

312. Heinz-Werner Schwechten: Eine neue Synthese des Diphenylsulfids.

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

(Eingegangen am 16. September 1932.)

Das Diphenylsulfid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\langle\text{S—}\rangle\text{—}\text{C}_6\text{H}_5$, das bekanntlich im Steinkohlenteer vorkommt, ist synthetisch zuerst von Stenhouse¹⁾ dadurch erhalten worden, daß er die Dämpfe von Diphenylsulfid mehrmals durch ein glühendes, mit eisernen Nägeln gefülltes Rohr leitete. O. Lange und Mitarbeiter²⁾ 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 Diphenylsulfids fand erst Schönberg³⁾, der von dem leicht zugänglichen⁴⁾ Diphenylsulfoxyd aus mit Hilfe von wasser-bspaltenden Mitteln (Phosphor(V)-oxyd bzw. Natriumamid) direkt zum Diphenylsulfid gelangte. Auf ähnliche Weise erhielt K. Fuchs⁵⁾ diese Verbindung aus dem Diphenylsulfoxyd, nämlich durch Umsetzung mit Natrium-phenyl unter bestimmten Bedingungen.

Merkwürdigerweise ist das Diphenylsulfid noch nicht vom 2.2'-Diamino-diphenyl aus gewonnen worden, während doch bekanntlich die Analoga des Diphenylsulfids — Diphenylenoxyd und Diphenylenimid (Carbazol) — recht glatt aus diesem Amin zu erhalten sind. Ich habe nun gefunden, daß auch das Diphenylsulfid 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 erhaltliche Tetrazoniumsalz der Hexarhodano-chromi-säure im Gemisch mit geeigneten Verdünnungsmitteln trocken erhitzt, so destilliert, anstatt des ursprünglich erwarteten 2.2'-Dirhodandiphenyls⁶⁾, das Diphenylsulfid zugleich mit einer geringeren Menge Diphenylendisulfid⁷⁾ ab. Durch Umkrystallisieren 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

¹⁾ A. 166, 332 [1870].

²⁾ C. 1921, II 265.

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

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

⁵⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 438 [1929].

⁶⁾ 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.

⁷⁾ 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 Diphenylsulfid) heraus. Dann wird das Gemisch, wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben, erhitzt, wobei das Diphenylsulfid 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 Umkrystallisieren des farblosen Destillats aus Methanol das Diphenylsulfid in Gestalt langer, farbloser Nadeln gewonnen. Schmp. 99.5° (Literatur-Angabe: 99.5°).

Oder das Rohprodukt wird aus möglichst wenig siedendem Methanol umkrystallisiert. Beim Abkühlen gesteht die Lösung zunächst zu einem Brei fast farbloser Nadeln des Sulfids, dann scheidet sich langsam das Disulfid in Form citronengelber Krystallkörner (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 Umkrystallisieren 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. Lettland. Universität zu Riga.]

(Eingegangen am 5. September 1932.)

Die Mandelsäure, welche man aus Amygdalin und rauchender Salzsäure¹⁾ 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 Mitarbeiter²⁾, daß diese Säure der Rechtsreihe angehört, und bestätigten diese Tatsache in einer weiteren Arbeit³⁾. Diese Forschungen gewinnen an Bedeutung, da sie den Widerspruch in den Ausführungen G. W. Cloughs⁴⁾ und C. S. Hudsons⁵⁾, von denen der erste die Mandelsäure aus natürlichem Material der Rechtsreihe, der zweite jedoch der Linksreihe 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

¹⁾ Lewkowsch, B. **16**, 1565 [1883]. — Vergl. auch Landolt, Das optische Drehungsvermögen [2. Aufl., 1898], S. 473.

²⁾ K. Freudenberg, Brauns u. Siegel, B. **56**, 193 [1923].

³⁾ K. Freudenberg u. Laura Markert, B. **58**, 1753 [1925].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **113**, 534 [1918].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 813 [1918].