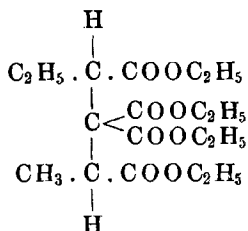


Aus den höher siedenden Antheilen wurden bei wiederholter Rectification aus dem Luftbad folgende Mengen isolirt: 2 g ( $-285^{\circ}$ ); 4 g ( $-290^{\circ}$ ); 3 g ( $-293^{\circ}$ ); 4 g ( $292-294^{\circ}$ ); 3 g ( $-296^{\circ}$ ); 3 g ( $-298^{\circ}$ ); 0.8 g ( $-300^{\circ}$ ); 1.5 g ( $-305^{\circ}$ ); 1 g ( $-310^{\circ}$ ); 0.5 g ( $-315^{\circ}$ ); 1 g ( $-320^{\circ}$ ); 1 g ( $-325^{\circ}$ ); 1 g ( $-330^{\circ}$ ); 1.3 g ( $-335^{\circ}$ ); 1.5 g ( $-340^{\circ}$ ); 1.5 g ( $-345^{\circ}$ ). Ein Siedepunkt war daher nur bei  $293^{\circ}$  zu beobachten.

Die Analyse dieses Präparates ergab folgende Werthe:



|   | Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$ | Gefunden  |
|---|---|-----------|
| H | 8.02  | 7.88 pCt. |
| C | 57.70   | 56.63 »   |

In Anbetracht des hohen Siedepunktes stimmt die Analyse genügend für die Formel des erwarteten Körpers. Es handelt sich nur darum, zur Beschaffung grösserer Mengen auch hier die durch den Alkohol hervorgerufenen Nebenreactionen auszuschliessen. Zu diesem Zweck haben wir Versuche angestellt, die Umsetzung der halogensubstituirten Ester mit den Natriumverbindungen in Xylollösung vor sich gehen zu lassen, und werden demnächst über die hierbei gewonnenen Resultate berichten.

**97. Arthur Michael: Bemerkung zu der Abhandlung von Otto und Rössing über die Ersetzbarkeit des Natriums im Natriumphenylsulfonessigäther durch Alkyle.**

(Eingegangen am 1. März.)

Auf den Seiten 1447—1453 des letzten Jahrganges dieser Berichte findet sich eine sehr ausführliche Beschreibung der negativen Resultate, die Otto und Rössing bei der Wiederholung der von Comey, resp. Palmer und mir<sup>1)</sup> aufgefundenen Methode zur Synthese von

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journal V, 116; VII, 65.

Homologen des Phenylsulfonessigäthers erhalten haben. Es gelang diesen Chemikern, nach dieser Methode  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionäther darzustellen »eben so wenig als irgend eine der andern von den genannten Chemikern mittelst jenes Natracetsäureesters angeblich ausgeführten Synthesen«<sup>1)</sup> zu wiederholen.

Ich habe daher eine dieser Synthesen von Neuem ausgeführt, und zwar die Darstellung von  $\alpha$ -Phenylsulfonbuttersäureäther. Zu einer Lösung von 5 g Phenylsulfonessigäther in absolutem Alkohol wurden 5 g Natrium, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, und alsdann 3.5 g Aethyljodid hinzugefügt. Der dieses Gemisch enthaltende Kolben wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung nicht mehr alkalisch reagirte, wozu etwa 3 Stunden erforderlich waren, und der grösste Theil des Alkohols durch weiteres Erhitzen verjagt. Der Rückstand wurde in Wasser gegossen; das ausgeschiedene Oel erstarrte fast vollkommen beim Stehen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der  $\alpha$ -Phenylsulfonbuttersäureäther als weisse Prismen erhalten, die bei 62—63° schmolzen und in ihren Eigenschaften in jeder Weise mit der von Palmer und mir<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindung übereinstimmten.

Ich habe es für unnöthig gehalten, die anderen Versuche, die Comey, resp. Palmer und ich mit Phenylsulfonessigäther ausgeführt haben, zu wiederholen, umsomehr da aus der Abhandlung von Otto und Rössing mit grosser Wahrscheinlichkeit der Grund ihrer Misserfolge hervorgeht. Diese Chemiker fanden bei ihren Versuchen über die Einwirkung von Aethyl- resp. Allyljodid, sowie Benzylchlorid auf Natriumphenylsulfonessigäther, dass sich stets Phenylmethylsulfon bildet, und erklären seine Entstehung damit, dass die Natriumverbindung »für sich zunächst zu Aetznatron und Phenylsulfonacetsäureester zerlegt wurde«<sup>3)</sup> und durch weitere Einwirkung dieser Verbindungen auf einander das Sulfon gebildet wird. Diese Erklärung ist unzweifelhaft richtig, aber zur Bildung des Aetznatrons ist die Gegenwart von Wasser nothwendig, und es weist die Sulfonbildung darauf hin, dass Otto und Rössing einen nicht vollkommen absoluten Alkohol angewandt haben, was wohl der Grund ihrer negativen Resultate war.

Ich möchte diese Gelegenheit benutzen, um einen Irrthum des Hrn. Otto betreffs der von Palmer und mir<sup>4)</sup> untersuchten Einwirkung von Natriumphenylsulfinit auf Methylenjodphenylsulfon zu

1) Journ. f. prakt. Chemie [2], 40, 553.

2) Amer. Chem. Journal VII, 66.

3) Diese Berichte, XXII, 1450.

4) Amer. Chem. Journ. VI, 253.

berichtigen. Otto behauptete in seiner ersten Mittheilung<sup>1)</sup>, »dass sich, entgegen der Behauptung von Michael und Palmer, beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von jodirtem Methylphenylsulfon und benzolsulfinsaurem Natrium kein Methylphenylsulfon bildet«. Einige Zeit darauf hat Otto<sup>2)</sup> seinen Irrthum selbst erkannt, erwähnt aber bei dieser Gelegenheit nicht, dass er den Versuch von Palmer und mir in Frage gestellt hat, nur findet sich in seiner letzten Arbeit folgende Fussnote: »Ehe ich diese Reductionsbedingungen ermittelt hatte, über welche sich Michael und Palmer in ihrer oben erwähnten Abhandlung nicht ausgelassen hatten, glaubte ich die Möglichkeit der Reduction des Jodmethylphenylsulfons mittelst sulfinsauren Alkalis anzweifeln zu müssen (Diese Berichte XIX, 1837). Ich hatte bei meinen damaligen Versuchen nur unter gewöhnlichem Druck operirt«<sup>3)</sup>.

In der Abhandlung von Palmer und mir finden sich aber die Bedingungen zur Gelingung des Versuches auf das Deutlichste angeführt. Es wird angegeben, dass Erhitzen der alkoholischen Lösung im zugeschmolzenen Rohr selbst auf 140° keine Reaction herbeiführt und dass dies erst bei 180° stattfindet<sup>4)</sup>. Otto arbeitet unter den nämlichen Bedingungen, erhitzt nur das Rohr zwanzig Grad höher. Ich muss daher die Behauptung von Otto, dass er die richtigen Bedingungen ermittelt habe, zurückweisen, und diese Behauptung, sowie dass Palmer und ich über die Reductionsbedingungen sich nicht ausgelassen haben, sind umsomehr befremdend, da Otto<sup>5)</sup> selbst zweimal an andern Stellen die von uns ermittelten Bedingungen anführt, und sogar in dem in diesen Berichten sich befindenden Referate<sup>6)</sup> unserer Arbeit, welche Otto ebenfalls citirt hat, die Bedingungen angeführt sind.

Es scheint mir nun eine billige Anforderung an Hrn. Otto, nicht die Versuche anderer Chemiker zu bezweifeln, ohne bei der Wiederholung dieser Versuche die angegebenen Bedingungen innegehalten zu haben.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1837.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 652.

<sup>3)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2] 40, 520.

<sup>4)</sup> Amer. Chem. Journ. VI, 254.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XXI, 653 und Journ. f. prakt. Chem. [2] 40, 508.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XVIII, Ref. 65.