

auch nach anderen Methoden, in möglichst grosser Menge beschäftigt, in der Aussicht dieselben Derivate zu erhalten.

Nach den bis jetzt von uns gemachten Erfahrungen giebt die Glutarsäure kein entsprechendes Keton C_4H_6O . Vielleicht wird die Reaction besser mit den Dimethyl- und Aethylglutarsäuren verlaufen und auf diese Weise kann man vielleicht zwei neue Isomere des Hexanaphtens erhalten. Es liegt aber vorläufig nicht in unserer Absicht, uns so tief in die Untersuchung dieser Art der Isomerie einzulassen, die synthetische Darstellung der Homologen des Hexanaphtens wird aber jedenfalls in Arbeit genommen werden.

M o s k a u. Chem. Universitätslaboratorium, 1/12. Mai 1895.

249. A. Michaelis und W. Kärsten: Ueber Sulfo-phosphazoverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine ist zuerst von Schiff¹⁾, dann von Chevrier²⁾ untersucht, das so entstehende Anilid der Sulfophosphorsäure, $PS(NHC_6H_5)_3$, aber erst später von A. Knop³⁾ im reinen Zustand erhalten worden. Rudert⁴⁾ stellte die entsprechenden Verbindungen des *o*- und *p*-Toluidins dar.

Nachdem nun durch die Untersuchungen von Michaelis und Schulze⁵⁾ gezeigt war, dass durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit den salzsauren Salzen der aromatischen Amine Verbindungen entstehen, in denen entweder ein oder zwei Chloratome des Phosphoroxychlorids durch den einwerthigen Anilinrest NHC_6H_5 ersetzt sind (*n*-Oxychlorphosphine) lag es nahe, auch die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids auf die genannten Salze festzustellen.

Bei Ausführung dieser Untersuchung ergab sich, dass die Wirkung des Phosphorsulfochlorides eine ganz andere ist, als die des Oxychlorides und mehr mit der des Phosphortrichlorids übereinstimmt. Schwefelverbindungen, die denjenigen der *n*-Oxychlorphosphine entsprechen, liessen sich niemals erhalten, das Endproduct der Einwirkung war vielmehr stets eine Phosphazoverbindung, indem direct 2 Chloratome des Sulfochlorides durch den zweiwerthigen Rest $R.N$: ersetzt wurden, wenn R ein aromatisches Radical bedeutet. Ebenso wie nach den Untersuchungen von Michaelis und Schröter⁶⁾ durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 320.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

³⁾ Inanguraldissertation Giessen 1888.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 565.

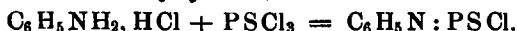
⁵⁾ Diese Berichte 26, 2937; 27, 2572.

⁶⁾ Diese Berichte 26, 490.

Einwirkung von Phosphortrichlorid¹⁾ auf salzsaures Anilin Phosphazobenzolchlorid entsteht:



bildet sich durch die Einwirkung des Phosphorsulfochlorids Sulfophosphazobenzolchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{P} \text{S} \text{Cl}$:



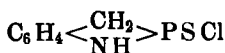
Die Wirkungsweisen beider Körper entsprechen sich auch darin, dass zur Beendigung derselben ziemlich lange Zeit (mehrtägiges Erhitzen) nöthig ist. Dieses Verhalten des Phosphorsulfochlorids ist ein ganz allgemeines: ebenso wie mit salzsaurem Anilin liess sich die Reaction mit den salzsauren Salzen des *p*-Chloranilins, des *o*- und *p*-Toluidins und des Pseudocumidins ausführen, sie erfolgt hier zum Theil sogar rascher und glatter wie beim Anilin. Bei letzterem wird als Zwischenproduct Sulfophosphazobenzolanilid $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{P} \text{S} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$ erhalten:



Diese Verbindung geht aber bei längerem Erhitzen völlig in das Chlorid über.

Die Sulfophosphazochloride sind sehr gut charakterisirte, schön krystallisirende Körper; manche derselben lassen sich in völlig klaren, grossen, messbaren (meist monoklinen) Krystallen erhalten. Sie sind im Gegensatz zum Phosphazobenzolchlorid gegen Wasser, wässrige Alkalien und Säuren sehr beständig und die meisten derselben unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Das Chloratom ist in allen Fällen durch Alkoholreste, Phenolreste und durch solche der aromatischen Amine, sowie des Piperidins ziemlich leicht ersetzbar. Namentlich die so erhaltenen Alkylester zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen und grosse Beständigkeit aus.

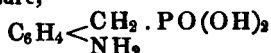
Eines der am leichtesten zu erhaltenden und am besten krystallisirenden Sulfophosphazochloride ist das des *o*-Toluidins. Wir vermutheten zuerst, dass in diesem ein durch den Rest $:\text{P} \text{S} \text{Cl}$ geschlossener Ring



vorliege; der Zerfall der Verbindung beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Toluidin, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphor-

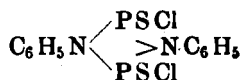
¹⁾ Bezüglich meiner in Heft 8 dieses Jahrgangs S. 1012 veröffentlichten Abhandlung über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin und aliphatische Amine möchte ich noch bemerken, dass Phosphortrichlorid mit Piperidin eine feste, basische Verbindung bildet, die wahrscheinlich das *n*-Phosphin $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}$ darstellt. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass es sich ebenso leicht wie ein aliphatisches (Kohlenstoff-) Phosphin z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$ mit Jodmethyl verbindet. Ich bitte ferner auf S. 1013 Zeile 16 v. u. zu verbessern C 16.00 und H 14.00 in S 16.00 und N 14.00. Michaelis.

säure macht dies jedoch nicht wahrscheinlich, da bei der ringförmigen Verbindung eine Loslösung des Phosphors vom Kohlenstoff nicht anzunehmen ist, so dass sich statt Toluidin und Phosphorsäure eine Amidobenzylphosphinsäure,



hätte bilden müssen. Auch entsteht bei Anwendung von *p*-Toluidin ein ebenso beständiges Sulfophosphazochlorid, dessen Schmp. (170°) allerdings auffallend tiefer liegt als der der *o*-Verbindung (260°).

Das Phosphorsulfochlorid verhält sich gegen aromatische Amine also ebenso wie das Phosphortrichlorid asymmetrisch: zwei Chloratome sind leichter ersetzbar als das dritte. Moleculargewichtsbestimmungen unter Anwendung von einwandfreien Lösungsmitteln liessen sich mit den Chloriden oder ihren Estern nicht ausführen, da dieselben in vielen Flüssigkeiten wie z. B. Eisessig bei mässigen Temperaturen sehr schwer löslich sind. Es kommen daher auch Formeln wie z. B.



in Betracht.

Sulfophosphazobenzolchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{PSCl}$.

30 g (1 Mol.) trocknes salzsaures Anilin wurden mit 80 g (2 Mol.) Phosphorsulfochlorid zuerst im Oelbad auf 130°, dann (nach 72 Stunden) im Sandbad 8 Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Der anfangs breiförmige Kolbeninhalt war nach 72 Stunden unter lebhafter Salzsäureentwicklung in eine hellgelbe klare Flüssigkeit übergegangen, die bei weiterem Kochen allmählich dunkler wurde. Nach acht-tägigem Kochen erstarrte diese beim Abkühlen krystallinisch. Der abgeschiedene feste Körper wurde nun von dem überschüssigen Phosphorsulfochlorid durch Absaugen befreit, mit Petroläther abgewaschen und aus heissem Benzol krystallisirt.

Die Analyse ergab, dass die Verbindung $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol enthielt, das beim Erhitzen auf etwa 110° entwich.

Analyse: Ber. für $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol . . Procente: 16.60.
Gef. Gewichtsverlust bei 110° » 16.67, 16.3.

Die Analyse der benzolhaltigen Substanz ergab ferner:

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.55, N 6.12.
Gef. » » 15.30, 15.50. » 5.80.

Die Analyse der benzolfreien, bei 110° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NPSCl}$.
Procente: S 16.89, P 16.36, C 37.99, H 2.64.
Gef. » » 16.60, » 16.50, » 37.67, » 2.85.

Das Sulphosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:PSCl$ bildet aus Benzol krystallisirt grosse, farblose, wohlausgebildete Krystalle des monoklinen Systems (beobachtete Flächen: Basis, Orthopinakoïd und Klinopinakoïd). Sie schmelzen benzolfrei bei 149° und destilliren unter einem Druck von 80 mm bei $280-290^\circ$ unter nur geringer Zersetzung. Das Chlorid ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Es wird von Wasser weder in der Kälte noch beim Kochen verändert und auch von wässrigen Alkalien und Säuren selbst beim Erhitzen nicht angegriffen. Erst wenn man es mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, wird es zerstört, indem es in salzsaures Anilin, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zerfällt:

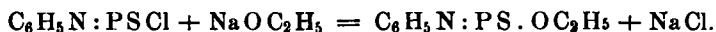


Nicht ganz so beständig ist das Chlorid, wenn es nicht oft genug umkrystallisirt und deshalb nicht ganz rein ist; es riecht dann an feuchter Luft deutlich nach Schwefelwasserstoff.

Das Sulphosphazobenzolchlorid ist leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Es löst sich auch in heissem Eisessig, jedoch unter geringer Zersetzung, indem deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar ist. Beim Erwärmen mit Phenol entweicht Salzsäure, indem wahrscheinlich der Phenolester entsteht.

Sulphosphazobenzoläthylester, $C_6H_5N:PS.OC_2H_5$.

Diese Verbindung entsteht leicht durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf das Chlorid:



Da das Chlorid in Alkohol schwer löslich ist, so wurde dies (1 Mol.) zur Darstellung des Esters in Benzol gelöst und eine Lösung von 1 Mol. Natrium in absolutem Alkohol hinzugefügt. Schon in der Kälte begann unter Abscheidung von Chlornatrium die Veresterung, die durch Erhitzen am Rückflusskühler zu Ende geführt wurde. Zur Entfernung des Chlornatriums wurde dann mit Wasser versetzt und die überstehende Benzollösung mit Aether aufgenommen. Durch diesen schied sich schon ein Theil des Esters ab, da derselbe in Aether schwer löslich ist. Nach Entfernung des Wassers wurde dieser abgeschiedene Ester abfiltrirt und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb eine weisse klebrige Masse, welche beim Behandeln mit Aether den Ester als weisses Pulver hinterliess, das aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: N 7.0.

Gef. » » 7.3.

Der Sulphosphazobenzoläthylester bildet farblose Krystalle, die bei 206° schmelzen und ist sehr beständig. Er ist schwer löslich in Aether, leichter in Benzol und in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Sulfophosphazobenzolanilid, $C_6H_5N:PS.NHC_6H_5$.

Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf salzsaures Anilin als Zwischenproduct. 1 Mol. salzsaures Anilin wird mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid auf 130—140° zwei bis drei Tage lang erhitzt, nach welcher Zeit der Kolbeninhalt unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure in eine gelbe Flüssigkeit übergegangen ist. Der beim Erkalten auskrystallisirte Körper wurde abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Er bildete dann weisse Kryställchen, die bei 202° schmolzen, jedoch nicht einheitlich waren, sondern noch 5.65 pCt. Chlor enthielten. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gelang es, den chlorhaltigen Körper zu entfernen und die Verbindung in einheitlicher Form zu erhalten. Die Analyse ergab auf die Formel $C_6H_5N:PS.NHC_6H_5$ stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. Procente: N 11.30, S 13.0, P 12.6, C 58.6, H 4.5.
 Gef. » » 11.13, » 13.2, » 12.5, » 58.3, » 4.6.

Das Sulfophosphazobenzolanilid bildet weisse feine Nadeln, die bei 226—227° schmelzen und von Wasser nur wenig verändert werden, sich jedoch bei längerem Kochen mit Natronlauge unter Abscheidung von Anilin zersetzen. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, im reinen Zustande schwer löslich in Alkohol.

Die Ausbeute an dem Anilid ist geringer als die des Chlorids; aus diesem lässt sich die Verbindung ebenfalls durch Einwirkung von Anilin erhalten, jedoch erfolgt die Umsetzung nicht ganz leicht.

Sulfophosphazo-*p*-chlorbenzolchlorid, $Cl.C_6H_4.N:PSCl$.

25 g salzsaures *p*-Chloranilin (1 Mol.) wurden mit 50 g Phosphorsulfochlorid (2 Mol.) am Rückflusskühler erhitzt. Nach 8—10stündigem Kochen war das feste salzsaure Salz verschwunden und eine hellgelbe, allmählich dunkler werdende Lösung entstanden, welche noch drei Tage lang weiter erhitzt wurde. Die Flüssigkeit erstarrte dann beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei, der abgesogen und mehrmals, bis zum constanten Schmelzpunkt, aus Benzol umkrystallisirt wurde. Es lag dann die reine Verbindung vor.

Analyse: Ber. Procente: N 6.25, S 14.30, Cl 31.70, P 13.83.
 Gef. » » 6.14, » 14.27, » 32.01, 32.12, » 14.00.

Das Sulfophosphazochlorbenzolchlorid bildet farblose compacte Krystalle des monoklinen Systems, die bei 188° schmelzen und in Benzol leicht, in Alkohol, Aether und Petroläther schwer löslich sind. In heissem Eisessig löst es sich unter geringer Zersetzung; gegen Wasser, Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Unter einem Druck von 16 mm ist es bei 230° fast unzersetzt flüchtig.

Sulfophosphazo-*p*-chlorbenzoläthylester,
Cl. C₆H₄. N:PSOC₂H₅.

Der Ester wird, wie oben angegeben, durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf die Benzollösung des Chlorides erhalten. Er ist anfangs eine röthlich gefärbte klebrige Substanz, wird aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in grossen Krystallen erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 5.99.
Gef. » » 5.70.

Der Ester bildet grosse wasserklare, besonders gut ausgebildete monokline Krystalle (beob. Formen: Basis, Klinopinakoïd, Orthodomen, Prisma und Pyramide), die bei 91° schmelzen und in kaltem Aether und heissem Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Sie sind gegen verdünnte heisse Natronlauge vollkommen beständig.

Sulfophosphazo-*o*-toluolchlorid, *o*-CH₃. C₆H₄. N:PSCl.

1 Mol. trocknes salzsaures *o*-Toluidin wurde mit 2 Mol. Phosphorsulfochlorid am Rückflusskühler auf dem Sandbade mässig erhitzt. Unter starker Salzsäureentwicklung verflüssigte sich allmählich der ganze Kolbeninhalt in einem Zeitraum von 36 Stunden. Die Flüssigkeit, welche noch 2—3 Tage in mässigem Sieden erhalten wurde, schied nach und nach compacte Krystalle aus, welche sich fest aneinander lagerten, und nach dem Erkalten erstarrte der ganze Kolbeninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesogen, im Mörser zerrieben und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der theoretischen.

Analyse: Ber. Procente: C 41.22, H 3.44, S 15.72.
Gef. » » 41.01, » 3.70, » 15.86.
Ber. Procente: Cl 17.44, P 15.23, N 6.88.
Gef. » • 17.80, 17.68, » 15.60, » 6.82.

Das Sulfophosphazo-*o*-toluolchlorid, CH₃. C₆H₄. N:PSCl krystallisirt aus einer conc. Benzollösung in glasklaren, wohl ausgebildeten Kryställchen des monoklinen Systems; aus einer verdünnten Benzollösung bei langsamer Verdunstung in feinen, glasklaren Nadelchen.

Das Sulfophosphazochlorid schmilzt bei 260° und ist fast unzer setzt im luftverdünnten Raum destillirbar; unter einem Druck von 28 mm siedet es bei 290°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Chlorid schwer löslich, so in Benzol, Alkohol, Petroläther und Aether, leicht in Xylol und Phosphorsulfochlorid. Es wird weder von Wasser noch von Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure, auch concentrirter, unter gewöhnlichen Bedingungen angegriffen. Bei achtstündigem Erhitzen von etwa 5 g des Chlorids mit 75 g conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° blieb dasselbe un-

verändert; erst bei weiterem achtstündigen Erhitzen auf 150° war es zerstört, indem es in Toluidin, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zerlegt war.

Sulfophosphazo-*o*-toluoläthylester,
 $o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSO C}_2\text{H}_5$.

Der Ester wird wie der des Sulfophosphazotoluolchlorids durch Einwirkung von alkoholischem Natriumäthylat auf eine Benzollösung des Chlorids dargestellt. Nach vollendeter Reaction versetzt man mit Wasser, schüttelt mit Benzol oder Aether (der hier keine Abscheidung bewirkt) aus und lässt die getrocknete Lösung verdunsten. Der Ester krystallisiert aladann in feinen, sternförmig gruppirtten, weissen Nadelchen aus.

Analyse: Ber. Procente: N 6.8.
 Gef. » » 6.5.

Der Ester schmilzt bei 176° und ist löslich in Aether und Alkohol, sehr leicht in Benzol, unlöslich in Wasser. Er ist, wie die übrigen Ester dieser Reihe, gegen wässriges Alkali sehr beständig.

Sulfophosphazo-*o*-toluolphenylester,
 $o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSO C}_6\text{H}_5$.

Zur Darstellung dieses Esters löst man 1 Mol. reines Phenol in trockenem Xylol, fügt 1 Mol. metallisches Natrium hinzu, erhitzt, bis die Bildung des Natriumphenolats vollendet ist, und versetzt dann mit einer Lösung von 1 Mol. des Chlorids in Xylol. Beim Erhitzen im Sandbad verschwindet das Natriumphenolat nach und nach und ein voluminöser Niederschlag von Chlornatrium tritt an dessen Stelle. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten des Xylols den Phenylester in noch unreinem, etwas klebrigem Zustande. Durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol kann er leicht vollkommen rein erhalten werden.

Analyse: Ber. Procente: N 5.3.
 Gef. » » 5.4.

Der Phenylester bildet farblose Krystalle, die bei 236° schmelzen und in Aether und Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich sind. Verdünnte Natronlauge, sowie verdünnte Säuren lassen den Ester selbst in der Siedehitze unverändert.

Sulfophosphazo-*o*-toluol-*p*-kresylester,
 $o\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{O C}_7\text{H}_7$.

Der Kresylester wird genau dem Phenylester entsprechend dargestellt und bildet ein weisses, bei 247° schmelzendes krystallinisches Pulver. Der Ester ist in Aether, Alkohol und in Benzol schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 5.09.
 Gef. » » 5.26.

Sulfophosphazo-*o*-toluolpiperidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PSNC}_3\text{H}_{10}$.

Piperidin wirkt auf das Sulfophosphazochlorid leicht ein. Zur Darstellung des Piperidids löst man 5 g (1 Mol.) des Chlorids in Benzol und fügt 4.2 g (2 Mol.) Piperidin hinzu, worauf sich sofort salzsaures Piperidin in reichlicher Menge ausscheidet. Zur Vollendung der Reaction wird kurze Zeit erhitzt, dann filtrirt, das abgeschiedene Salz mit Benzol ausgewaschen und das Filtrat verdunstet. Das Piperidid scheidet sich alsdann als weisses Pulver ab.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.
Gef. » » 11.30.

Die Verbindung schmilzt bei 236° und ist nur löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol und in Aether. Sie ist gegen verdünnte Säuren beständig, wird dagegen von Natronlauge zersetzt.

Sulfophosphazo-*o*-toluolanilid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$.

Die Einwirkung des Anilins auf das Sulfophosphazotoluolchlorid ist nicht so energisch, wie die des Piperidins. Man erhitzt zur Darstellung des Anilids 1 Molekül des Chlorids in Benzollösung mit 2 Molekülen Anilin längere Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und verdunstet die Lösung. Es hinterbleibt eine weisse, schmierige Masse, die zuerst mit kaltem Alkohol gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht wird. Das Anilid hinterbleibt als weisses Pulver, das bei 162° schmilzt und in Aether und Petroläther schwer, in Alkohol unlöslich ist.

Analyse: Ber. Procente: N 10.79.
Gef. » » 11.02.

Das Anilid wird durch längeres Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Anilin zersetzt.

Sulfophosphazo-*o*-toluol-*o*-toluid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

o-Toluidin wirkt auf eine Benzollösung des Sulfophosphazochlorides weder in der Kälte noch in der Wärme ein, sodass man hier zur Darstellung des Toluids 1 Mol. des Chlorids mit 2 Mol. *o*-Toluidin direct zusammenbringen und vorsichtig bis zur vollständigen Verflüssigung des Ganzen erhitzen muss. Nach dem Erkalten zerreibt man die entstandene feste glasige Masse in einer Reibschale und zieht so lange mit heissem Wasser aus, bis alles salzsaure Toluidin entfernt ist. Der noch klebrige Rückstand wird dann mit kaltem Alkohol behandelt, wobei das Toluid als weisses Pulver zurückbleibt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.02.
Gef. » » 10.05.

Es schmilzt bei 258° .

Sulfophosphazo-*p*-toluolchlorid, $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{P} \cdot \text{Cl}$.

Phosphorsulfochlorid wirkt auf salzsaures *p*-Toluidin (im Verhältniss von 2 : 1 Mol.) schon in der Kälte etwas ein, indem sich kleine Mengen von Salzsäure entwickeln. Nach etwa sechsständigem vorsichtigen Erhitzen hatte sich der Kolbeninhalt bereits vollständig verflüssigt und nach weiterem 2—3 tägigem Erhitzen war die Reaction beendet. Beim Abkühlen krystallisirt das Chlorid in monoklinen Prismen aus, die durch Absaugen, Abwaschen mit Petroläther und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 41.22, H 3.44, S 15.72, P 15.23.
 Gef. » » 40.94, » 3.64, » 15.54, » 14.96.
 Ber. Procente: Cl 17.44, N 6.38.
 Gef. » » 17.00, » 6.91.

Das Sulfophosphazo-*p*-toluolchlorid krystallisirt in kleinen flachen monoklinen Prismen, die bei 170° schmelzen und in Benzol und in Xylol leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. In heissem Eisessig ist es ebenfalls, jedoch unter geringer Zersetzung löslich. Gegen Wasser, Natronlauge und Salzsäure ist es ebenso beständig wie die *o*-Verbindung, so dass es also erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° vollkommen gespalten wird.

Das Chlorid lässt sich im Gegensatz zu der *o*-Verbindung auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destilliren.

Sulfophosphazo-*p*-toluoläthylester,
 $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Der Ester kann hier durch Vermischen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle des Chlorides und von Natriumalkoholat und gelindes Erwärmen erhalten werden. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Ester als schweres Oel aus, das mit Aether aufgenommen wird. Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung krystallisirt der Ester in weissen, federförmig angeordneten Krystallen.

Analyse: Ber. Procente: N 6.50.
 Gef. » » 6.67.

Der Ester schmilzt bei 176° .

Sulfophosphazo-*p*-toluol-*p*-toluid,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

p-Toluidin wirkt auf eine Benzollösung des Chlorides sofort ein. Man bringt daher 2 Mol. Toluidin mit der benzolischen Lösung von 1 Mol. des Chlorides zusammen, filtrirt vom ausgeschiedenen salzsauren Toluidin, zieht letzteres noch einige Male mit heissem Benzol aus und lässt das Filtrat langsam verdunsten. Das *p*-Toluid scheidet sich dann als gelbliches Pulver aus, das mit Aether gewaschen wird.

Analyse: Ber. Procente: N 10.22.
 Gef. » » 10.52.

Das *p*-Toluid schmilzt bei 182° und ist löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Natronlauge zersetzt es unter Bildung von *p*-Toluidin.

Sulfophosphazo-*p*-toluolpiperidid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{PS} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$.

Die Verbindung wird analog derjenigen in der *o*-Reihe erhalten und bildet ein weisses Pulver, das aus Benzol umkrystallisirt bei 275° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.11.
Gef. » » 10.83.

Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Aether und Alkohol.

Sulfophosphazopseudocumolchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{PSCl}$.

Auch das salzsaure Pseudocumidin reagirt mit Phosphorsulfoclorid genau entsprechend den salzsauren Salzen des Anilins und Toluidins. Erhitzt man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Phosphorsulfoclorid, so ist die Reaction nach 3 bis 4 Tagen beendet. Das gebildete Sulfophosphazochlorid scheidet sich während dieser Zeit theilweise schon in der Hitze als feste Krystallmasse aus, die aus sehr feinen Nadelchen besteht. Beim Erkalten erstarrt der ganze Kolbeninhalt vollständig. Man saugt wie oben angegeben ab, wäscht mit Petroläther aus und krystallisirt einige Mal aus Benzol um.

Analyse: Ber. Procente: Cl 15.33, S 13.82.
Gef. » » 15.05, 14.98, » 14.03, 1341.
Ber. Procente: N 6.04, P 13.39.
Gef. » » 5.86, » 13.60.

Das Sulfophosphazopseudocumolchlorid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{PSCl}$, bildet weisse Nadeln, die bei 257° schmelzen und in heissem Benzol leicht, in heissem Alkohol, Aether, Petroläther schwer löslich sind.

Gegen Alkalien und Säuren ist es sehr beständig. Das Chlorid ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar.

Sulfophosphazopseudocumoläthylester,

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} : \text{PSO C}_2\text{H}_5$.

Der Ester wird, wie oben angegeben, durch Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat auf eine Benzollösung des Chlorides erhalten und bildet aus heissem Alkohol umkrystallisirt feine Nadelchen, die bei 201° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 5.8.
Gef. » » 5.6.

Der Ester ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Benzol, schwer löslich in Aether oder Eisessig. Salzsäure, Natronlauge, Wasser verändern ihn nicht.

Rostock, 15. Mai 1895.