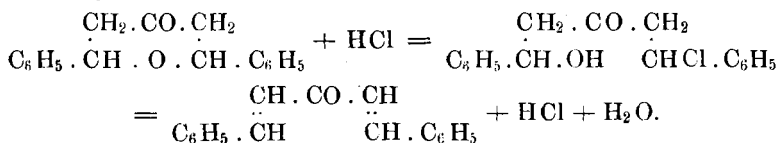


haben wir folgende Experimente gemacht. Zu einer Alkohollösung des Diphenyltetrahydropyrons fügten wir wenige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzen die Mischung in einem Wasserbade etwa 20 Minuten. Diese kurze Zeit genügt, um nach dem Auskrystallisiren des Reactionsproductes Dibenzalaceton mit allen seinen Eigenschaften zu gewinnen. Die Ausbeute an Dibenzalaceton ist fast quantitativ. Im Gegensatz zu dieser raschen Verwandlung durch Salzsäure ist das Diphenyltetrahydropyron für sich beständig und bleibt nach dem Erhitzen bis 180° vollkommen unverändert.

Die letztere Thatsache erklärt uns den Verwandlungsmechanismus; man kann sich die Reaction so verlaufend vorstellen, dass sich anfangs Salzsäure anlagert, nachher aber sowohl Salzsäure wie auch Wasser sich abspalten:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

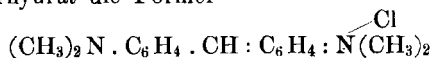
Odessa. Universität.

490. O. Hinsberg: Ueber Benzolsulfinsäure als Reagens. II.

(Eingegangen am 18. November.)

Vor etwa Jahresfrist¹⁾ theilte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Himmelschein die Beobachtung mit, dass sich Benzolsulfinsäure nicht allein mit den Ortho- und Para-Chinonen, sondern allgemein mit Verbindungen, welche Chinon-Structur haben — mit Chinoïden — unter Bildung von aromatischen Sulfonen vereinigt²⁾. Ich habe zur weiteren Prüfung dieses Satzes zunächst das Verhalten des Tetramethyldiaminobenzhydrols zur Benzolsulfinsäure studirt und erlaube mir einige vorläufige Resultate kurz mitzutheilen.

Bekanntlich nimmt man an, dass dem Tetramethyldiaminobenzhydrol in saurer Lösung die chinoïde Form zukommt, dass beispielsweise das Chlorhydrat die Formel

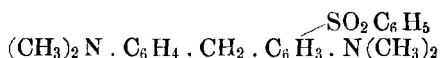


hat. Dieser Auffassung entsprechend verbindet sich das substituirte Benzhydrol bei Gegenwart von Mineralsäuren mit der äquivalenten

¹⁾ Diese Berichte 29, 2019.

²⁾ Natürlich mit Ausnahmen, wie bei jeder allgemeinen Reaction.

Menge Benzolsulfinsäure zu einer sehr beständigen Verbindung, welcher ihrem Verhalten nach die Formel



zukommen muss.

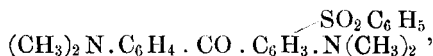
Zur Ausführung der Reaction löst man Tetramethyldiaminobenzhydrol in kalter verdünnter Salzsäure und fügt die äquivalente Menge Benzolsulfinsäure in concentrirter wässriger Lösung hinzu. Nach Verlauf weniger Minuten hat sich ein grosser Theil des Additionsproductes krystallinisch abgeschieden; der Rest kann durch Neutralisation der Reactionsflüssigkeit mit Natriumcarbonat ausgefällt werden. Die mehrfach aus Alkohol und Benzol umkrystallisirte Verbindung wird aus letzterem Lösungsmittel in weissen Nadeln vom Schmp. 194° (uncorr.) erhalten. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol, schwerlöslich in Alkohol, kaum löslich in Aether und in Wasser. Beim Erwärmen mit Eisessig oder mit verdünnten Mineralsäuren löst sich das Sulfon — ähnlich dem Ausgangsmaterial, dem Tetramethyldiaminobenzhydrol, — unter Salzbildung mit blauer Farbe auf; mit concentrirter Salzsäure entsteht ein im Ueberschuss ohne Färbung leicht lösliches saures Salz. Auch das reinste, durch oftmaliges Umkrystallisiren von Beimengungen befreite Product zeigte diese Blaufärbung mit Eisessig und verdünnten Säuren, sodass dieselbe nicht gut einer Verunreinigung mit unverändertem Benzhydrol zugeschrieben werden kann. — Alkalien fällen das Sulfon aus seinen sauren Lösungen unverändert wieder aus.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{SO}_2$.

Procente: C 70.05, H 6.60, N 7.1, S 8.12.

Gef. » » 70.15, » 6.73, » 6.6, » 7.98.

Dass die Verbindung wirklich die oben erwähnte Constitution hat, geht zunächst aus ihrer Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien hervor, welche beweist, dass kein einfaches Salz der Benzolsulfinsäure vorliegt. Weiter ist der Verlauf der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure von ausschlaggebender Bedeutung; hierbei entsteht ein schwefelhaltiges Keton, wahrscheinlich



dessen Bildung sich nur mit der von mir bevorzugten Sulfonformel vereinigen lässt. Demnächst soll ausführlicher über diese noch nicht vollendeten Versuche berichtet werden.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass sich die aromatischen Sulfinsäuren¹⁾ im Rahmen des eingangs der Abhandlung skizzirten

¹⁾ Soweit bisher versucht worden ist.

Gebietes allgemein analog ihrem einfachsten Vertreter verhalten und so zur Bildung einer grossen Reihe aromatischer Sulfone Veranlassung geben; mit den Sulfinsäuren der Fettreihe sind Versuche im Gange.

Ich bin bei diesen Versuchen von Hrn. Dr. G. Darier unterstützt worden.

Genf, Universitätslaboratorium.

491. Br. Pawlewski: Zur Theorie der Lösungen.

(Eingegangen am 15. November.)

Im Jahre 1883¹⁾ lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf die Arbeit von F. M. Raoult und auf Grund dieser Arbeit, wie auch auf Grund des Blagden'schen Gesetzes, begann ich die Untersuchungen über die Schmelztemperaturen von Mischungen organischer Körper. Diese Untersuchungen führte ich mit Unterbrechungen aus und veröffentlichte einen Theil derselben in den »Berichten der Krakauer Akademie der Wissenschaften. 1893«.

Meine oben angeführte Arbeit, ziemlich genau in den »Beiblättern zu Wiedemann's Annalen« 17, 1016—1017 referirt, ist nur eine Erweiterung der Ansichten von Blagden und Raoult und die Bestätigung dieser Ansichten an einer Gruppe anderer Körper. Zu meinen Resultaten gelangte ich beinahe vor zehn Jahren. Es können mich deshalb nicht die Vorwürfe treffen, welche W. Ostwald²⁾ und M. Roloff³⁾ aus Anlass dieser Arbeit, oder besser gesagt, aus Anlass des angeführten Referates erhoben haben, und umsoweniger, als meine Erklärung der beobachteten Thatsachen eine ganz andere ist, wie die Ostwald'sche Interpretation, und die Thatsachen, mit welchen sich meine Arbeit hauptsächlich befasst, Ostwald gar nicht auseinandersetzt; endlich sind die Vorwürfe, welche Roloff macht, in meiner Originalabhandlung ausdrücklich und vielfach von mir selbst hervorgehoben. Uebrigens ist die Thatsache, dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungen verschiedene Schmelztemperatureniedrigungen giebt, ziemlich allgemein bekannt, so dass sie eigentlich keine Verwunderung hervorrufen soll.

In meiner Arbeit habe ich gezeigt: 1. dass die Schmelztemperaturen von Mischungen in der Annäherung dem Blagden'schen Gesetz unterliegen, ein System von zwei Geraden⁴⁾ und einem Kreuzpunkt für die eutektische Mischung geben; 2. dass der Kreuzpunkt der Geraden so niedrig gelegen sein kann, dass die Mischung zweier

¹⁾ Kosmos 1883, S. 33. ²⁾ Z. phys. Chem. 12, 798. ³⁾ Ibid. 17, 332.

⁴⁾ Ich sage Geraden, da bei Annahme von einem Curvensystem alle Gesetze aufhören und Untersuchungen kein Ziel haben.