

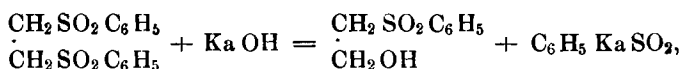
182. Robert Otto und Julius Tröger:

Notiz über die Entstehung von Diphenylsulfonäthyläther und der entsprechenden Tolyilverbindung bei Einwirkung von Kalilauge auf Aethylendiphenylsulfon bezw. Aethylenditolylsulfon.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und analytische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 8. April.)

In seiner Abhandlung: »Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon¹⁾ hat der Erstere von uns hinsichtlich der Entstehung des Phenylsulfonäthylalkohols u. A. angegeben, dass diese Verbindung sich glatt, gemäss der Gleichung:



neben sulfinsaurem Salz aus dem Aethylendiphenylsulfon bilde, wenn man das Sulfon in etwa der 6fachen Menge Wasser bei Wasserbadwärme mit einer nach und nach zuzufügenden 33procentigen Kalilauge, unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben, zersetzt. Neuerer Beobachtung gegenüber kann neben dem Alkohol unter diesen Verhältnissen auch der entsprechende Aether sich bilden, dessen Entstehung früher schon ein Mal wahrgenommen wurde, als zur Beschleunigung der Zersetzung des Sulfons dieses mit einer concentrirteren Lauge behandelt wurde (a. a. O.). — Aus etwa 60 g des auf die angegebene Weise dargestellten dickflüssigen Präparates, das zunächst als reiner Phenylsulfonalkohol angesehen wurde, schieden sich nach und nach etwa 25 g ansehnlicher Krystalle ab, die nach Trennung von [dem flüssigen Phenylsulfonäthylalkohol und einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol den Schmelzpunkt (69—70°) und auch die elementare Zusammensetzung des Diphenylsulfonäthyläthers: $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 54.2, H 5.1.
Gef. » » 54.2, » 5.3.

Da eine spontane Bildung des Aethers aus dem Alkohol beim Stehen des Präparates im geschlossenen Gefässe nicht wohl angenommen werden kann, weil dabei sich Wasser hätte abspalten müssen, solches aber nicht wahrgenommen wurde, so bleibt nur die Annahme übrig, dass unter Umständen der Aether sich neben dem Alkohol unter den beregten Bedingungen bilden kann, entgegen früherer Ansicht.

Durchaus im Einklange mit dieser Annahme steht die weitere, bei dieser Gelegenheit gemachte Wahrnehmung, dass ein aus Aethylen-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. N. F. 30, 171 und 321; diese Berichte 18, Ref. 66.

ditolylsulfon durch Behandlung mit Kalilauge erhaltenes Präparat, welches nach seiner Darstellung lediglich aus bei 54—55° schmelzendem Tollysulfonäthylalkohol hätte bestehen sollen, durch fractionirte KrySTALLISATION eine wesentliche Beimengung einer höher schmelzenden Verbindung erkennen liess, die nur als identisch mit der in reinem Zustande bei 83—84° schmelzenden Verbindung angesehen werden kann, welche in der oben erwähnten Abhandlung als Product der Einwirkung sehr concentrirter Kalilauge auf Aethylenditolylsulfon beschrieben worden ist und sehr annähernd die Zusammensetzung des Ditolylsulfonäthyläthers: $(C_2H_4SO_2C_7H_7)_2O$, zeigte.

Das neuerdings erhaltene Product, welches zwischen 75 und 82° schmolz, enthielt 57.5 pCt. C und 6.0 pCt. H. Das frühere ergab 57.1 pCt. C und 5.4 pCt. H. Die Formel verlangt 56.5 pCt. und 5.8 pCt. H.

In der mehrfach erwähnten Abhandlung geschah auch einer bei 87.5 bis 88.5° schmelzenden Verbindung Erwähnung, welche sich als Product der Einwirkung sehr concentrirter Kalilauge auf Aethylendiphenylsulfon ergab, und, da sie die Zusammensetzung des Diphenylsulfonäthyläthers zeigte, als eine muthmaasslich mit dieser bei 69—70° schmelzenden Verbindung polymere angesprochen wurde. Demgemäss musste das schon erwähnte, auf analogem Wege, durch Einwirkung sehr concentrirter Lauge aus Aethylenditolylsulfon erhaltene, bei 83—84° schmelzende Product als der jenem polymeren (?) Phenylsulfonäther entsprechende polymere Ditolylsulfonäther angesehen werden. Nach der in dieser Mittheilung beregten, neuerdings gemachten Wahrnehmung, der zu Folge die fragliche Verbindung unter Bedingungen aus dem Aethylenditolylsulfon hervorgehen kann, welche denen gleichen, die aus der entsprechenden Phenylverbindung den unzweifelhaften Diphenylsulfonäthyläther entstehen lassen, muss man begreiflich die Tolyverbindung als die diesem entsprechende Verbindung ansehen, die frühere Annahme, dass sie damit polymer sei, aufgeben.

183. O. Widman: Ueber eine neue Methode, unsymmetrische Derivate von Phenylhydrazin darzustellen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. April.)

Schon im Jahre 1887 begann ich eine Arbeit, welche die Darstellung von neuen Triazin- und Tetrazinverbindungen aus dem Phenylhydrazin zum Zwecke hatte. Ich wollte dabei zunächst von gewissen α -Derivaten des Phenylhydrazins ausgehen und musste mich deshalb