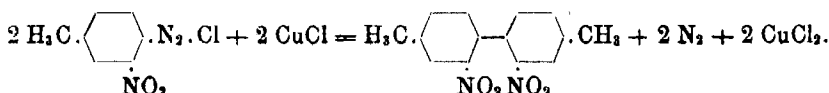


139. Otto Gerngroß, Curt Schachnow und Richard Jonas: Über den Reaktionsverlauf bei der Gattermannschen Diphenyl-Synthese und der ihr entsprechenden Paraverkettung des Benzolringes¹⁾.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 18. März 1924; vorgetragen von Hrn. O. Gerngroß in der Sitzung vom 17. März 1924.)

Man hatte bisher darauf verzichtet, die reichliche Bildung — nach Gattermann²⁾ 22% der Theorie — von Diphenyl bei der Zersetzung von Diazoniumsalzen mit Kupferpulver bei Gegenwart von Alkohol zu erklären, und man begnügte sich, den Vorgang rein empirisch nach der Gleichung: $2 \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X} + 2 \text{R} = 2 \text{RX} + \text{Ar} \cdot \text{Ar} + 2 \text{N}_2$ zu formulieren³⁾. Ein großes Beobachtungsmaterial über die Bildung von Diphenyl-Derivaten lieferte die Zersetzung von substituierten Diazoverbindungen mit Kupfer und Cuprosalzen durch St. v. Niementowski⁴⁾, F. Ullmann⁵⁾, D. Vorländer und F. Meyer⁶⁾. Hier verläuft der Vorgang nach dem Schema z. B.:



Es wird also der Stickstoff und der Säure-Rest aus 2 Mol. Diazoniumsalz abgespalten, und der Ort der Diazogruppe wird zur Haftstelle der beiden Kerne. Nur so kann die Bildung stets symmetrisch substituierter Derivate erklärt werden. Man nahm wohl ziemlich allgemein eine analoge Reaktion bei der Diphenyl-Bildung an⁷⁾. Es ist aber ohne weiteres ersichtlich, daß das bedeutende Auftreten von Terphenyl und höherer Glieder der linearen Verkettung des Benzolringes bei der in der voranstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen, der Gattermannschen Diphenyl-Synthese ähnelnden Methode nicht in dieses Schema zu zwingen ist.

Es wurde nun zunächst einmal festgestellt, daß tatsächlich auch bei strenger Einhaltung der von Gattermann gewählten Anordnung neben Diphenyl Terphenyl entstand, was offenbar allen Experimentatoren, die auf diesem Wege präparativ Diphenyl bereiteten, entgangen war. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, die man im Übungslaboratorium oft beobachten kann, daß die Ausbeute an Diphenyl beim Arbeiten nach Gattermann auf einen sehr geringen Betrag sinkt, wenn die Diazotierung und damit auch die Zersetzung des Diazoniumsalzes in zu großer Verdünnung, also bei zu niedriger Alkohol-Konzentration, durchgeführt wird. Offenbar reicht diese dann nicht mehr aus, um das intermediär gebildete Benzol⁸⁾ zu lösen und entsprechend der in der voranstehenden Arbeit auf-

¹⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

²⁾ L. Gattermann und Ehrhardt, B. 23, 1226 [1890].

³⁾ vergl. z. B. Hantzsch-Reddelien, Die Diazoverbindungen, Berlin 1921, S. 84.

⁴⁾ St. v. Niementowski, B. 34, 3325 [1901].

⁵⁾ F. Ullmann und R. Forgan, B. 34, 3801 [1901]; F. Ullmann und L. Frenzel, B. 38, 725 [1905].

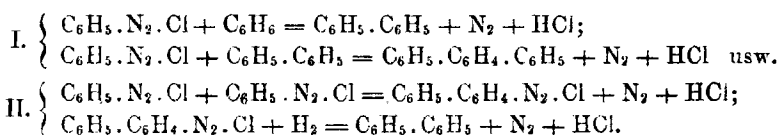
⁶⁾ D. Vorländer und F. Meyer, A. 320, 122 [1902].

⁷⁾ vergl. besonders v. Niementowski, l. c., S. 3324.

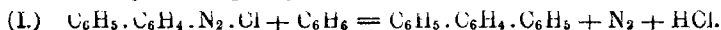
⁸⁾ Die nachweislich massenhafte Entwicklung von Acetaldehyd spricht deutlich für den bekannten Reduktionsvorgang an der Diazoverbindung.

gestellten Hypothese mit noch unzersetztem Diazoniumsalz in Reaktion zu bringen. Als wir, diesem Gedanken folgend, den Gattermannschen Versuch unter Verwendung konz. wäßriger Diazoniumsalz-Lösung und reichlicherem Zusatz von Alkohol wiederholten, ergaben sich neben Diphenyl wesentliche Mengen Terphenyl, Quaterphenyl und auch Quinquiphenyl, die auf diese sehr einfache Weise aus Anilin, Schwefelsäure, Alkohol und Kupferpulver, also aus Reagenzien, die wohl jedes wissenschaftliche Laboratorium besitzt, zugänglich geworden sind. Anzeichen für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe als Quinquiphenyl sind bei dieser Methode nicht aufgetreten.

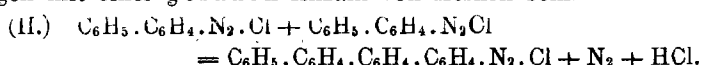
Es war weiter zu entscheiden, ob bei der Paraverkettung das Diazoniumsalz wirklich in stände ist, unmittelbar mit dem Kohlenwasserstoff zu reagieren (Schema I), so daß aus Benzoldiazoniumsalz und Benzol das Diphenyl, aus Benzoldiazoniumsalz mit Diphenyl das Terphenyl, mit Terphenyl das Quaterphenyl usw. entstehen, oder ob zunächst eine Verkettung zweier Moleküle der Diazoverbindungen in Parastellung zu dem Diazorest stattfindet (Schema II):



Nach Schema II wäre die typische Bildung von *p*-Kohlenwasserstoffen unter Annahme der von I. C. Cain⁹⁾ vorgeschlagenen, neuerdings von H. Schmidt¹⁰⁾ zur Erklärung der Entstehung von Phenyl-phenylen-arsinsäure aufgegriffenen *p*-chinoiden Formulierung der Diazoniumsalze besonders leicht verständlich. Ein Versuch, durch Zusatz von Benzol zu dem Reaktionsgemisch die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen zu steigern und auf diese Weise die Frage zugunsten des Schemas I zu lösen, ergab kein genügend klares Ergebnis. Wohl war die Menge an Rohkohlenwasserstoffen größer als ohne Benzol-Zusatz, aber Harzbildung erschwerte die Reinigung. Eine vollkommen sichere Entscheidung, und zwar im Sinne der direkten Verknüpfung der Diazoverbindung mit den Kohlenwasserstoffen (Schema I) ließ sich jedoch folgendermaßen erbringen: Wir zersetzten Diphenyldiazoniumsulfat bei Gegenwart von Benzol im Eisessig-Eisameisensäure-Gemisch. Vereinigte sich das Diazoniumsulfat unmittelbar mit Benzol, so war die Bildung von Diphenylbenzol als erstes Produkt zu erwarten:



Trat das Diazoniumsalz nur mit weiterem Diazoniumsalz in Verbindung, so müßten die Produkte der Reaktion ausschließlich Quaterphenyl und seine Homologen mit einer geraden Anzahl von Kernen sein.



Tatsächlich ergab das Auftreten von Terphenyl den klaren Beweis für die unmittelbare Kohlenwasserstoff-Verkettung. Da die gleichzeitige Bildung von Quaterphenyl nur in sehr untergeordnetem Maße beobachtet

⁹⁾ I. C. Cain, Soc. 23, 158 [1907]; C. 1907, II 588.

¹⁰⁾ H. Schmidt, A. 421, 168 [1920]; C. 1921, I 134; vergl. auch T. v. Hove, C. 1923, I 311.

werden konnte, scheint der Schluß erlaubt, daß die Reaktion nach Schema II gar nicht erfolgt, und daß auch das Zustandekommen der Vier-Benzolringkette durch Einwirkung des Diazoniumsalzes auf reduktiv gebildetes Diphenyl zu erklären ist.

Beschreibung der Versuche.

Bildung von Diphenyl, Terphenyl, Quaterphenyl und Quinquiphenyl aus Diazoniumsulfat und Alkohol bei Gegenwart von Kupferpulver.

Die Wasserdampf-Destillationsrückstände aus einer soeben im Laboratorium übungshalber durchgeführten Diphenyl-Herstellung nach Gattermann wurden mit Soda neutralisiert und ausgeäthert; der Äther, mit 2-proz. Natronlauge, 10-proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und abgedampft, ergab einen braunen kristallisierten Rückstand, aus dem durch Aufnehmen mit Essigester, Fällen mit Alkohol und Sublimation Terphenyl isoliert wurde.

Viel empfehlenswerter ist das folgende einfache Verfahren, bei dem gleichzeitig die höheren Glieder der Paraverkettung, allerdings offenbar bloß bis zum Quinquiphenyl, erhalten werden: 31 g Anilin werden in 40 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser mit einer 50-proz. wäßrigen Lösung von 23 g Natriumnitrit sorgfältig diazotiert; die Lösung wird auf einmal mit 100 g 94-proz. Alkohol und alsdann ohne Kühlung allmählich innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit 50 g Kupferpulver unter lebhaftem Turbinieren versetzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Verlauf werden zu dem in beträchtlicher Stickstoff-Entwicklung befindlichen Gemenge noch 50 ccm 94-proz. Alkohols zugefügt. Die Temperatur steigt langsam bis auf 34° und sinkt nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn., während die Stickstoff-Entwicklung aufhört, rasch auf Zimmertemperatur zurück. Die starke Bildung höherer *p*-Benzol-Kohlenwasserstoffe äußert sich darin, daß das über Nacht stehen gebliebene Reaktionsgemisch die Wandungen des Glasstutzens mit silberglänzenden Flittern überzogen hat. Nachdem Diphenyl erschöpfend mit Wasserdampf übergetrieben ist (seine Menge beträgt 3.2 g), wird der Rückstand mit Soda fast vollkommen neutralisiert, mit Äther ausgezogen, der Äther mit Natronlauge, Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet, verdampft, der Extrakt zusammen mit dem abgesaugten, gut mit Wasser gewaschenen Kupferpulver und Kohlenwasserstoffen im Vakuum über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet und im Kempfschen Apparat bei etwa 13 mm Druck fraktioniert sublimiert. Bei 190 — 200° sublimieren 3.4 g mit Azobenzol verunreinigte Kohlenwasserstoffe. Sie werden mit 15 ccm absol. Alkohol ausgekocht, wobei im wesentlichen Diphenyl und Azobenzol in Lösung gehen. Das Ungelöste, 1.8 g, hat den Schmp. 202° , ist also fast reines Terphenyl. Bei 250 — 270° entsteht ein Sublimat von 1.9 g, welches nach dem Auskochen mit 8 ccm absol. Alkohol 1.4 g wiegt und, bei 290° schmelzend, aus Quaterphenyl und wenig Terphenyl besteht. Es wird mit der 20-fachen Menge Benzol von letzterem befreit, wobei 1 g reines Quaterphenyl übrig bleibt. Aus den oben beschriebenen alkohol. Rückständen kann noch 1 g reines Diphenyl, von dem also im ganzen 4.2 g anfallen, gewonnen werden. Bei 380 — 400° gehen schwach gelb gefärbte, schöne Krystallplatten über, 0.2 g, fast reines Quinquiphenyl vom Schmp. 370° . Sie wiegen, mit der 100-fachen Menge Xylol zur Entfernung von beigemengtem Quaterphenyl ausgekocht und mit Alkohol und Äther gewaschen, 0.11 g und zeigen den Schmp. 385° . Nach einmaligem Umkrystallisieren mit Tierkohle aus der 150-fachen Menge Chinolin erreichen sie den konstanten Schmp. 388.5°

Bildung von Terphenyl aus *p*-Diphenyl-diazoniumsulfat und Benzol.

22 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) aus Eisessig umkrystallisiertes *p*-Amino-diphenyl-Sulfat¹¹⁾ werden in 100 g Eisessig und 10 g konz. Schwefelsäure heiß gelöst und durch rasches Abkühlen unter Rühren fein verteilt ausgefällt, mit 12 g Amylnitrit diazotiert, wobei erst nach 2 Stdn. alles Sulfat als Diazoniumsalz in Lösung gegangen ist. Alsdann werden 30 ccm thiophen-freies Benzol mit 10 g Eis-Ameisensäure hinzugefügt und unter sorgfältiger Kühlung mit Eis die unter stürmischer Gasentwicklung verlaufende Zersetzung mit Kupferpulver ausgeführt. Nun wird durch Wasserdampf-Destillation das entstandene Diphenyl (4 g trocknes Rohprodukt) abgetrieben. Der Rückstand der Dampfdestillation wird bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert, das Kupferpulver samt dem sich bildenden Niederschlag abgesaugt, sorgfältig bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen. Die getrocknete, in der Wärme plastische Masse wird 1 Tag im »Soxhlet« mit Benzol extrahiert, wobei sie pulverig wird, so daß nun die Sublimation im Vakuum bei 14 mm im Kempfschen Apparat vorgenommen werden kann. Zwischen 160–180° gehen 0,05 g praktisch reines Terphenyl vom Schmp. 268° über, bis 350° noch 0,1 g eines Sublimats, aus dem durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum¹²⁾ noch 0,05 g Terphenyl und bloß 0,02 g Quaterphenyl isoliert werden. Der Benzol-Extrakt ergibt nach dem Eindunsten, Aufnahme in Essigester und Fällen mit absol. Alkohol 0,5 g eines Niederschlages, aus dem weiter 0,1 g Terphenyl durch Vakuum-Sublimation gewonnen werden. Endlich liefert noch die Essigester-Alkohol-Mutterlauge nach Klärung mit Tierkohle bei der Destillation nochmals 0,1 g Terphenyl. Somit sind als Hauptprodukt der Reaktion 4 g Rohdiphenyl, ferner 0,3 g reines Terphenyl und 0,02 g Quaterphenyl isoliert worden.

¹¹⁾ W. Schlenk, A. 368, 303 [1909].

¹²⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

140. R. O. Herzog und G. Lundberg: Bemerkung zu unserer Mitteilung: »Über Veresterung und Mercerisation der Cellulose«¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Faserstoff-Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 20. Februar 1924.)

Abschnitt 1 der angeführten Mitteilung könnte in dem Sinne mißverstanden werden, als gelänge es nicht, Cellulose unter Erhaltung der Faserstruktur zu acetylieren usw. Dies ist möglich²⁾; z. B. erhält man bei Acetylierung nach Vorschrift des D. R. P. 184 201 Acetyl-cellulose, deren Röntgen-Aufnahme ein — wenig zu Streifen degeneriertes — Punktdiagramm liefert. In unserer Veröffentlichung sollte nur erwähnt werden, daß wir Monoacetate, -benzoate usw. nicht erhalten konnten, weil die weitergehende Veresterung in der Reaktionsschicht schneller vor sich geht, als die Umsetzung zum Monoester in die Tiefe der Faser fortschreitet.

¹⁾ B. 57, 329 [1924].

²⁾ siehe l. c. Anm. 7.