

sind demnach identisch. Dasselbe Bromthiobenzol lässt sich auch erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Diazothiobenzolperbromid, dessen Darstellung aus Thioanilin, ebenso wie die der übrigen Diazoverbindungen des Thiobenzols, keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Mit Chlor vereinigt sich das Phenylsulfid direkt und mit ebenso grosser Heftigkeit als mit Brom, unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure. Das so entstehende Chlorthiobenzol $(C_6 H_4 Cl)_2 S$ ist ein schöner, der entsprechenden Bromverbindung durchaus ähnlicher Körper und schmilzt bei 88—89°. Zu genau demselben Chlorthiobenzol gelangt man unter den geeigneten Bedingungen auch durch Erhitzen des Diazothiobenzolplatinchlorids.

Das Jodthiobenzol $(C_6 H_4 J)_2 S$ konnte ich aus Phenylsulfid nur nach der Methode von Kekulé, also durch Anwendung von Jodsäure, nicht aber vermittelt Quecksilberoxyds erhalten. Es gleicht in seinen äusseren Eigenschaften ganz den beiden vorerwähnten Körpern und schmilzt bei 138—139°. Aus schwefelsaurem Diazothiobenzol bekommt man dieselbe Verbindung beim Hinzufügen von verdünnter Jodwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des erstern.

Es gelang ferner durch Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols durch Wasser ein Oxythiobenzol oder Thiophenol (im Sinne von „Thioanilin“) $(C_6 H_4 \cdot OH)_2 S$ darzustellen, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren in stark glänzenden Blättchen gefällt gefällt wird und bei etwa 143—144° schmilzt.

Eine Sulfosäure des Thiobenzols von der Zusammensetzung $(C_6 H_4 \cdot SO_3 H)_2 S$, welche gut krystallisierende Salze liefert, erhält man mit Leichtigkeit durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure, die Untersuchung derselben ist indessen noch nicht abgeschlossen.

340. P. Chrustschoff: Beiträge zur Kenntniss des Aethylphenols und der Aethylbenzol-sulfonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 7. August.)

Nachdem Engelhardt und Latschinoff beobachtet hatten, dass das Thymol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Propylen abspaltet, lag der Gedanke nahe, das Thymol habe eine von den anderen Phenolen in irgend welcher Weise verschiedene Constitution. Kekulé und Fleischer fanden dann, dass das mit dem Thymol isomere Carvacrol sich ganz ähnlich verhält, insofern es beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Propylen erzeugt. Für beide Oxycymole wurde weiter nachgewiesen, dass sie sich von einem Paramethyl-propyl-benzol mit Normalpropyl herleiten. Jetzt drängte sich

die Vermuthung auf, diese Zersetzbarkeit komme allen denjenigen Phenolen zu, welche eine längere Seitenkette enthalten, die beim Lösen einen existenzfähigen Kohlenwasserstoff zu erzeugen im Stande ist. Man müsste annehmen, es entstehe immer ein saurer Phosphorsäureäther, der, wenn aus complicirteren Phenolen erzeugt, beim Erhitzen Zersetzung erfährt. Für das Phenol und auch für die Kresole war, in Uebereinstimmung mit den Versuchen, Beständigkeit zu erwarten; schon für das Aethylphenol war Zersetzbarkeit vorauszusehen, weil es Aethylen abzuspalten im Stande ist. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Festes Aethylphenol wurde mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Es entwich langsam Aethylen, welches durch Absorption in Brom, in Aethylenbromid übergeführt werden konnte. Aus dem Rückstand liess sich nach Zersetzung mit Kalihydrat ein Phenol abscheiden, welches den Siedepunkt des gewöhnlichen Phenols zeigte. Es konnte, der geringen Menge wegen, nicht völlig rein und deshalb nicht fest erhalten werden, aber es lieferte mit Bromwasser das charakteristische Tribromphenol und gab beim Kochen mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. reichlich Pikrinsäure, während das Aethylphenol bei der gleichen Behandlung, wie dies schon Fittig beobachtet hat und ich bestätigt fand, nur Oxalsäure erzeugt.

Gelegentlich der Darstellung des Aethylphenols habe ich auch die Produkte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylbenzol etwas genauer studirt. Fittig und Kiesow, die das Aethylphenol zuerst dargestellt haben, hatten bekanntlich beim Verschmelzen der rohen Aethylbenzolsulfonsäure neben dem festen Aethylphenol noch ein flüssig bleibendes Phenol beobachtet; Beilstein und Kuhlberg hatten gezeigt, dass zwei isomere Aethylphenole entstehen; sie hatten die Vermuthung ausgesprochen, die Schwefelsäure erzeuge bei ihrer Einwirkung auf Aethylbenzol, wie in anderen ähnlichen Fällen, zwei isomere Sulfonsäuren. Meine Versuche zeigen, dass dies wirklich der Fall ist. Wenn Aethylbenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbad digerirt und die gebildete Sulfonsäure dann auf Kalisalze verarbeitet wird, so erhält man in überwiegender Menge ein weniger lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz; daneben wird in geringerer Menge ein weit löslicheres, aber ebenfalls krystallisirbares Kalisalz erhalten. Das weniger lösliche Kalisalz erzeugt bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein Sulfochlorid, aus welchem mit Ammoniak ein krystallisirbares, bei 108° schmelzendes Amid entsteht. Auch das löslichere Kalisalz erzeugt ein Sulfochlorid, aus welchem ein krystallisirbares Amid erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt dieses Amids war niedriger, aber nicht constant, offenbar weil das löslichere Kalisalz nicht völlig von noch beigemengtem unlöslicheren Salz hatte befreit werden können.

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,