure mit Chinonen (und chinon-ähnlichen Körpern, z. B. Nitrosodimethylanilin etc.) Abkömmlinge der aromatischen Sulfone entstehen.

Bei der näheren Durchforschung der Reaction warf sich zunächst die Frage auf, in wie weit dieselbe allgemein anwendbar ist und es hat sich dabei in Bezug auf Chinone etwa Folgendes ergeben:

Sulfonderivate geben: 1) Benzochinon und die Alkyl- und Halogenderivate desselben, sofern im Benzolkern noch substituierbarer Wasserstoff vorhanden ist.

- 2) Andere Parachinone, z. B.  $\alpha$ -Naphtochinon.
- 3) Orthochinone, z. B.  $\beta$ -Naphtochinon.
- 4) Chinonimide, z. B. das Naphtolblau.

Keine Sulfonderivate geben alle Oxy- und Amidoderivate der oben genannten Chinone, z. B. Anilidochinonanilid, Oxy- $\alpha$ -Naphtochinon, Anilidonaphtochinon etc.

Selbstverständlich sind nicht alle Glieder der angeführten Körperklassen der Sulfinsäureprobe unterzogen worden und es ist daher möglich, dass für die erwähnten Regeln in Zukunft noch Ausnahmen constatirt werden.

### Dioxymethylpropyldiphenylsulfon,



Man trägt feingepulvertes Thymochinon in eine kalte wässrige Lösung von Benzolsulfinsäure ein und schüttelt während einiger Minuten, wobei sich die Krystalle des Chinons in nahezu farblose Flocken verwandeln. Dieselben werden abfiltrirt und aus mässig verdünnter Essigsäure krystallisirt; man erhält so farblose Kryställchen des substituirten Hydrochinons, welche bei  $136^\circ$  schmelzen und schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Die Verbindung zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften des früher be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3259.

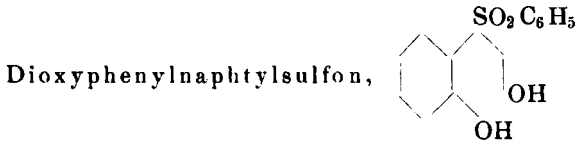
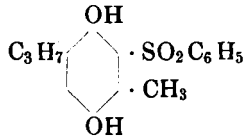
schriebenen Dioxydiphenylsulfons; so löst sie sich in Alkali unter Salzbildung mit gelber Farbe auf und reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}SO_4$ .

Procente: C 62.74, H 5.88.

Gef. » » 62.62, » 5.92.

Ihre Constitution ist wahrscheinlich analog derjenigen des Chlorhydrothymochinons, welches aus Thymochinon und conc. Salzsäure erhalten wird und ist demnach durch folgendes Schema ausgedrückt:



Auch die Bildung dieses Körpers vollzieht sich in einfachster Weise, wenn man feingepulvertes  $\beta$ -Naphthochinon in eine kalte wässrige Lösung von überschüssiger Benzolsulfinsäure einträgt und die Mischung einige Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das in fester Form abgeschiedene Reactionsproduct lässt sich durch mehrfaches Umkrystallisiren aus mässig starker Essigsäure leicht in farblose oder schwach bräunlich gefärbte Prismen umwandeln. Dieselben schmelzen bei ungefähr  $185^\circ$  unter Zersetzung und sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}SO_4$ .

Procente: C 64.00, H 4.00, S 10.67.

Gef. » » 63.60, » 3.93, » 10.37,

Die Alkalisalze des Dioxysulfons sind leicht löslich und in Lösungen gelb gefärbt. Fügt man Eisenchlorid zu einer solchen Lösung, so entsteht eine schwarzgrüne Fällung des Eisensalzes. Dementsprechend färbt das freie Dioxysulfon Stoffe, welche mit Eisensalz gebeizt sind — nicht sehr stark — grünlich-schwarz an. Auf Thonerdebeizen werden dagegen nur ganz schwache Färbungen erzeugt.

Dibenzoylverbindung,  $C_{16}H_{10}SO_2(OCOC_6H_5)_2$ .

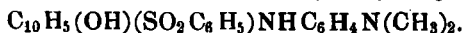
Dieselbe wird am einfachsten nach dem Verfahren von Baumann-Schotten bereitet. Sie krystallisirt aus Eisessig in farblosen Blättchen vom Schmp.  $178^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{20}SO_6$ .

Procente: C 70.86, H 3.93.

Gef. » » 70.88, » 4.15.

Dimethylaminophenyl-amino-oxyphenylnaphtylsulfon,



Trägt man fein gepulvertes Naphtolblau<sup>1)</sup> (1 Mol. Gew.) in eine wässrige kalte Lösung von Benzolsulfinsäure (1 Mol. Gew.) ein, so backt der blaue Farbstoff nach einiger Zeit zusammen und verändert seine Farbe in Graugrün. Um diese Umwandlung vollständig zu machen, zerreibt man nach einigen Stunden die zusammengebackene Masse im Mörser und lässt sie dann noch mehrere Stunden lang mit der Sulfinsäurelösung zusammen stehen. Zum Schlusse fügt man verdünnte Salzsäure hinzu, lässt die Mischung wieder einige Stunden ruhen und filtrirt nun ab. Die so erhaltene Substanz — das Chlorhydrat des oben angeführten Oxyamidossulfons — wird möglichst rasch auf einem Thonteller getrocknet, sodann in Alkohol gelöst und mit reinem Aether versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt das reine Chlorhydrat aus der ätherisch-alkoholischen Lösung in schwach gelb gefärbten kleinen Prismen aus.

Das Salz zersetzt sich beim raschen Erhitzen bei ca. 220° unter Dunkelfärbung; es ist leicht löslich in Alkohol, mässig löslich in Chloroform, kaum löslich in Aether und Wasser; beim längeren Aufbewahren färbt es sich schwach grün.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{SO}_3\text{Cl}$ .

Procente: C 63.43, H 5.06, N 6.16, S 7.04, Cl 7.78.

Gef. » » 63.73, » 5.38, » 6.45, » 6.60, » 7.80.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Chlorhydrat zu einem gelblichen Oel zusammen.

Uebergiesst man das feste salzsaure Salz mit verdünntem Ammoniak oder mit Sodalösung, so gehen die nahezu farblosen Krystalle in grüne Blättchen über<sup>2)</sup>, welche die Zusammensetzung des freien Sulfons zeigen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SO}_3$ .

Procente: N 6.7.

Gef. » » 7.0.

Es muss dahingestellt bleiben, ob diese grüne Färbung dem Sulfon eigenthümlich ist oder ob sie einer beginnenden Oxydation ihr Dasein verdankt. Lässt man nämlich den Niederschlag einige Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung, so geht die Farbe in Blau

<sup>1)</sup> Ich bin der Firma Durand, Huguenin & Co. in Basel für die Ueberlassung eines schönen Präparates von Naphtolblau zu grossem Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> Arbeitet man mit kleinen Quantitäten im Reagenzrohr, so gestaltet sich der Vorgang wie folgt: Das Chlorhydrat geht zunächst mit schwach grüner Farbe in Lösung; diese Färbung nimmt sehr rasch innerhalb einiger Secunden an Intensivität zu und nun fallen die grünen Kryställchen aus. Auch dies deutet auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff.

über; offenbar hat sich nun durch Oxydation an der Luft das Sulfonchinon,  $C_{10}H_5O(SO_2C_6H_5):NC_6H_4N(CH_3)_2$ , gebildet.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Chlorhydrats Kali- oder Natronlauge, so entsteht eine farblose Lösung, welche sich beim Stehen an der Luft roth färbt. Demnach sind die Salze des Sulfons, die Alkalisalze und die mit Säuren entstehenden farblos resp. schwach gelb gefärbt; ob das freie Sulfon grün gefärbt ist, konnte, wie erwähnt, noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

### 263. M. Nencki: Ueber das Vorkommen von Sulfocycansäure im Magensaft.

(Eingegangen am 20. Mai, mitgetheilt von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im vergangenen Jahre habe ich in einer, gemeinschaftlich mit E. Schoumow-Simanowsky<sup>1)</sup> publicirten Arbeit, mitgetheilt, dass reiner, speichelfreier Magensaft von ösophago- und gastrotomirten Hunden in geringen Mengen Sulfocycansäure enthält. In der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen wird, aus dem Saft die Sulfocycansäure in für Analysen hinreichenden Mengen zu erhalten, habe ich im Laufe des vergangenen Winters 2.5 L reinen Magensaftes von gleichem Hunde gesammelt. Ueberdies hatte ich 600 ccm Saft von Prof. Pawlow erhalten, herrührend von einem Hunde mit künstlichem Magenblindsack. Ich bemerke, dass in beiden Fällen der Saft vollkommen speichelfrei war. Leider scheiterte mein Vorhaben nicht allein an der geringen Menge der Sulfocycansäure im Saft, sondern auch in Folge des Umstandes, dass der reine Magensaft, wenn auch in minimaler Menge, noch andere in Aether lösliche Substanzen enthielt, von denen die Sulfocycansäure nur mit Verlusten getrennt werden konnte. Der frisch erhaltene Saft wurde jedesmal genau mit Soda neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der trockene Rückstand aufbewahrt. Die so von 2.5 L des Saftes gesammelten Rückstände wurden mit Salzsäure zerlegt und die Sulfocycansäure mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aetherausganges auf ein kleines Volumen wurde wässriges Ammoniak zugesetzt und die Flüssigkeit 20 Stunden stehen gelassen. Danach bildeten sich in der wässrigen Schicht farblose Krystallnadeln, die das Ammoniaksalz einer organischen, wasserlöslichen Säure waren, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wurde. Auf Platinblech verbrannte das Salz ohne einen charakteristischen Geruch zu entwickeln und zu weiterer Untersuchung reichte die Menge der erhaltenen Krystalle nicht aus. Das Filtrat von den Krystallen wurde zur Trockne verdunstet,

<sup>1)</sup> Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 34, 332.