

Das unlöslichere Kalisalz gab beim Schmelzen mit Aetzkali vorzugsweise das feste Aethylphenol, dabei jedoch etwas eines flüssigen, nicht krystallisirenden Phenols. Auch aus der direct dargestellten Aethylbenzolsulfonsäure, resp. den nicht durch Krystallisation getrennten Kalisalzen, wurde in überwiegender Menge festes Aethylphenol erhalten. Das löslichere Kalisalz, von welchem bei allen Operationen nur sehr wenig entstanden war, ist bis jetzt nicht verschmolzen worden; voraussichtlich wird es in überwiegender Menge das flüssige Aethylphenol erzeugen.

Ich will bei der Gelegenheit noch eine Erfahrung in Betreff der Toluolsulfosäure mittheilen. Lässt man in siedendes Toluol concentrirtes Schwefelsäurehydrat allmählig einfließen, so wird nur Toluolparasulfonsäure gebildet und man kann also, wenn es sich nur um die Darstellung dieser Modifikation handelt, die Reinigung durch Umkrystallisiren der Kalisalze umgehen. Aus so dargestellter Säure wurde das Kalisalz bereitet, direct mit Phosphorchlorid behandelt und die ganze Menge des gebildeten Sulfonylchlorids in das Amid übergeführt; es war ausschliesslich das bei 137° schmelzende Toluolparasulfonamid gebildet worden.

341. P. Chrustschoff: Ueber gemischte Sulfone.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Ein theoretisches Problem, über welches ich mich im Augenblick nicht eingehender aussprechen will, führte mich vor Kurzem zu dem Versuch einer Synthese gemischter Sulfone. Von den verschiedenen Wegen, die zu einer solchen Synthese führen konnten, schien ein der Zincke'schen Reaction analoges Verfahren am meisten Aussicht auf Erfolg zu bieten. Ich habe demnach Benzolsulfosäurechlorid und Naphtalin in äquivalenten Mengen in Gegenwart von etwas Zinkstaub erhitzt. Nach Vollendung der unter Salzsäureentwicklung stattfindenden Reaction wurde das schwarze, halbfeste Produkt zur Entfernung des noch vorhandenen Naphtalins mit Wasserdämpfen erhitzt und der Rückstand dann mit Aether extrahirt. Durch Verdunsten des Aethers wurde ein verhältnissmässig leicht zu reinigender, schön krystallisirender Körper erhalten, der bei 121° schmilzt und dessen Elementaranalyse der Formel: $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ entsprach.

Ich habe mich durch Versuche bereits davon überzeugt, dass auf demselben Wege auch andere gemischte Sulfone, auch solche mit Radicalen der Fettalkohole erhalten werden können, und ich gebe mich der Hoffnung hin, dass die Fortsetzung dieser Versuche zu interessanten Resultaten führen wird. Unter Anderem wirft sich die Frage auf, ob zwei, auf verschiedenen Wegen dargestellte, gemischte Sulfone,

deren Bildung durch die Formeln: $\text{R SO}_2 \cdot \text{R}'$ und $\text{R}' \text{SO}_2 \cdot \text{R}$ ausgedrückt wird, identisch oder nur isomer sind; ob sie bei Reduction dasselbe gemischte Sulfid liefern und was durch Oxydation aus diesem Sulfid entsteht.

342. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss des Mesityloxyds und des Phorons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Als „Phoron“ werden dermalen mindestens zwei verschiedene Körper bezeichnet, denn wenn auch das durch Einfluss alkalischer Agentien aus Aceton entstehende Phoron vielleicht mit dem Camphersäure-Phoron identisch ist, so muss doch wohl das durch Condensation aus Aceton vermittelt Salzsäure entstehende Phoron für verschieden davon gehalten werden. In der Hoffnung, die Constitution dieses krystallisirbaren Phorons aufklären zu können, wurden folgende Versuche angestellt.

Von oxydirenden Agentien wird das Phoron sehr leicht angegriffen; verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure und Oxalsäure. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff absorbirt lebhaft Brom und es resultirt ein schön krystallisirendes Tetrabromid von der Formel $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{O} \cdot \text{Br}_4$, welches sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol löst und bei $86-88^\circ$ schmilzt. — Mit Natriumamalgam behandelt liefert — wie schon Baeyer fand — das Phoron schlecht charakterisirte, harzige Produkte. Wählt man aber als Wasserstoffquelle Zink und Schwefelsäure und lässt mit diesen eine alkoholische Lösung von Phoron stehen, so wird Wasserstoff addirt und man gelangt zu einem in kurzen, farblosen, vierseitigen Prismen krystallisirenden Körper, der gut sublimirt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und bei 108° schmilzt. Dieser Verbindung kommt die Formel $\text{C}_{18} \text{H}_{28} \text{O}$ zu; sie steht also wohl zum Phoron in demselben Verhältniss, wie das Pinakolin zum Aceton oder das Desoxybenzoïn zum Bittermandelöl.

Die Hoffnung, zu einem Reduktionsprodukt von der Formel $\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{O}$ zu gelangen, veranlasste, das oben erwähnte Tetrabromid der Einwirkung von Zink und Salzsäure zu unterwerfen. Dabei wird das Brom zwar leicht eliminirt, man erhält jedoch wiederum nur die oben beschriebene Verbindung $\text{C}_{18} \text{H}_{28} \text{O}$.

Alle erwähnten Thatfachen weisen mit Sicherheit darauf hin, dass in dem Phoron die Kohlenstoffatome sich nicht durch ringförmige Schliessung zu einem Molekül vereinigt haben, sondern dass sie eine offene Kette und zwar mit zwei doppelten Bindungen bilden; dass mithin die Constitution dieses Phorons durch diejenige Formel ausge-