

bei der Destillation im Hochvakuum und konnte nicht rein erhalten werden.

Diphenyl-diazomethan und andere Säurechloride.

Benzoylchlorid wirkt auf Diphenyldiazomethan auch in reinem Zustand nicht ein. Nach eintägigem Stehen hat sich ein Gemisch von Tetraphenyläthylen und Ketazin gebildet, ohne daß das Benzoylchlorid in Reaktion getreten wäre.

Chlorkohlensäureester reagiert ebenfalls nicht mit Diphenyl-diazomethan; auch nicht bei längerem Stehen. Beim Erwärmen bildet sich Ketazin; man sollte Diphenylchoressigester erwarten.

Thionylchlorid setzt sich in der Kälte langsam mit Diphenyl-diazomethan in Petrolätherlösung um, wobei sich Schwefeldioxyd entwickelt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Flüssigkeit entfärbt. Destilliert man nach Absaugen des Petroläthers das zurückbleibende Diphenyl-dichlor-methan im absoluten Vakuum, so erhält man ein farbloses Destillat, Sdp. 124—127°, Ausbeute 19 g aus 19.4 g. Bei einem Druck von 16 mm destilliert das Chlorid bei 160—162°, dabei tritt teilweise Umsetzung desselben mit Schwefel ein, so daß das Destillat von beigemengtem Thiobenzophenon blau gefärbt ist.

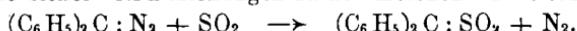
Sulfurylchlorid wirkt äußerst heftig auf Diphenyldiazomethan, so daß man unter starker Kühlung und Verdünnung arbeiten muß. Unter Stickstoff- und Schwefeldioxyd-Abspaltung entsteht quantitativ Diphenyldichlormethan.

Schwefelchlorür und Nitrosylchlorid endlich setzen sich lebhaft mit Diphenyldiazomethan um, die Reaktion wird noch weiter untersucht.

201. H. Staudinger und F. Pfenninger: Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diphenyl-diazomethan¹⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

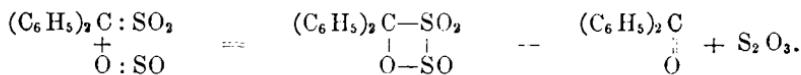
Diphenyldiazomethan setzt sich mit Schwefeldioxyd lebhaft unter Stickstoffabspaltung um. Wir hofften, daß dabei das Diphenylsulfen entstehe, der erste Vertreter einer bisher noch unbekannten Körperlasse, die sicher viel Beziehungen zu den Ketenen aufweisen müßte²⁾:



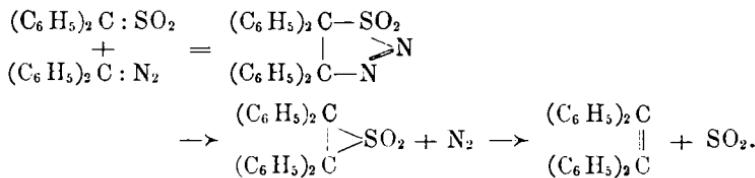
¹⁾ Über aliphatische Diazoverbindungen. 8. Mitteilung. Vorläufige Mitteilung, vergl. Ch. Z. 1914, 758.

²⁾ Vergl. die Versuche von Wedekind und Schenk zur Darstellung eines Sulfens, B. 44, 198 [1911].

Dieses Produkt haben wir bisher nicht erhalten können. Die Reaktion führt zu merkwürdig verschiedenen Ergebnissen, wenn man Diphenyldiazomethan mit einem Überschuß von Schwefeldioxyd reagieren läßt, oder wenn man Schwefeldioxyd mit überschüssigem Diphenyldiazomethan zur Reaktion bringt. Im ersten Fall erhält man Benzophenon und Stickstoff neben etwas Schwefel. Diese Benzo-phenonbildung kann folgendermaßen erklärt werden: das primär entstehende Sulfen tritt mit Schwefeldioxyd unter Vierringbildung in Reaktion¹⁾, unter Vierringsspaltung entsteht Benzophenon und ein Schwefelsesquioxyd S_2O_3 ²⁾, das nicht zu fassen ist, da es sich wohl in Schwefel und Schwefeldioxyd zersetzt:

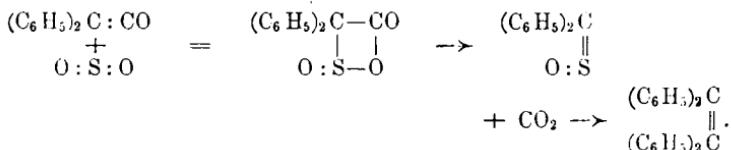


Im zweiten Fall, also bei Gegenwart von überschüssigem Diphenyldiazomethan, lagert sich dieses an das Sulfen an; das primäre Anlagerungsprodukt ist unbeständig und geht unter Stickstoffabspaltung in ein Ringsulfon über. Die Konstitution dieses Ringsulfons geht daraus hervor, daß es beim Erhitzen außerordentlich leicht unter Schwefeldioxyd-Abspaltung in Tetraphenyl-äthylen zerfällt³⁾:



Die Reaktion ist mit der Umsetzung von Diphenyldiazomethan und Thiobenzophenon zu vergleichen, über die in einer anderen Ar-

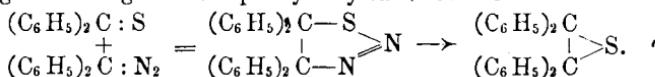
¹⁾ Analog sollte aus Diphenylketen und Schwefeldioxyd Benzophenon entstehen. Hier tritt die Umsetzung anders ein; bei tiefer Temperatur erfolgt keine Einwirkung, bei höherer bildet sich neben schwefelhaltigen Körpern Tetraphenyl-äthylen:



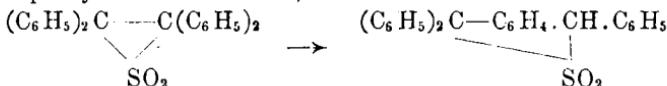
²⁾ Ein blaues S_2O_3 entsteht bekanntlich aus Schwefeltrioxyd und Schwefel. Hier wurde die blaue Farbe nie beobachtet. Das obige S_2O_3 ist auch sicher anders konstituiert.

³⁾ Über ein aliphatisches Äthylensulfon vergl. Troeger, J. pr. [2] 56, 451.

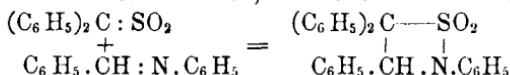
beit berichtet wird. Das Tetraphenyläthylensulfid zerfällt beim Erhitzen ganz analog in Tetraphenyläthylen + Schwefel:



Das Ringsulfon setzt sich mit überschüssigem SO_2 nicht um, so daß es als Zwischenprodukt der Benzophenonbildung nicht in Betracht kommen kann. Dieses primäre, unbeständige Ringsulfon verwandelt sich aber beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln in ein neues, beständigeres Sulfon, das zum Unterschied von dem ersten Körper gelb ist. Mit Methylalkohol oder Eisessig dagegen bildet sich ein weißes Sulfon, das am beständigsten ist und das auch aus dem gelben Sulfon erhalten werden kann. Beide Sulfone verlieren beim Erhitzen Schwefeldioxyd und gehen in einen dem Tetraphenyläthylen isomeren Kohlenwasserstoff über, dessen Konstitution, wie auch die der sekundären Sulfone, noch nicht aufgeklärt ist. Die Bildung dieser Sulfone wird wahrscheinlich durch die Unbeständigkeit des 3-Ringes veranlaßt und besteht wohl in einer Ringerweiterung. Dabei ist eine Reaktion ähnlich der Umlagerung des Hexaphenyläthans zum Benzhydryltetraphenylmethan denkbar¹⁾:



Um die Annahme, daß bei der Umsetzung zwischen Diphenyldiazomethan und Schwefeldioxyd primär ein Sulfen entsteht, zu bestätigen, wurde die Reaktion bei Gegenwart von Schiffsschen Basen vorgenommen, die mit dem Sulfen unter Bildung von Körnern reagieren sollten, welche den β -Lactamen, den Reaktionsprodukten aus Ketenen und Schiffsschen Basen, an die Seite zu stellen wären:



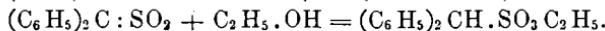
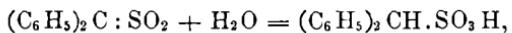
Diese Schiffsschen Basen setzen sich weder mit Diphenyldiazomethan, noch mit Schwefeldioxyd²⁾ in reinem Zustand um. Man er-

¹⁾ Gomberg, B. 35, 3914 [1902]; Tschitschibabin, B. 37, 4709 [1904].

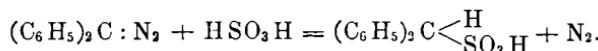
²⁾ Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Benzylidenanilin liegt eine größere Arbeit von Eibner, A. 316, 138, vor, der nachweist, daß Benzylidenanilin mit schwefriger Säure sich umsetzt, unter Bildung eines bei 125° schmelzenden, weißen Körpers von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SO}_2$. Dieser Körper kann natürlich nur bei Gegenwart von Wasser entstehen, was Eibner nicht ausdrücklich angibt. Sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd reagiert mit Benzylidenanilin in absolut-ätherischer Lösung nicht. Wenn Feuchtigkeit nicht vollständig ausgeschlossen ist, tritt Trübung ein; setzt man Wasser zu, so bekommt man den Eibnerschen Körper.

hält auch neue Reaktionsprodukte, welche komplizierter zusammengesetzt sind und deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

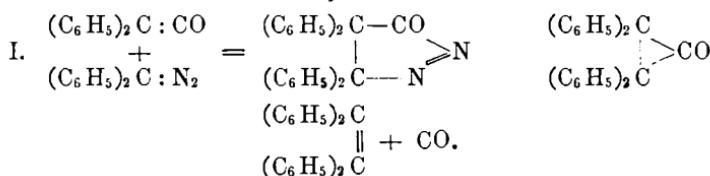
Endlich wurde Schwefeldioxyd auf Diphenyldiazomethan bei Gegenwart von Alkohol und Wasser einwirken gelassen und so Diphenylmethan-sulfonsäureester resp. Diphenylmethan-sulfonsäure erhalten, Reaktionsprodukte, deren Entstehen man auf eine Anlagerung von Alkohol resp. Wasser an das primäre Sulfen zurückführen könnte:



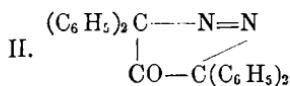
Diese Reaktion ist allerdings für primäre Sulfenbildung nicht beweisend, da auch die Reaktion im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen sein könnte:



Analog der Ringsulfonbildung sollte endlich die Reaktion zwischen Diphenylketen und Diphenyldiazomethan verlaufen und zu einem bisher unbekannten Ketotrimethylenderivat führen:



Die Reaktion zwischen beiden Körpern findet leicht statt; das primäre stickstoffhaltige Anlagerungsprodukt verliert aber beim Erhitzen weder seinen Stickstoff, noch geht es bei höherem Erhitzen unter Abspaltung von Stickstoff und Kohlenoxyd in Tetraphenyläthylen über, so daß das Produkt wahrscheinlich nicht Konstitutionsformel I, sondern Formel II besitzt:



Auch Diazo-desoxybenzoin und Schwefeldioxyd setzen sich mit einander um, dabei wurde unter anderem ein Reaktionsprodukt erhalten von der Zusammensetzung 1-Phenylbenzoylmethylen + 2-Schwefeldioxyd. Die Untersuchung der Umsetzung von SO_2 mit anderen Diazokörpern muß noch fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-diazomethan und Schwefeldioxyd.

Läßt man eine ätherische oder petrolätherische Lösung von Diphenyldiazomethan in eine konzentrierte ätherische Schwefeldioxyd-

lösung laufen, so findet fast momentan, auch bei -20° , unter Stickstoffentwicklung Reaktion unter Entfärbung statt. Leitet man umgekehrt in eine Diphenyldiazomethanlösung Schwefeldioxyd ein, so bleibt die Farbe kurze Zeit bestehen, sehr bald aber tritt ebenfalls Entfärbung ein. In beiden Fällen wird annähernd quantitativ Stickstoff abgespalten, wie folgende Versuche zeigen.

In einem Reagensrohr mit Ansatz wurden 0.45 g Diphenyldiazomethan in wenig Brombenzol gelöst; nach Verdrängen der Luft durch Kohlensäure wird unter Kühlung mit Kältemischung Schwefeldioxyd eingeleitet und der abgespaltene Stickstoff im Azotometer aufgefangen. Erhalten 54.6 ccm Stickstoff bei 22° und 724 mm. Ber. 51.96 ccm Stickstoff, gef. 48.14 ccm bei 0° und 760 mm.

Der umgekehrte Versuch, wobei man eine Diphenyldiazomethan-Lösung in Brombenzol zu flüssigem Schwefeldioxyd zutropfen ließ, hatte folgendes Ergebnis: Aus 0.40 g Diphenyldiazomethan erhalten 51.7 ccm Stickstoff bei 23° und 720 mm. Ber. 46.19 ccm Stickstoff, gef. 45.17 ccm bei 0° und 760 mm.

Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Schwefeldioxyd.

Läßt man Lösungen von Diphenyldiazomethan in Äther oder Brombenzol in flüssiges Schwefeldioxyd eintropfen, so wird bis zu 90 % der berechneten Menge Benzophenon erhalten. Destilliert man das Benzophenon direkt im Vakuum ab, so ist es durch Thiobenzophenon verunreinigt, das durch Umsetzung des Benzophenons mit schwefelhaltigen Produkten, event. Zersetzungssprodukten des S_2O_4 entsteht¹⁾. Arbeitet man dagegen, ohne zu destillieren, durch Umkristallisieren aus Petroläther auf, so erhält man ein farbloses Präparat.

Um Schwefelsesquioxyd, das man als Nebenprodukt hätte erhalten sollen, nachzuweisen und event. zu isolieren, diente folgender Versuch:

In einem Reagensglas mit Ansatz wurden bei -80° 15 ccm schweflige Säure verflüssigt. Unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, um die Autoxydation eines eventuell empfindlichen Schwefeloxides zu vermeiden, setzte man nach und nach in kleinen Portionen 6.5 g festes Diphenyldiazomethan zu, wobei jedesmal unter Entfärbung eine äußerst lebhafte Reaktion eintrat, die sich bei etwas größeren und kompakten Massen bis zur Explosion steigerte. Bis zu einem Zusatz von ca. 6 g Diphenyldiazomethan bleibt die goldgelbe Lösung klar. Beim weiteren Eintragen scheiden sich gelbliche Flocken ab. Unter Feuchtigkeitsausschluß läßt man die überschüssige, schweflige Säure verdampfen. Der Rückstand wurde mit tiefstiedendem Petroläther ausgezogen und so das gebildete Benzophenon, 4.3 g = 70 % der Theorie, iso-

¹⁾ Wenn man Benzophenon mit Schwefelpulver erhitzt, tritt diese Thiobenzophenon-Bildung nicht ein.

liert. Die zurückbleibende Schmiede wird erst mit Methylalkohol und hierauf mit Eisessig behandelt, wobei wenig Ketazin gefunden wurde. Die Hauptmenge waren Schmieren, die beim Erhitzen nach schwefelhaltigen Produkten rochen. Es blieb ein sehr geringer Teil ungelöst, der sich wie amorpher Schwefel verhielt.

Bei einem anderen Versuch wurden, um die Ausscheidung des festen Körpers im flüssigen Schwefeldioxyd zu vermeiden, in 10 ccm flüssige schweflige Säure bei -80° nur 4.5 g festes Diphenyldiazomethan eingetragen. Es entsteht eine klare, tiefgelb gefärbte Lösung. Beim Aufarbeiten wurden 3.4 g = 83 % Benzophenon erhalten, sonst aber dasselbe Resultat wie beim vorigen Versuch.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diphenyl-diazomethan.

Leitet man in eine Lösung von 10 g Diphenyldiazomethan in 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther unter Kühlung mit Kältemischung trocknes Schwefeldioxyd ein, so erfolgt nach kurzer Zeit Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen der Flüssigkeit. Es scheiden sich 8.3 g Krystalle ab, die aus einem Gemisch von Ringsulfon, Tetraphenyläthylen und Ketazin bestehen. In Schwefelkohlenstoff sind die beiden letzteren leicht löslich, so daß man das Ringsulfon isolieren kann. Die Petroläther-Mutterlauge enthält schmierige Produkte, in denen sich geringe Mengen von Benzophenon nachweisen ließen.

Für die Herstellung des Ringsulfons ist es günstig, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel zu verwenden, wobei man in verdünnter Lösung eine Ausscheidung von fast reinem Ringsulfon erhält, allerdings in schlechter Ausbeute. So wurden aus 10 g Diphenyldiazomethan in 50 ccm Schwefelkohlenstoff im günstigsten Fall 4.5 g rohes Ringsulfon erhalten.



Dieses Ringsulfon ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das in organischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich ist. Bei längerem Stehen mit Eisessig oder Alkohol oder auch beim kurzen Erhitzen wird es, ohne in Lösung zu gehen, in das weiße, sekundäre Sulfon vom Schmp. 173—174° verwandelt. In heißem Schwefelkohlenstoff und Benzol löst sich das Ringsulfon auf; es krystallisiert aber aus diesen Lösungen nicht unverändert, sondern es entsteht das gelbe, sekundäre Sulfon. Beim Kochen mit Wasser endlich wird es glatt in Tetraphenyläthylen und Schwefeldioxyd gespalten, eine Reaktion, die auch in geringem Maße beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig eintritt.

Letztere Spaltung erleidet das Ringsulfon auch bei der Zersetzung ohne Lösungsmittel. Beim raschen Erhitzen tritt lebhafte Schwefel-

dioxyd-Abspaltung ein; ein Schmelzpunkt der Substanz kann nicht bestimmt werden; unter allmählicher Abgabe von Schwefeldioxyd schmilzt sie zwischen 210° und 220° , dem Schmelzpunkt des Tetraphenyläthylen, zusammen. Auch beim Stehen tritt dieselbe Zersetzung ein, das Produkt riecht bald nach Schwefeldioxyd; dabei färbt sich die Substanz braun, ohne daß es gelang, das farbige Zwischenprodukt zu isolieren. Ein Umkristallisieren der Substanz zur Analyse war unmöglich, sie wurde mit Schwefelkohlenstoff verrieben und im Hochvakuum $\frac{1}{4}$ Stunde getrocknet.

Die Zersetzung des Ringsulfons in Schwefeldioxyd und Tetraphenyläthylen wurde quantitativ verfolgt. So verlieren 0.4007 g bei 40-stündigem Erhitzen auf 80° bei 10 mm Druck 0.0644 g (ber. 0.0648 g).

0.1407 g Sbst.: 0.4067 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.3484 g Sbst.: 0.1904 g BaSO_4 . — 0.3657 g Sbst.: 0.2054 g BaSO_4 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{SO}_2$. Ber. C 78.74, H 5.09, S 8.09.

Gef. » 78.83, » 5.04, » 7.51, 7.72.

Das Molekulargewicht der Substanz konnte nicht bestimmt werden.

Mit flüssigem Schwefeldioxyd reagiert das Ringsulfon nicht; der Versuch wurde ausgeführt, um zu sehen, ob event. das Benzophenon sich aus dem Ringsulfon mit Schwefeldioxyd bildete.

Gelbes, sekundäres Sulfon.

Das gelbe Sulfon wird durch Umkristallisieren des weißen Ringsulfons aus Benzol oder besser aus Schwefelkohlenstoff in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

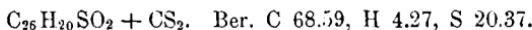
In Äther, Petroläther, Essigester und Aceton ist das gelbe Sulfon in der Kälte und Wärme unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol und Wasser. Durch 1-tägiges Schütteln mit Alkohol oder durch kurzes Kochen mit Alkohol oder Eisessig geht das gelbe Sulfon ebenfalls in das weiße Sulfon über. Beim langen Kochen mit Eisessig erhält man die schwefelfreien Zersetzungssprodukte des weißen Sulfons. In viel heißem Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol ist es mit gelber Farbe löslich und krystallisiert unverändert wieder aus.

Die Aufklärung der Zusammensetzung dieses Körpers machte Schwierigkeiten, da derselbe mit 1 Mol. Krystall-Schwefelkohlenstoff krystallisiert, der durch kurzes Waschen der Krystalle mit Petroläther zum Teil, aber nicht vollständig, entfernt wird. Je nach der Häufigkeit des Auswaschens mit Petroläther erhielt man deshalb verschiedene Analysenwerte.

Ebenso verliert das gelbe Sulfon beim Stehen im Exsiccator in der Kälte einen Teil, aber nie seinen ganzen Krystall-Schwefelkohlenstoff.

Zur Analyse des frisch umkristallisierten gelben Sulfons wurde der Körper auf Filterpapier rasch getrocknet. Er lieferte Werte, die auf das Sulfon mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff stimmen.

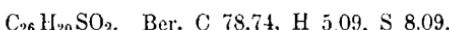
0.1413 g Sbst.: 0.3577 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.3845 g Sbst.: 0.5238 g BaSO₄.



Gef. » 69.04, » 4.29, » 18.71.

Um den Krystall-Schwefelkohlenstoff nachzuweisen, wurde ein frisch dargestelltes, vorgetrocknetes Präparat im Vakuum auf 100° erhitzt und in einer Vorlage, die mit Kohlensäure-Äther-Mischung gekühlt wurde, der Schwefelkohlenstoff kondensiert, der mit Triäthylphosphit nachgewiesen wurde. Um das gelbe Sulfon schwefelkohlenstofffrei zur Analyse zu bringen, wird es am besten im Vakuum bei 100° getrocknet¹⁾ (Analyse I), oder weniger günstig entfernt man den Schwefelkohlenstoff durch häufiges Waschen mit Petroläther (Analyse II).

I. 0.1518 g Sbst.: 0.4365 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.3214 g Sbst.: 0.1834 g BaSO₄. — II. 0.1861 g Sbst.: 0.5343 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.2201 g Sbst.: 0.1049 g BaSO₄.



I. Gef. » 78.42, » 5.01, » 7.84.

II. » » 78.30, » 5.00, » 6.55.

Molekulargewicht nach der Beckmannschen Siedepunktmethode.

0.3063 g Sbst. in 19.01 g Chloroform T₂—T₁ 0.142°. — 0.5007 g Sbst. in 19.01 g Chloroform T₂—T₁ 0.234°.

Mol.-Gew. Ber. 396.23. Gef. 438.5, 405.2.

Das gelbe Sulfon ist viel beständiger als das Ringsulfon und spaltet bei gewöhnlicher Temperatur kein Schwefeldioxyd ab. Bei höherer Temperatur, hauptsächlich beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160°, tritt dagegen schon nach kurzer Zeit Schwefeldioxyd-Abspaltung ein, und es bildet sich ein dem Tetraphenyläthylen isomerer Kohlenwasserstoff vom Schmp. 194° aus Benzol, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt wurde.

Durch 3-tägiges Kochen mit Eisessig erhält man ebenfalls unter Schwefeldioxyd-Abspaltung ein Gemisch von diesem und einem bei ca. 245° schmelzenden Körper.

Weißes, sekundäres Sulfon.

Dieses weiße Sulfon lässt sich am besten durch halbtägiges Schütteln des primären Ringsulfons oder des gelben Sulfons mit Methylalkohol in der Kälte darstellen.

5 g reines Ringsulfon werden mit 50 ccm gewöhnlichem Methylalkohol 14 Stunden lang geschüttelt. Es werden 4.5 g eines weißen

¹⁾ Mit Vorsicht, da sonst auch SO₂ abgespalten wird.

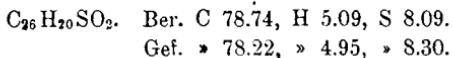
Sulfons gewonnen, das, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, bei 173—174° unter Zersetzung schmilzt. Die methylalkoholische Mutterlauge enthält schweflige Säure.

Das weiße Sulfon ist in Alkohol in der Kälte und in der Hitze schwer löslich, leicht dagegen in heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es ist in der Kälte recht beständig und spaltet erst bei höherer Temperatur, z. B. bei 150—160°, im Vakuum Schwefeldioxyd ab und geht dabei in den bei 194—194.5° schmelzenden, dem Tetraphenyläthylen isomeren Kohlenwasserstoff über.

Diese Zersetzung wurde quantitativ verfolgt.*

0.6128 g Ringsulfon verlieren innerhalb 3 Stunden 0.1015 g an Gewicht (ber. 0.0991 g).

0.1927 g Sbst.: 0.5527 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.3767 g Sbst.: 0.2277 g BaSO₄.



Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Chloroform ausgeführt.

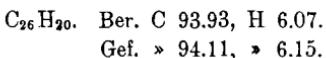
0.6386 g Sbst. in 16.20 g Chloroform T₂—T₁ 0.361°.

Mol.-Gew. Ber. 396.2. Gef. 393.

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 195°.

10 g des gelben Sulfons werden 24 Stunden im Vakuum auf 150° erhitzt, das hellgelbe, krystallinische Produkt wird aus heißem Benzol krystallisiert und so 6.5 g statt 8.3 g Kohlenwasserstoff erhalten. Der farblose Körper ist in der Hitze in Benzol leicht löslich, in Eisessig löst er sich mit starker Fluorescenz; er schmilzt bei 194—194.5°.

0.4245 g Sbst.: 1.4652 g CO₂, 0.2334 g H₂O.



Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform:

0.2145 g Sbst. in 32.86 g CHCl₃ T₂—T₁ 0.083°. — 0.5431 g Sbst. in 32.86 g CHCl₃ T₂—T₁ 0.203°.

Mol.-Gew. Ber. 332.1. Gef. 282.3, 292.3.

Dieser dem Tetraphenyläthylen isomere Kohlenwasserstoff bildet sich auch beim Erhitzen des weißen Ringsulfons; wenn man das gelbe Ringsulfon erhitzt, so entsteht wahrscheinlich primär das weiße Ringsulfon.

Um die Konstitution des Kohlenwasserstoffs aufzuklären, wurde er mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, doch gaben die vorläufigen, bisher nicht abgeschlossenen Versuche noch kein Resultat.

Diphenyl-methan-sulfonsäureester, $(C_6H_5)_2CHSO_3R$.

Methylester. In eine Lösung von 10 g Diphenyldiazomethan und 30 ccm absolutem Methylalkohol wird unter Kühlung schweflige Säure eingeleitet, wobei nach kurzer Zeit die Lösung unter Ausscheiden eines weißen Niederschlages entfärbt ist. Der Alkohol wird abgesaugt und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wobei sich noch mehr desselben Körpers ausscheidet. Gesamtausbeute 6.1 g. In der Petrolätherlösung kann neben Schmieren wenig Benzophenon nachgewiesen werden.

Der Ester wird aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 101°.

• 0.1755 g Sbst.: 0.4128 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . — 0.2292 g Sbst.: 0.5387 g CO_2 , 0.1100 g H_2O . — 0.1837 g Sbst.: 0.1651 g $BaSO_4$. — 0.2409 g Sbst.: 0.2155 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber. C 64.08, H 5.38, S 12.23.

Gef. • 64.15, 64.10, • 5.48, 5.33, » 12.35, 12.29.

Äthylester. Ganz analog erhält man bei Anwendung von absolutem Äthylalkohol den Diphenylmethansulfonsäure-äthylester, und zwar aus 11 g Diphenyldiazomethan 10.2 g des bei 71—72° schmelzenden Esters.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen.

0.2335 g Sbst.: 0.5571 g CO_2 , 0.1219 g H_2O . — 0.3272 g Sbst.: 0.7796 g CO_2 , 0.1693 g H_2O . — 0.2484 g Sbst.: 0.2178 g $BaSO_4$. — 0.2866 g Sbst.: 0.2505 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{16}O_3S$. Ber. C 65.17, H 5.84, S 11.61.

Gef. » 65.07, 64.98, » 5.80, 5.65, » 12.05, 12.01.

Beim Umkristallisieren dieser Ester aus wäßrig-alkoholischen Lösungen tritt Verseifung zur Säure ein.

Diphenyl-methan-sulfonsäure.

Die Diphenylmethansulfonsäure kann aus den Estern erhalten werden durch Kochen mit wäßrigem Alkohol. Sie ist spielend in Alkohol und Wasser löslich und krystallisiert nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels beim Stehen im Phosphorpentoxyd-Exsiccator aus. Aus Benzol kann sie umkristallisiert werden, und man erhält sie in farblosen Krystallen, die bei 111.—112° unter Zersetzung schmelzen und die nach der Analyse 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 50° im Vakuum getrocknet, wobei Wasser nicht abgespalten wird.

0.1210 g Sbst.: 0.2587 g CO_2 , 0.0601 g H_2O . — 0.1378 g Sbst.: 0.2955 g CO_2 , 0.0659 g H_2O . — 0.2664 g Sbst.: 0.2324 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}SO_3 + 1H_2O$. Ber. C 58.59, H 5.29, S 12.04.

Gef. • 58.31, 58.48, » 5.52, 5.31, • 11.98.

0.1064 g Säure verbrauchen 3.4 ccm $\text{N}/10\text{-Ba(OH)}_2$. — 0.0705 g Säure verbrauchen 2.3 ccm $\text{N}/10\text{-Ba(OH)}_2$.

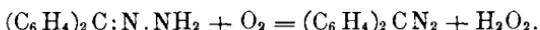
Äquivalentgewicht. Ber. 266.18. Gef. 312.9, 306.6.

Die Diphenylmethansulfonsäure ist auch direkt aus Diphenyldiazomethan zu erhalten, wenn man Schwefeldioxyd in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Wasser darauf einwirken läßt¹⁾. Auch bei diesem Versuch tritt sehr rasch Entfärbung des Diphenyldiazomethans ein. Zur Gewinnung der Sulfonsäure wird die ätherische Lösung öfter mit Wasser geschüttelt, wobei sie vollständig in die wäßrige Lösung übergeht, während in Äther die neutralen Produkte, Benzophenon und Schmieren, bleiben. Die wäßrige Lösung wird öfters ausgeäthert, im Vakuum eingedampft und die zurückbleibende Sulfonsäure ist nach dem Umkristallisieren aus Benzol identisch mit der aus den Estern gewonnenen.

202. H. Staudinger und Alice Gaule: Diphenyldiazomethan²⁾.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Zur Darstellung. Diphenyldiazomethan wurde zuerst von Staudinger und Kupfer³⁾ durch Oxydation von Fluorenhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd dargestellt. Es bot immer einige Schwierigkeit, ein gut wirkendes Quecksilberoxyd zu finden und das fein verteilte Metall aus der Lösung der Diazoverbindung zu entfernen. Darauf war es sehr willkommen, als sich eine neue Methode ausarbeiten ließ, nach welcher weit bequemer und billiger oxydiert werden kann. Diphenyldiazomethan entsteht nämlich glatt durch Autoxydation von Fluorenhydrazon in Gegenwart von Alkali:



Es tritt hierbei Wasserstoffsuperoxyd auf, ähnlich wie bei den Autoxydationen von Aldehydehydrazen zu Osazonen, welche von Biltz⁴⁾ und später von Busch und Dietz⁵⁾ untersucht wurden. Zwischenprodukte nach Art der Peroxyde von Busch und Dietz wurden nicht beobachtet.

¹⁾ Die Reaktion muß noch genauer untersucht werden, da bei einem neuen Versuch in größerer Menge indifferente Körper beobachtet wurden.

²⁾ Aliphatische Diazoverbindungen, 9. Mitteilung.

³⁾ B. 44, 2207 [1911]. ⁴⁾ A. 305, 165; 308, 1; 321, 1; 324, 310.

⁵⁾ B. 47, 3277 [1914].