

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 Tollyverbindung 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.

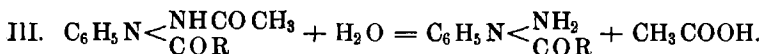
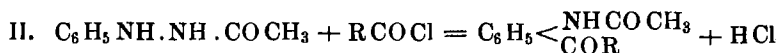
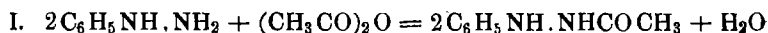
[Vorläufige Mittheilung.]

(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  $\alpha$ -Derivaten des Phenylhydrazins ausgehen und musste mich deshalb

nach einer guten Methode für die Darstellung von solchen umsehen. Die einzige damals und noch bis jetzt bekannte, die von Michaëlis aufgefundene, hatte sich zwar in manchen Fällen sehr gut bewährt, da aber das Ausgangsmaterial, das Natriumphenylhydrazin, einerseits ziemlich beschwerlich darzustellen und andererseits zufolge seiner Eigenschaften etwas unhandlich ist, lag mir daran, eine bequemere Darstellungsweise zu finden. Eine solche fand ich auch binnen Kurzem. Sie besteht darin, dass das Phenylhydrazin zuerst acetyliert und dann mit der Halogenverbindung eines beliebigen Radicals behandelt wird, wobei das neue Radical in die  $\alpha$ -Gruppe hereintritt. Kocht man dann die so erhaltene Verbindung mit verdünnten Säuren, so wird sie leicht verseift, indem auffallender Weise die zuerst eingetretene  $\beta$ -Acetylgruppe allein heraustritt, wenn auch die andere Gruppe ein Säureradical ist.

Man gelangt also auf diese Weise durch einen kleinen Umweg zu reinen  $\alpha$ -Derivaten nach folgenden Reactionen:



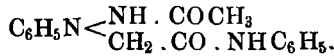
Die Reactionen verlaufen überhaupt sehr leicht und die Ausbeuten sind befriedigend. Die Reaction II führt man am besten so aus, dass man das Acetphenylhydrazid mit Benzol übergießt, das Chlorid oder Bromid zusetzt und das Gemisch unter Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, so lange noch Halogenwasserstoff entwickelt wird. Zum Verseifen nach der Reaction III wendet man am besten ziemlich verdünnte Schwefelsäure an (gleiche Volumina gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure und Wasser nebst Alkohol bis zur Auflösung in der Wärme) und erhitzt unter Rückflusskühler einige Stunden. Beim Erkalten erstarrt oft die ganze Masse von dem Sulfat der gebildeten  $\beta$ -Verbindung.

Nachdem die fragliche Arbeit auf Grund von Zwischenfällen abgebrochen worden ist, habe ich sie vor einiger Zeit wieder aufgenommen und schon eine Reihe hierher gehörender Verbindungen nach der angegebenen Methode dargestellt, ohne dass die Untersuchung jedoch zum Abschluss gebracht worden ist. Namentlich betreffs aliphatischer Säurederivate möchte ich die Tragweite der Methode noch weiter prüfen.

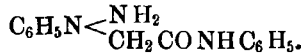
In dem mir heute zugegangenen Hefte dieser Berichte finde ich indessen in einer Mittheilung von Michaëlis und Hermens eine Fussnote von Michaëlis (diese Berichte 26, 675), welche mich veranlasst, schon jetzt die bisher gewonnenen Hauptergebnisse mitzutheilen, um mir die ungestörte Fortsetzung der Untersuchung zu sichern.

In der Hoffnung, bald einen vollständigen Bericht erstatten zu können, gehe ich jedoch auf eine nähere Beschreibung der Versuche jetzt nicht ein, sondern beschränke mich auf folgendes Verzeichniss über die von mir schon dargestellten Verbindungen:

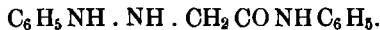
1.  $\beta$ -Acet- $\alpha$ -phenylhydrazidoacetanilid. Schmp. 169—170°.



2.  $\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilid. Schmp. 149°.



3.  $\beta$ -Phenylhydrazidoacetanilid. Schmp. 144°.



4.  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 132°.



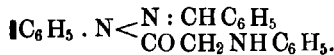
5.  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 141°.



6.  $\alpha$ -Phenylglycinyllphenylhydrazid. Schmp. 159—160°.



7.  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -benzylidenhydrason. Schmp. 189—190°.



§ [8.  $\alpha$ -Benzoyll- $\beta$ -acetphenylhydrazid. Schmp. 152—153°<sup>1)</sup>].



9.  $\alpha$ -Benzoyllphenylhydrazid. Schmp. 69—70°.



10.  $\alpha$ -Benzoyll- $\beta$ -benzylidenhydrason. Schmp. 115—116°.



Michaëlis und Frz. Schmidt<sup>2)</sup>, welche die Verbindungen 8., 9., 10. und 11. früher in anderer Weise dargestellt haben, geben den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 122° an.

<sup>1)</sup> Mit einem Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirt schmilzt die Verbindung bei 95—97°.

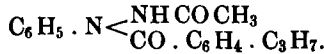
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1713.:

- 11.
- $\alpha$
- Benzoylphenylsemicarbazid. Schmp. 210—211°.



Auch bezüglich dieses Schmelzpunktes stimmen meine Beobachtungen nicht mit denen von Michaëlis und Schmidt. Nach ihnen soll diese Verbindung bei 202—203° schmelzen.

- 12.
- $\alpha$
- Cuminoyl-
- $\beta$
- acetphenylhydrazid. Schmp. 40—42°.



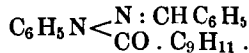
- 13.
- $\alpha$
- Cuminoylphenylhydrazid. Schmp. 63—64°.



- 14.
- $\beta$
- Cuminoylphenylhydrazid. Schmp. 198°.



- 15.
- $\alpha$
- Cuminoyl-
- $\beta$
- benzylidenhydrazon. Schmp. 126°



- 16.
- $\alpha$
- Cuminoyl-
- $\beta$
- phenylsemicarbazid. Schmp. 209°.



Uebrigens will ich erwähnen, dass sich die  $\alpha$ -Derivate des Phenylsemicarbazids sehr leicht darstellen lassen durch Erwärmen des Phenylsemicarbazids mit Säurechloriden in Benzollösung. Auf diese Weise habe ich das  $\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid (auch nach dieser Darstellungsmethode bei 210—211° schmelzend) erhalten und ausserdem das

- 17.
- $\alpha$
- Acetphenylsemicarbazid. Schmp. 196—197°.



A priori erscheint es wahrscheinlich, dass mehrere von diesen Verbindungen, wie 1., 5., 11., 16. und 17. in innere Anhydride übergehen können, wodurch Triazol- oder Triazinverbindungen entstehen würden. Ich habe verschiedene Versuche nach dieser Richtung gemacht, bisher aber ohne positiven Erfolg. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen und ich möchte mir sie für eine Zeit vorbehalten.

Natürlicherweise lag es sehr nahe, die Anwendbarkeit der oben angegebenen Methode auch hinsichtlich der Chloride zweibasischer Säuren zu prüfen. Ich habe auch nach dieser Richtung namentlich mit dem Succinylchlorid Versuche angestellt. Nachdem aber Michaëlis angekündigt hat, dass er ähnliche Versuche im Sinne hat, werde ich sie nicht weiter verfolgen.

Upsala, 1. April 1893. Universitätslaboratorium.