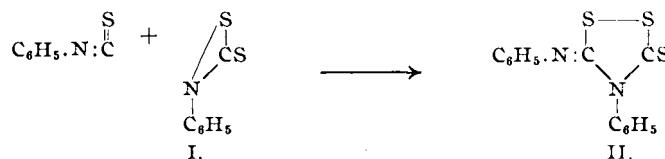


180. Walther Borsche: Phenylsenföl aus Phenylazid.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1942.)

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über Kernacylierungen nach Friedel-Crafts, die demnächst an anderer Stelle erscheinen wird, habe ich mit Hrn. Dr. Helmut Hahn auch einige Versuche über das Verhalten des Phenylazids bei dieser Reaktion angestellt, die nach Hrn. Hahns Einberufung zum Heeresdienst von Fr. Dr. Mechtild Wagner-Roemmich zu einem vorläufigen Abschluß gebracht wurden. Durch diese Versuche sollte ermittelt werden, ob das Radikal N_3 als Substituent am Benzolkern wie ein „zusammengesetztes Halogen“ oder wie eine ungesättigte Gruppe wirkt. Im einen Fall mußte Phenylazid ähnlich glatt acylierbar sein wie Chlorbenzol oder Brombenzol, im anderen der Acylierung nach Friedel-Crafts unzugänglich wie Nitrobenzol oder Benzoesäure. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten haben wir aber so nicht treffen können, weil Phenylazid sich wider Erwarten als unbeständig gegenüber Aluminiumchlorid erwies. Es wird dadurch unter Abspaltung von Stickstoff zersetzt. Vollzieht sich der Zerfall in Nitrobenzol, so verwandelt sich der Rest des Moleküls in ein dunkles Harz, aus dem wir bisher noch keine gut definierte Verbindung herausarbeiten konnten. Dagegen entstehen in Schwefelkohlenstoff neben amorphen Produkten ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl, das leicht als Phenylsenföl zu charakterisieren war, und ein prächtig krystallisierender Stoff vom Schmp. 155°, der sich als das schon mehrfach beschriebene „Phenylsenföl-sulfid“ $C_{14}H_{10}N_2S_3$ erwies. Letzteres haben Freund und Bachrach auf Grund seiner Bildung aus phenyldithiocarbaninsaurem Anilin und seines glatten Übergangs in Thiocarbanilid als 1-Phenyl-2-phenylimino-5-thio-3,4-disulf-azolidin (II) formuliert¹⁾. Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Phenylazid in Schwefelkohlenstoff verläuft also folgendermaßen: Phenylazid zerfällt in Stickstoff und Phenylimid C_6H_5N . Dieses vereinigt sich mit dem Lösungsmittel zu einem unbeständigen Anlagerungsprodukt I, das sich auf zwei verschiedenen Wegen stabilisiert, teils durch Abstoßung von Schwefel als Phenylsenföl, teils durch Addition an bereits gebildetes Phenylsenföl als Disulfazolidin II.:



Auch die von Friedmann und Gattermann beobachtete Umwandlung von Phenylsenföl in „Phenylsenföl-sulfid“ durch Aluminiumchlorid²⁾ darf damit beginnen, daß sich 2 Mol. Phenylsenföl zunächst zu Phenyl-carblyamin, dessen Auftreten Friedmann und Gattermann ausdrücklich erwähnen, und I. disproportionieren.

Ob der durch Aluminiumchlorid bewirkte Zerfall von Arylaziden auch unter anderen Bedingungen präparativ zu verwerten ist, soll noch untersucht werden.

¹⁾ A. 285, 184 [1895].

²⁾ B. 25, 3525 [1892].

Beschreibung der Versuche.

In eine Lösung von 5.95 g (0.05 Mol) Phenylazid in 40 ccm Schwefelkohlenstoff, die 15 Stdn. über Chlorcalcium getrocknet worden war, wurden 7 g gepulvertes Aluminiumchlorid bei Raumtemperatur anteilsweise eingesetzt. Nach jedem Zusatz entwickelte sich lebhaft Gas, das Gemisch färbte sich dunkel und schied ein schwarzes Harz ab. Es wurde 3 Stdn. sich selbst überlassen, darauf mit Eis und Salzsäure versetzt und nach dem Abstreben des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf destilliert. Er nahm ein farbloses Öl (1.5—2.5 g) mit, das sich durch seinen Geruch, seinen Siedepunkt und sein Verhalten gegen Anilin als Phenylsenföl zu erkennen gab. Das zurückgebliebene Harz wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Der Auszug schied nach starkem Einengen und Verdünnen mit Methanol lange gelbe Nadeln von „Phenylsenföl-sulfid“ vom bleibenden Schmelzpunkt 155° ab. Ausb. 0.7—1.2 g.

12.5 mg Sbst.: 25.6 mg CO_2 , 3.9 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$. Ber. C 55.63, H 3.31. Gef. C 55.85, H 3.44.

181. Egon Kahles: Das 4-Oxy-hydriden im Steinkohlen-Schwelteer.

[Aus d. Laborat. f. Brennstoffchemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

Die bisher im Steinkohlen-Schwelteer gefundenen Phenole gehören fast alle zu den unterhalb 235° siedenden Gliedern. Von den höher siedenden Phenolen wurden nur die drei isomeren Dioxybenzole, Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon sowie die beiden Naphthole, α -Naphthol und β -Naphthol im Steinkohlen-Schwelteer nachgewiesen bzw. rein isoliert. Die Identifizierung der zwischen 240—270° siedenden Schwelteerphenole ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Aus dem Steinkohlen-Hochtemperaturteer (Schweröl) jedoch war es O. Kruber und W. Schmieden¹⁾ und O. Kruber und A. Marx²⁾ gelungen, mehrere Vertreter dieser Siedelage aufzufinden und rein darzustellen. Sie isolierten das 4-Oxy-hydriden und das 7-Oxy-cumaron, ferner das *symm.* Hemellitenol (3.4.5-Trimethyl-phenol) und das 5-Oxy-hydriden sowie das Durenol (1.2.4.5-Tetramethyl-3-oxy-benzol)³⁾. Mittels fraktionierter Auslaugung mit 4- bis 5-proz. Natronlauge konnten sie die obigen Phenole so anreichern, daß diese dann aus den am stärksten sauren Auszügen durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge

Von diesen fünf Phenolen konnte nur das 4-Oxy-hydriden im Schwelteer nachgewiesen werden. Zur Isolierung dieser Verbindung wurde das schon obenerwähnte Verfahren der fraktionierten Auslaugung angewandt. Die zu untersuchende Phenolfraktion (120—125°/13 mm) wurde unter verminderter Druck wiederholt fraktioniert und durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge

¹⁾ B. **72**, 653 [1939].

²⁾ B. **73**, 1175 [1940].

³⁾ O. Kruber u. A. Schmitt, B. **64**, 2270 [1931].