

**312. Heinz-Werner Schwechten:**  
**Eine neue Synthese des Diphenylensulfids.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 16. September 1932.)

Das Diphenylensulfid,  $C_6H_4\begin{array}{c} < \\ S \end{array} > C_6H_4$ , das bekanntlich im Stein-

kohlenteer vorkommt, ist synthetisch zuerst von Stenhouse<sup>1)</sup> dadurch erhalten worden, daß er die Dämpfe von Diphenylsulfid mehrmals durch ein glühendes, mit eisernen Nägeln gefülltes Rohr leitete. O. Lange und Mitarbeiter<sup>2)</sup> gewannen es dann durch Einwirkung von Phosphor(V)-sulfid auf 2,2'-Dioxy-diphenyl bei höherer Temperatur. Eine auch für präparative Zwecke geeignete Methode zur Darstellung des Diphenylensulfids fand erst Schönberg<sup>3)</sup>, der von dem leicht zugänglichen<sup>4)</sup> Diphenylsulfoxid aus mit Hilfe von wasser-abspaltenden Mitteln (Phosphor(V)-oxyd bzw. Natrium-amid) direkt zum Diphenylensulfid gelangte. Auf ähnliche Weise erhielt K. Fuchs<sup>5)</sup> diese Verbindung aus dem Diphenylsulfoxid, nämlich durch Umsetzung mit Natrium-phenyl unter bestimmten Bedingungen.

Merkwürdigerweise ist das Diphenylensulfid noch nicht vom 2,2'-Diamino-diphenyl aus gewonnen worden, während doch bekanntlich die Analoga des Diphenylensulfids — Diphenylenoxyd und Diphenylenimid (Carbazol) — recht glatt aus diesem Amin zu erhalten sind. Ich habe nun gefunden, daß auch das Diphenylensulfid unschwer aus dem 2,2'-Diamino-diphenyl mit guter Ausbeute dargestellt werden kann. Wenn man nämlich das aus dem Amin durch Tetrazotieren und Fällen mit Kalium-hexarhodano-chromiat erhältliche Tetrazoniumsalz der Hexarhodano-chromi-säure im Gemisch mit geeigneten Verdünnungsmitteln trocken erhitzt, so destilliert, anstatt des ursprünglich erwarteten 2,2'-Dirhodan-diphenyls<sup>6)</sup>, das Diphenylensulfid zugleich mit einer geringeren Menge Diphenylen-disulfid<sup>7)</sup> ab. Durch Umkristallisieren aus Methanol können dann die beiden Substanzen rein gewonnen werden. Wenn man auf das Disulfid keinen Wert legt, kann man es durch Destillation des Rohproduktes über Kupferbronze auch noch in Sulfid überführen, das auf diese Weise sehr leicht rein erhalten wird.

**Beschreibung der Versuche.**

2,2'-Diamino-diphenyl wird in verd. Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit tetrazotiert. Dazu gibt man eine Lösung von Kalium-hexarhodano-chromiat im Überschuß und fällt dadurch das Tetrazonium-hexarhodano-chromiat als lehmbräunen Niederschlag

<sup>1)</sup> A. 156, 332 [1870].

<sup>2)</sup> C. 1921, II 265.

<sup>3)</sup> B. 56, 2275 [1923]; vergl. a. Dtsch. Reichs-Pat. 426476; C. 1926, I 2840.

<sup>4)</sup> Nämlich aus Benzol, Thionylchlorid und Aluminiumchlorid nach Colby u. Loughlin, B. 20, 195 [1887].

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. 53/54, 438 [1929].

<sup>6)</sup> Die Darstellung dieser bisher noch unbekannten Verbindung, deren Gewinnung aus dem Diamino-diphenyl nach dem üblichen Verfahren mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft wäre, sollte zunächst nach Art des in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Verfahrens (aus dem Tetrazoniumrhodanid-Quecksilber(II)-rhodanid-Komplex) versucht werden; da aber dieser Komplex nicht gut zu isolieren war, benutzte ich das oben erwähnte Komplexsalz.

<sup>7)</sup> Barber u. Smiles, Journ. chem. Soc. London 1928, 1141; C. 1928, II 245.

aus. Das Produkt wird abgesaugt und durch Waschen mit Methanol und Äther getrocknet. Es stellt dann ein braunes, lockeres Pulver dar, das nach einiger Zeit grün und schmierig wird. Das Komplexsalz wird mit der doppelten Gewichtsmenge Kaliumchlorid verrieben; überläßt man dann das Gemisch ein paar Tage lang sich selbst, so wachsen aus ihm farblose Nadelchen (vermutlich Diphenylensulfid) heraus. Dann wird das Gemisch, wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben, erhitzt, wobei das Diphenylensulfid und -disulfid unter Aufblähung der Masse herausdestillieren. Nach dem Erkalten wird der gesamte Rohr-Inhalt mit Äther auf die Nutsche gespült und gut mit Äther gewaschen; die Äther-Lösung wird dann mit verd. Alkalilauge durchgeschüttelt, mit Tierkohle behandelt und zur Trockne gedampft. Der grünlich-gelbe Rückstand (ca. 80 % des angewandten Amins) wird nun entweder über Kupferbronze destilliert, und durch Umkristallisieren des farblosen Destillats aus Methanol das Diphenylensulfid in Gestalt langer, farbloser Nadeln gewonnen. Schmp. 99.5° (Literatur-Angabe: 99.5°).

Oder das Rohprodukt wird aus möglichst wenig siedendem Methanol umkristallisiert. Beim Abkühlen gesteht die Lösung zunächst zu einem Brei fast farbloser Nadeln des Sulfids, dann scheidet sich langsam das Disulfid in Form citronengelber Krystallkörper (besonders an den Gefäßwänden) ab. Durch schnelles Waschen und Schlämmen mit viel kaltem Methanol kann man dann das Sulfid beseitigen, während das Disulfid fast rein zurückbleibt, da es sich viel schwerer und vor allen Dingen langsamer löst. Es ist nach 1-maligem Umkristallisieren aus Methanol analysenrein und schmilzt bei 114.5° (Literatur-Angabe: 113°).

### 313. O. Lutz: Über die Konfigurationen der Mandelsäure aus Amygdalin und der aktiven Phenyl-amino-essigsäuren.

[Aus d. Laborat. für Landwirte u. Mediziner d. Lettländ. Universität zu Riga.]

(Eingegangen am 5. September 1932.)

Die Mandelsäure, welche man aus Amygdalin und rauchender Salzsäure<sup>1)</sup> erhält, wird gewöhnlich als *l*-Säure bezeichnet, da sie in Wasser und vielen anderen Lösungsmitteln Linksdrehung aufweist. Vor nicht langer Zeit zeigten jedoch Karl Freudenberg und Mitarbeiter<sup>2)</sup>, daß diese Säure der Rechtsreihe angehört, und bestätigten diese Tatsache in einer weiteren Arbeit<sup>3)</sup>. Diese Forschungen gewinnen an Bedeutung, da sie den Widerspruch in den Ausführungen G. W. Cloughs<sup>4)</sup> und C. S. Hudsons<sup>5)</sup>, von denen der erste die Mandelsäure aus natürlichem Material der Rechtsreihe, der zweite jedoch der Linkssreihe zuteilte, endgültig klärten.

Die Forscher machten bei ihren Untersuchungen von folgenden Regeln Gebrauch: Sie nahmen an, daß analoge Verbindungen gleicher Konfiguration, bei der Einführung gleicher Substituenten in die Gruppen am asymmetrischen

<sup>1)</sup> Lewkowitsch, B. 16, 1565 [1883]. — Vergl. auch Landolt, Das optische Drehungsvermögen [2. Aufl., 1898], S. 473.

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, Brauns u. Siegel, B. 56, 193 [1923].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. Laura Markert, B. 58, 1753 [1925].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 113, 534 [1918].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 40, 813 [1918].