

597. E. Börnstein: Ueber Biphenylderivate.

(Eingegangen am 29. November 1901.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte unter dem obigen Titel erschienene Arbeit von Ullmann und Forgan ¹⁾, welche über die Entstehung von Dinitrobiphenyl bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf Dinitrobenzol berichtet, veranlaßt mich, hier das Ergebniss von Versuchen mitzuthellen, die schon vor längerer Zeit von mir ausgeführt wurden und zur Beobachtung einer, der angeführten analogen Reaction führten.

Zum Zwecke der Darstellung aromatischer Sulfide aus Diazoverbindungen suchte ich nach einer löslichen Cuproverbindung, die im Stande war, Schwefel abzugeben, und fand eine solche in dem Cupronatriumthiosulfat ²⁾, $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches durch Vermischen von Kupfersulfatlösung mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung entsteht. Die Einwirkung desselben auf eine neutrale Lösung von salzsaurem Diazobenzol liess thatsächlich das gewünschte Phenylsulfid entstehen, als Nebenproduct der Reaction fand sich eine feste, krystallisirte Substanz, die sich bei der Untersuchung als das Benzolazobiphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erwies, welches schon im Jahre 1876 von P. Griess ³⁾ bei der Behandlung von Diazobenzolnitrat mit gelbem Blutlaugensalz aufgefunden und später von Locher ⁴⁾ seiner Constitution nach erkannt worden ist. Weiterhin wurde dieselbe Verbindung auch von Bamberger ⁵⁾ als zufälliges Nebenproduct der Reaction von rothem Blutlaugensalz auf Diazobenzol in alkalischer Lösung beobachtet. Dass auch Thiosulfate bei Gegenwart von Cuproverbindungen im Stande sind, eine solche Vereinigung zweier Phenylreste hervorzurufen — der sich in diesem Falle noch ein Molekül Diazobenzol anlagert — scheint mir noch nicht bekannt und im Zusammenhange mit der oben genannten Arbeit erwähnenswerth.

Das Eintreten dieser eigenthümlichen Reaction dürfte sich übrigens allein auf das Anilin beschränken; wenigstens konnte sie bei anderen analogen Aminen nicht beobachtet werden, denn *p*- und *o*-Toluidin sowohl wie Sulfanilsäure gaben bei der gleichen Behandlung nur die entsprechenden Sulfide, aus α -Naphthylamin aber entstand

¹⁾ Diese Berichte 34, 3802 [1901].

²⁾ Vergl. Kessel, diese Berichte 10, 1677, 2000 [1877]; 11, 1581 [1878]; Jochum, Chem. Centralbl. 1885, 642; Jahresber. f. Chemie 1885, 393, Vortmann, Monatsh. f. Chemie 1888, 165.

³⁾ Diese Berichte 9, 132 [1876]. ⁴⁾ Diese Berichte 21, 912 [1888].

⁵⁾ Diese Berichte 26, 477 [1893].

— ebenso wie durch gelbes Blutlaugensalz nach Locher's Beobachtung — α -Azonaphthalin.

Versuche.

Wenn man 1 Mol.-Gew. Anilin in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und die kalte neutrale Lösung mit der farblosen Lösung von 1 Mol.-Gew. Kupfersulfat in 6 Mol.-Gew. Natriumthiosulfat vermischt, beginnt alsbald unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Abscheidung eines dicken, braunen Oeles, welches sich durch Aufnehmen in Petroläther von den daneben gebildeten Harzen trennen und durch Waschen mit Säure und Alkali von kleinen Mengen basischer und phenolischer Nebenproducte befreien lässt. Behandelt man dann nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand mit Wasserdampf¹⁾, so geht Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, in gelben Oeltropfen über, die durch den Siedepunkt, die Oxydation durch Salpetersäure zu Sulfobenzid, $(C_6H_5)_2SO_2$, und die sonstigen Eigenschaften leicht identificirt werden konnten, und zurück bleibt ein fester Rückstand, der nach ein- bis zwei-maligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich rein in Form kleiner, gelblicher Krystallwäzchen darstellt. Derselbe schmilzt bei 149.5° , zeigte die kirschrothe Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure und auch die Zusammensetzung des Benzolazobiphenyls.

0.1838 g Sbst.: 0.5623 g CO_2 , 0.01915 g H_2O . — 0.1654 g Sbst.: 15.99 ccm N (15°, 767 mm).

$C_{18}H_{14}N_2$. Ber. C 83.72, H 5.43, N 10.85.

Gef. » 83.43, » 5.53, » 11.36.

Wird die Verbindung mit Salzsäure und Zinkstaub gekocht, so geht sie langsam in Lösung, und die anfangs gelbe Flüssigkeit wird nach einiger Zeit farblos. Uebersättigt man dann mit Alkali und destillirt, so geht bald eine zu kleinen, schimmernden Blättchen erstarrende Base vom Schmelzpunkte 51° des Xenylamins, $C_6H_5.C_6H_4.NH_2$, über, und das wässrige Destillat giebt die Chlorkalkreaction des Anilins.

Berlin, im November 1901.

¹⁾ Da das Sulfid mit ungespanntem Wasserdampfe nur sehr schwer überdestillirt, so bediente ich mich zu dieser Trennung mit Vortheil der von B. Jaffé (diese Berichte 26, 123 [1893]) angegebenen Methode zur Destillation mit überhitztem Dampfe.