

Tabelle XXV. Etwa 13-procentige Zuckerlösung
ohne Antisepticum.

Je 20 ccm Saft; 15°. Datum: 4. April. Der Presssaft wurde vorher durch ein steriles Berkefeld-Kieselguhrfilter gesaugt und mehrmals evacuirt. Die Lactose war nicht ganz vollständig gelöst. Bei den Versuchen 153, 154, 156 und 157 fand innerhalb der 5. und 9. Stunde ziemlich gleichmässige Kohlensäureentwicklung statt.

No.	Zucker		Kohlendioxyd in g nach Stunden									
			3	5	6	7	8	9	24	48		
	Art	Zusatz in g								Kohlensäure- verdrängung		
				ohne	mit							
152	Arabinose	3.0	0.00	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.08	
153	Glucose	3.0	0.06	0.14	0.20	0.24	0.28	0.33	0.65	0.72	—	
154	Fructose	3.0	0.07	0.13	0.18	0.23	0.26	0.31	0.66	0.73	—	
155	Galactose	3.0	0.03	0.04	0.05	0.05	0.07	0.07	0.10	0.13	—	
156	Saccharose	2.8	0.08	0.16	0.21	0.26	0.31	0.36	0.66	0.72	0.77	
157	Maltose	3.0	0.09	0.17	0.22	0.27	0.31	0.36	0.66	0.72	—	
158	Lactose	3.0	0.00	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	—	
159	Raffinose	3.2	0.08	0.15	0.19	0.22	0.27	0.30	0.41	0.48	—	
160	Glycogen	2.8	0.01	0.03	0.05	0.06	0.07	0.08	0.19	0.23	0.32	

Tübingen und München, den 23. April 1898.

184. W. Autenrieth und O. Hildebrand:

Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung der Phenole.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des chem. Universitätslaboratoriums
zu Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 19. April.)

Wie der Eine von uns ¹⁾ vor Kurzem gezeigt hat, lassen sich einwerthige Phenole und deren Substitutionsproducte leicht »phosphoryliren«, wenn man ihre Lösung in 10-procentiger Natronlauge mit etwas mehr, als der berechneten Menge Phosphoroxchlorid schüttelt; hierbei werden immer zwei, meist gut krystallisirende Phosphorsäureabkömmlinge erhalten, nämlich der betreffende neutrale Phosphorsäurephenylester, $OP(OR)_3$, und die entsprechende diphenylirte Phosphorsäure, $OP(OR)_2OH$. Diese Methode der Phosphorylirung hat vor dem Verfahren, welches Scrugham ²⁾, G. Jacobsen ³⁾, Kreysler ⁴⁾ und Andere benutzt haben, den grossen Vorzug, dass sie in

¹⁾ Diese Berichte 30, 2369.

²⁾ Ann. d. Chem. 92, 316.

³⁾ Diese Berichte 8, 1519.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 1710.

der Kälte und noch bei sehr starker Verdünnung der Phenollösung verwendbar ist; die Phosphorylirung kann demnach auch bei solchen Phenolderivaten in Anwendung kommen, welche nicht mit so energisch wirkenden Agentien, wie Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid sind, viele Stunden erhitzt werden können, ohne dass sie weitergehende Zersetzung erleiden. — Es hat sich bei diesen Versuchen ergeben, dass das Princip der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode in alkalischer Lösung auch auf andere Säurechloride übertragbar ist.

Zu den Substanzen, mit welchen bisher nur wenige Versuche angestellt worden sind, gehört ohne Zweifel das Phosphorsulfochlorid, SPCl_3 . Obgleich dasselbe nach seiner Zusammensetzung als ein Analogon des Phosphoroxychlorids anzusehen ist, unterscheidet es sich doch in seinem chemischen Verhalten sehr wesentlich von diesem. Chemisch reines Phosphorsulfochlorid wird von kaltem Wasser nicht, von kochendem Wasser nur in Spuren zerlegt; ja es kann fast unzersetzt mit Wasserdämpfen überdestillirt werden; wässrige Alkalien wirken auf dasselbe in der Kälte so gut wie nicht ein; erst durch kochende Kali- und Natron-Lauge wird es langsam gelöst. Die Chloratome im Phosphorsulfochlorid sind demnach bei weitem nicht so beweglich und so leicht eines Austausches fähig wie die im Phosphoroxychlorid. Ueber Versuche mit Phosphorsulfochlorid finden sich in der Literatur nur wenige Angaben vor.

Schwarze ¹⁾ hat durch mehrstündiges Kochen von Phenol und Phosphorsulfochlorid unter Rückfluss das Triphenylsulfo phosphat, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, erhalten. Anschütz und Emery ²⁾ haben durch Erhitzen von Phenol und Phosphorsulfochlorid auf 170° die beiden Chloride $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ darzustellen versucht, aber dieselben hierbei nicht erhalten. »Unter diesen Versuchsbedingungen«, schreiben die beiden Autoren, »dürfte man nach Analogie der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol die Entstehung der Verbindungen $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ und $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ erwarten. Bei verschiedenen Versuchen konnten wir keine Spur der letzteren Verbindungen in der Reactionsmasse nachweisen, es entstand ausschliesslich der neutrale Ester der Thiophosphorsäure, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ «.

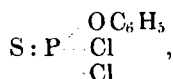
Weitere Versuche mit Phosphorsulfochlorid und Phenolen sind nicht ausgeführt worden. Es schien uns daher von Interesse zu sein, das Verhalten des Phosphorsulfochlorids gegen die alkalische Lösung der Phenole kennen zu lernen. Da das Phosphorsulfochlorid gegen fixe Alkalien in der Kälte so beständig ist, war von vornherein zu erwarten, dass es mit den Phenolen in alkalischer Lösung wohl

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 10, 233.

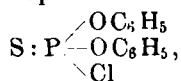
²⁾ Ann. d. Chem. 253, 117.

anders reagiren würde, als das Phosphoroxychlorid. Die von uns angeführten Versuche haben zu folgenden Ergebnissen geführt.

Die Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und den Phenolen in alkalischer Lösung verläuft ziemlich complicirt, sodass eine ganze Reihe von Versuchen nothwendig war, bis der Verlauf der Reaction richtig erkannt und folgendes Verfahren aufgefunden war, nach welchem man die einzelnen Producte der Reaction gut trennen und auch leicht rein abscheiden kann. — Schüttelt man eine Auflösung von Phenol in 10-procentiger Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid, im Verhältniss von 2—3 Molekülen des ersteren zu 1 Mol. des letzteren, längere Zeit tüchtig durch, ohne zu erwärmen, so verschwindet allmählich der Geruch nach Phosphorsulfochlorid, und am Boden der Flasche scheidet sich ein farbloses, dickes Oel ab. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus Monophenoxysulfophosphordichlorid,



und Diphenoxysulfophosphormonochlorid,

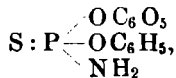


also aus denjenigen Stoffen, die man nach den Versuchen von Anschütz und Emery (l. c.) durch directes Erhitzen von Phenol und Phosphorsulfochlorid nicht erhalten kann. Durch Destillation unter vermindertem Druck lassen sich die beiden Chloride leicht von einander trennen. Das Dichlorid geht hierbei als eine farblose, constant siedende Flüssigkeit über, während das viel höher siedende Monochlorid im Destillationsrückstande bleibt, der beim Erkalten zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. — Die Ausbeute an den beiden Chloriden ist eine recht befriedigende; bei verschiedenen Versuchen, auch mit anderen Phenolen, verlief die Reaction nahezu quantitativ. Der neutrale Ester, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, entstand hierbei auch bei Gegenwart von sehr viel Phenol nicht. — Lässt man aber Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heisse Lösung der Carbonsäure in 10—20-procentiger Natronlauge so einwirken, dass man längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann entsteht fast ausschliesslich Triphenylsulfophosphat.

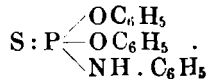
Als viertes Product der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung des Phenols entsteht die Diphenylsulfophosphorsäure, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{.OH}$, deren Natriumsalz sich in der wässrigen Flüssigkeit des Reactionsproductes vorfindet. Die freie Säure wurde als ein kaum gefärbtes Oel erhalten, das selbst in einer Kältemischung bis jetzt nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid und das Monophenoxylsulfophosphordichlorid zeichnen sich durch grosse Beständigkeit gegen Wasser, Säuren und wässrige Alkalien aus; sie können längere Zeit mit verdünnter Kali- oder Natron-Lauge, sowie mit Salzsäure gekocht werden, ohne dass Spaltung eintritt. In dieser Hinsicht gleichen dieselben mehr den Chloriden der Alkoholradicale, als den Säurechloriden. Durch alkoholische Kalilauge werden die Chloride verhältnissmässig leicht gespalten; aus dem Monochlorid entsteht die Diphenylsulfophosphorsäure, aus dem Dichlorid die Monophenylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)(OH)_2$.

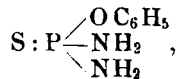
Die beiden Chloride reagiren ferner leicht mit Ammoniak, primären und secundären Aminen, wobei meistens sehr schön krystallisirende Stoffe erhalten werden. Mit Ammoniak entsteht aus dem Monochlorid das Diphenoxylsulfophosphoramid,



mit Anilin, bei Gegenwart von Natronlauge, das Diphenoxylsulfophosphoranilid,

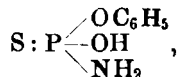


Eine interessante und sehr reactionsfähige Substanz ist das Monophenoxylsulfophosphordichlorid; mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte behandelt, erstarrt es alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus dem Monophenoxylsulfophosphordiamid,



besteht.

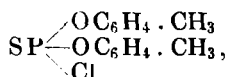
Erhitzt man aber das Dichlorid mit viel überschüssigem wässrigem Ammoniak, so geht Alles in Lösung, und nach dem Ansäuern kann man dann mit Aether die gebildete Monophenoxylsulfophosphaminsäure,



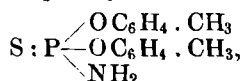
ausschütteln; dieselbe krystallisirt aus Aether-Benzollösung in feinen Nadeln. Durch längeres Kochen mit Wasser wird die Säure vollständig zersetzt und zwar in Schwefelwasserstoff, Phenol und saures phosphorsaures Natrium.

Um zu sehen, ob die Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und Phenolen in alkalischer Lösung einer allgemeinen Anwen-

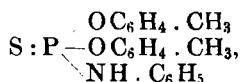
ung fähig ist, wurden noch *p*-Kresol, *p*-Chlorphenol, β - und α -Naphthol in den Kreis der Untersuchung gezogen. Hierbei wurde gefunden, dass das *p*-Kresol in alkalischer Lösung ebenfalls leicht reagirt; als Hauptproduct der Reaction entsteht jeweils das Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid,



gleichgültig, ob man die Reaction in der Kälte oder Wärme ausführt. Dieses Chlorid krystallisirt schön und ist, wie sein niedrigeres Homologe, gegen Wasser, verdünnte Alkalien und Säuren recht beständig. Mit starkem wässrigem Ammoniak wurde aus demselben das Di-*p*-kresoxylsulfophosphoramid,



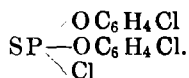
und mit Anilin das entsprechende Anilid,



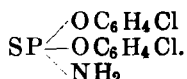
dargestellt.

Das Triderivat, $\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)_3$, konnte bis jetzt nicht erhalten werden. — In der wässrig-alkalischen Flüssigkeit des Reactionsproductes wurde die *p*-Kresylsulfophosphorsäure, $\text{SP}(\text{OC}_7\text{H}_7)(\text{OH})_2$, nachgewiesen.

Von den halogensubstituirten Phenolen wurde das *p*-Chlorphenol in alkalischer Lösung mit Phosphorsulfochlorid behandelt; dasselbe reagirt hierbei sehr leicht und zwar schon in der Kälte. Aus dem Reactionsproduct konnten zwei schön krystallisirende Stoffe gewonnen werden, nämlich der neutrale Ester, das Tri-*p*-Chlorphenylsulfophosphat, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$, und das Di-*p*-Chlorphenylsulfophosphorchlorid,



Aus dem letzteren erhält man schon in der Kälte das zugehörige Amid,



β -Naphthol tritt in alkalischer Lösung ebenfalls leicht in Reaction mit dem Phosphorsulfochlorid; unter beträchtlicher Erwärmung schied sich hierbei eine harzartige Masse aus, die weder beim Umkrystallisiren aus Alkohol, noch aus einem anderen Lösungsmittel einheitliche Krystalle lieferte. Uebergiesst man aber diese Masse mit starkem

Ammoniak und digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird sie alsbald fest und bröcklig und es lassen sich daraus durch fractionirte Krystallisation aus einer Mischung von Aceton und Alkohol das Di- β -naphtoxylsulfophosphoramid, $SP(O C_{10}H_7)_2 \cdot NH_2$, und das Mono- β -naphtoxylsulfophosphordiamid, $SP(OC_{10}H_7)(NH_2)_2$, abscheiden. Das ursprüngliche Reactionsproduct hat somit aus dem Di- β -naphtoxylsulfophosphorchlorid, $SP(OC_{10}H_7)_2Cl$, und dem Mono- β -naphtoxylsulfophosphordichlorid, $SP(OC_{10}H_7)Cl_2$, bestanden.

Die sämmtlichen untersuchten Phenole reagiren auch noch in starker Verdünnung (1 pCt.), wenn sie in alkalischer Lösung vorliegen, mit dem Phosphorsulfochlorid. Besonders bemerkenswerth ist hierbei, dass das Phosphorsulfochlorid weder in der Kälte, noch beim Erwärmen mit der wässrigen Lösung der Phenole in Reaction tritt; die verdünnte Natronlauge, im Ueberschuss zugegen, ist für das Gelingen der Reaction unbedingt erforderlich; sie dient ohne Zweifel dazu, die bei der Reaction frei werdende Salzsäure zu binden.

Das Ergebniss unserer Untersuchung können wir in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Phosphorsulfochlorid reagirt mit einwerthigen Phenolen und deren Substitutionsproducten, wenn sie in wässrig-alkalischer Lösung vorliegen, leicht und meist schon in der Kälte; es entstehen Substanzen von den allgemeinen Formeln $SP(OR)_3$, $SP(OR)_2Cl$, $SP(OR)Cl_2$, worin R einen aromatischen Rest bedeuten soll. Diese Stoffe sind in Alkali unlöslich und scheiden sich bei der Reaction sofort aus; ausserdem erhält man Säuren von der Zusammensetzung $SP(OR_2)OH$, die sich als Natriumsalze in der wässrigen Flüssigkeit vorfinden. Nicht in allen Fällen sind sämmtliche 4 Derivate erhalten worden.

2. Phosphorsulfochlorid ist als ein Reagens auf einwerthige Phenole und deren einfache Abkömmlinge anzusehen; mit Hülfe desselben kann man die anorganischen Radicale $(SP)''$, $(SPCl)''$ und $(SPCl_2)''$ in das Molekül der Phenole einführen.

3. Die disubstituirten Sulfophosphormonochloride, $SP(OR)_2Cl$, krystallisiren gut und sind gegen Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren sehr beständig; mit Ammoniak, primären und secundären Aminen, sowie mit Phenylhydrazin reagiren sie leicht, indem hierbei das Chlor gegen NH_2 , NHR , $N(R)_2$ bzw. $NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, ausgetauscht wird.

4. Die monosubstituirten Sulfophosphordichloride, $SP(OR)Cl_2$, reagiren ebenfalls leicht mit Ammoniak (kalt). Anilin und Phenylhydrazin unter Bildung der entsprechenden Diamide, Dianilide, Dihydrazide.

Mit heissem Ammoniak erhält man aus den Dichloriden Phosphoraminsäuren, $SP(OR)(NH_2).OH$, bzw. deren Ammoniumsalze.

Experimenteller Theil.

Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung des Phenols.

Triphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_5)_3$.

Will man ein Triphenylsulfophosphat erhalten, das frei von Diphenoxylsulfophosphorchlorid ist, so löst man krystallisirtes Phenol in 15—20-procentiger wässriger Natronlauge auf, fügt die berechnete Menge Phosphorsulfochlorid hinzu und erwärmt diese Mischung unter kräftigem Umschütteln etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade. Von Zeit zu Zeit ist die Reaction der Flüssigkeit zu bestimmen, welche während der ganzen Operation eine stark-alkalische sein muss. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich ein dickes Oel aus, welches in einer Kältemischung grösstentheils erstarrt. Dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt; durch wiederholtes Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle wird dann das Triphenylsulfophosphat leicht rein erhalten.

$C_{18}H_{15}PSO_3$. Ber. C 63.15, H 4.38, P 9.06, S 9.35.

Gef. » 63.49, » 4.82, » 9.32, » 9.32.

Das Triphenylsulfophosphat krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die bei 53° schmelzen; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton ziemlich leicht löslich. Von wässrigen Alkalien wird es selbst bei längerem Kochen kaum angegriffen, von heisser alkoholischer Kalilauge aber ziemlich leicht verseift. Nimmt man hierbei auf 1 Mol. Triphenylsulfophosphat genau 1 Mol. Aetznatron, so erhält man nach dem weiter unten angegebenen Verfahren mit fast theoretischer Ausbeute die Diphenylsulfophosphorsäure, $SP(OC_6H_5)_2.OH$.

Diphenoxylsulfophosphorchlorid, $S:P \begin{matrix} \nearrow OC_6H_5 \\ \searrow OC_6H_5 \\ \quad \quad Cl \end{matrix}$,

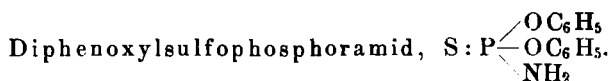
wird stets neben dem Phenoxyisulfophosphordichlorid, $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$, erhalten, wenn man in die gut gekühlte Lösung des Phenols in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge das Phosphorsulfochlorid in berechneter Menge auf einmal zugiebt und zwar im Verhältniss von 3 Mol. Phenol auf 2 Mol. Phosphorsulfochlorid. Das Gemisch muss tüchtig geschüttelt und gut gekühlt werden, sodass die Temperatur desselben nicht über 50° steigt. Die Reaction der Flüssigkeit muss stets alkalisch bleiben; falls dies nicht der Fall ist, so hat man noch Natronlauge zuzusetzen. Erst gegen das Ende der Reaction muss zur Beseitigung der letzten Spuren des Phosphorsulfo-

chlorids noch kurze Zeit auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt werden. Nach dem Erkalten wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium gut getrocknet; dann wird der Aether abdestillirt und der Rückstand unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen. Hierbei geht zuerst etwas Phosphorsulfochlorid über, das sich der Reaction entzogen hatte, dann unter einem Druck von 16 mm bei 132° innerer Temperatur und 153° Oelbadtemperatur, constant siedend, das Phenoxylsulfophosphordichlorid; dieses kann man bis auf den letzten Tropfen abdestilliren. Der Rückstand, der bei dieser Destillation bleibt, siedet erheblich höher als das »Dichlorid« und erstarrt beim Erkalten, besonders beim Umrühren vollständig zu einer weissen krystallinischen Masse, die im Wesentlichen aus Diphenoxylsulfophosphorchlorid besteht. Einmaliges Umkrystallisiren derselben aus Alkohol genügt meist, um dieses Chlorid rein zu erhalten. Die Ausbeute an den beiden Chloriden ist fast immer eine recht gute; in der Regel erhält man etwa $\frac{2}{3}$ »Dichlorid« und $\frac{1}{3}$ »Monochlorid«.

$C_{12}H_{10}PSO_2Cl$. Ber. C 50.61, H 3.51, S 11.24, P 10.89.

Gef. » 51.08, » 3.86, » 10.93, » 10.93.

Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid wird aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen erhalten, häufig in Zwillingskrystallen, die vergleichbar sind mit jenen des Gypses; es schmilzt bei 66–67°, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich. Gegen Wasser, concentrirte kalte Salzsäure, sowie gegen wässrige, selbst kochende Alkalien ist es sehr beständig. Das Chlorid kann mit Wasser längere Zeit auf 150° erhitzt werden, ohne dass Verseifung eintritt. Concentrirte Salzsäure wirkt bei tagelangem Stehen auf dasselbe nicht ein. Durch alkoholische Natronlauge wird es freilich verhältnissmässig leicht gespalten; nimmt man die richtigen Aequivalentverhältnisse, so erhält man hierbei leicht die Diphenoxylsulfophosphorsäure, $SP(O C_6 H_5)_2 O H$. Beim Behandeln mit starkem, wässrigem Ammoniak entsteht unter Austausch des Chlors gegen Amid das



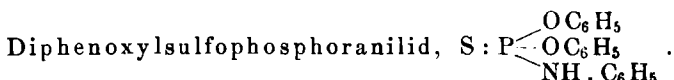
Man muss zu dem Zweck das Chlorid mit dem concentrirten Ammoniak längere Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmen und kann dann an dem Aggregatzustand des Productes bei bestimmter Temperatur leicht ersehen, ob die Umwandlung des Chlorides in das Amid beendigt ist. Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid schmilzt nämlich bei 66°, also unter heissem Wasser, das zugehörige Amid hingegen erst bei 115°. Wenn somit bei 80–85° in der ammoniakalischen Flüssigkeit keine Oeltropfen mehr zu sehen sind, wohl

aber eine weisse, bröcklige, feste Masse, so ist die Reaction beendigt und alles Chlorid ist in das zugehörige Amid übergeführt. Zur Reinigung des letzteren wird die abfiltrirte Masse mit Wasser gut ausgewaschen, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Diphenoxylsulfophosphoramid in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen.

$C_{12}H_{12}PSNO_2$. Ber. N 5.28, P 11.69, S 12.07.

Gef. » 5.11, » 11.00, » 11.98.

Das Amid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen Blättchen; von Alkohol, Aether und Chloroform wird es reichlich aufgenommen.



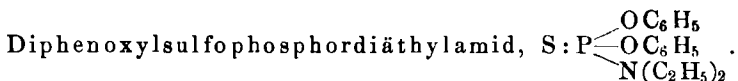
Das Diphenoxylsulfophosphorchlorid reagirt bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Natronlauge mit Anilin gerade so leicht wie das Benzoylchlorid; ein Beweis, dass das Princip der Schotten-Baumann'schen Reaction auch auf andere Chloride übertragen werden kann. In gleicher Weise hat schon früher W. Autenrieth aus den stereoisomeren Chloriden der beiden β -Chlorcrotonsäuren die entsprechenden Anilide erhalten.

Zur Darstellung des Anilids suspendirt man ziemlich viel Anilin in 10-procentiger Natronlauge, fügt das Diphenoxylsulfophosphorchlorid zu und digerirt unter häufigem Umschütteln einige Zeit auf dem Wasserbad. Wenn man in einer abfiltrirten Probe der wässrigen Flüssigkeit Chlor reichlich nachweisen kann, so ist die Reaction beendigt. Man zieht dann mit Aether aus, schüttelt zur Entfernung des stets beigemengten Anilins die Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure gut aus und lässt die erstere eindunsten. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des erhaltenen Aetherrückstandes aus Alkohol erhält man das Diphenoxylsulfophosphoranilid in feinen Prismen vom Schmp. 92°.

$C_{18}H_{16}NPSO_2$. Ber. C 63.34, H 4.69, N 4.10.

Gef. » 63.72, » 4.83, » 4.40.

Das Anilid ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether; gegen wässrige Alkalien und Mineralsäuren ist es recht beständig.

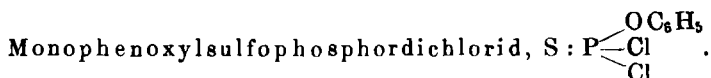


Auch secundäre Aminbasen reagiren mit dem »Monochlorid«, wie der Versuch mit Diäthylamin gezeigt hat, ziemlich leicht. — Bringt man die herechnete Menge Diäthylamin in die ätherische Lösung

des Chlorids, so scheidet sich sofort unter starker Erwärmung salzsaures Diäthylamin aus. Nach einigem Stehen filtrirt man den Niederschlag ab, verdunstet das Filtrat und krystallisirt den Aetherrückstand aus Alkohol um; hierbei wird das Diäthylamid in glänzenden Prismen erhalten.

$C_{16}H_{20}NPSO_3$. Ber. N 4.34. Gef. N 4.71.

Das Diphenoxylsulfophosphordiäthylamid schmilzt bei 58° , ist fast unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol, Aether und Chloroform; durch kochende concentrirte Kalilauge wird Diäthylamin abgespalten.

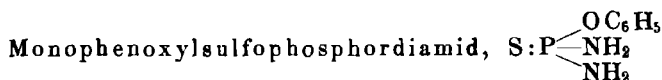


Dieses Dichlorid, welches nach dem oben beschriebenen Verfahren leicht rein erhalten wird, bildet eine farblose, wasserklare, das Licht brechende Flüssigkeit, die unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt. In Wasser sinkt es unter, ohne zersetzt zu werden; auch gegen wässrige Alkalien und Säuren ist es beständig, reagirt aber leicht mit Ammoniak, primären Basen, Phenylhydrazin und *o*-Diaminen.

Anschütz und Emery¹⁾ haben seiner Zeit das Dichlorid durch längeres Erhitzen von Phenylphosphorigsäurechlorid, $P(OC_6H_5)Cl_2$, mit Schwefel auf 190° dargestellt, aber dieselbe nicht weiter untersucht.

$C_6H_5POSCl_2$. Ber. P 13.65, S 14.10.

Gef. » 13.12, » 14.35.

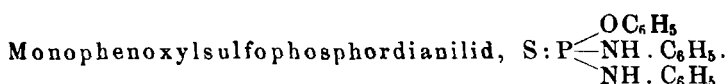


Concentrirtes wässriges Ammoniak, welches auf das »Monochlorid« nur langsam und erst in der Wärme einwirkt, verursacht schon in der Kälte die Umsetzung des Dichlorides zu Diamid; bei öfterem Umschütteln vollzieht sich die Reaction binnen kurzer Zeit, was man schon daran leicht erkennt, dass die Masse vollkommen fest wird; sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und hierbei in glänzenden Blättchen vom Schmp. 119° erhalten.

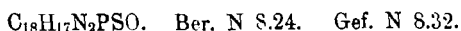
$C_6H_9N_2PSO$. Ber. 14.89. Gef. 14.71.

Das Monophenoxy-sulfophosphordiamid ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; von Alkohol, Aether und Chloroform wird es reichlich aufgenommen. Verschiedene Versuche, das Diamid nach Art der Chinoxalinsynthese zu condensiren, sind bis jetzt negativ verlaufen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 253, 116.

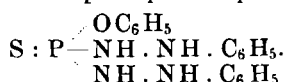


Auch mit Anilin reagirt das »Dichlorid« bei Gegenwart von Natronlauge leicht unter Bildung eines schön krystallisirenden Dianilids. Man schüttelt das Dichlorid mit etwas mehr, als der berechneten Menge Anilin und verdünnter Natronlauge tüchtig durch und erwärmt von Zeit zu Zeit auf dem Wasserbade; dann extrahirt man mit Aether, behandelt den Aetherrückstand, zur Entfernung des überschüssigen Anilins, mit verdünnter Salzsäure und reinigt den hierbei bleibenden festen Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Hierbei wird das Dianilid in glänzenden Krystallen vom Schmp. 126° erhalten.



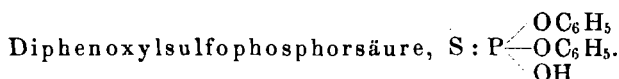
Das Dianilid wird von Alkohol und Aether leicht, nicht aber von Wasser gelöst.

Monophenoxyisulfophosphordiphenylhydrazid,



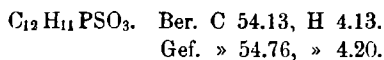
Die Reaction zwischen dem »Dichlorid« und Phenylhydrazin wurde in der Absicht ausgeführt, eine Verbindung mit einem phosphorhaltigen Ringe, nämlich $S : P \begin{cases} OC_6H_5 \\ NH \\ N \cdot C_6H_5 \end{cases}$, darzustellen. Der Ver-

such hat aber ergeben, dass nicht diese Substanz, sondern das Diphenylhydrazid entsteht; auch wenn man »Dichlorid« und Phenylhydrazin im Verhältnisse gleicher Moleküle auf einander einwirken lässt. Bringt man das Dichlorid in die ätherische Lösung des Phenylhydrazins und digerirt diese Mischung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so beginnt alsbald eine reichliche Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin; das ätherische Filtrat davon liefert beim Eindunsten einen krystallinischen Rückstand, den man am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man das Diphenylhydrazid in glänzenden feinen Nadeln, die bei 136° schmelzen, von Wasser nicht, wohl aber von Alkohol und Aether reichlich gelöst werden.



Bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung des Phenols erhält man, neben den bereits beschriebenen Substanzen, noch die Diphenoxyisulfophosphor-

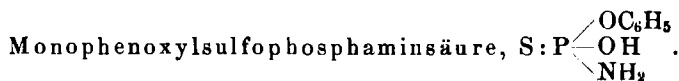
säure, deren Natriumsalz sich in der wässrigen Flüssigkeit vorfindet. Zur Darstellung der freien Säure wird die wässrig-alkalische Flüssigkeit, welche nach dem Ausäthern geblieben ist, mit Salzsäure angesäuert, dann mit Aether wiederholt ausgezogen; in dem Rückstande, der beim Verdunsten dieser Aetherlösung bleibt, findet sich die Diphenoxylsulfophosphorsäure vor, vermennt mit etwas Phenol, das sich der Reaction mit Phosphorsulfochlorid entzogen hat. Zur Entfernung des letzteren wird der Aetherrückstand mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die hierbei bleibende wässrige Flüssigkeit wird angesäuert und wiederum mit Aether ausgezogen. Dieser hinterlässt dann beim Eindunsten die Diphenoxylsulfophosphorsäure als ein gelblich gefärbtes Oel, das vollkommen frei von Phenol ist. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Productes beim Erwärmen auf höhere Temperatur kann dasselbe nicht durch Destillation im Vacuum gereinigt werden.



Auch aus dem Triphenylsulfophosphat und dem Diphenoxylsulfophosphorchlorid lässt sich die Diphenoxylsulfophosphorsäure auf einfache Weise und mit guter Ausbeute erhalten. Man erhitzt die betreffenden Stoffe mit 1 Aeq. alkoholischer Natronlauge etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, dampft die Lösung zur Trockne ein und trennt die Diphenoxylsulfophosphorsäure von anhaftendem Phenol nach den obigen Angaben.

Das Natriumsalz der Säure krystallisirt in glänzenden Blättchen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Die Diphenylsulfophosphorsäure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, aber schwer löslich in Wasser; beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit ziemlich viel concentrirter Salzsäure fällt die Säure in Form von Oeltropfen aus; sie verhält sich somit wie ihr Analogon, die Diphenylphosphorsäure, $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

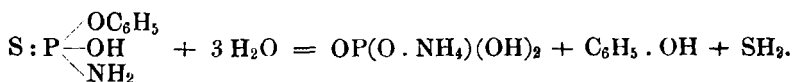


Lässt man das Monophenoxylsulfophosphordichlorid mit starkem, wässrigem Ammoniak längere Zeit kalt stehen, so entsteht das zugehörige Diamid. Erhitzt man aber das Dichlorid mit dem Ammoniak so lange auf dem Wasserbade, bis eine klare Lösung entsteht, die sich auch beim Erkalten nicht mehr trübt, so bildet sich das Ammoniumsalz der Phenoxylsulfophosphaminsäure. Zur Darstellung der freien Säure wird die ammoniakalische Lösung mit Aether überschichtet, unter gutem Kühlen verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaction zugefügt und mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt.

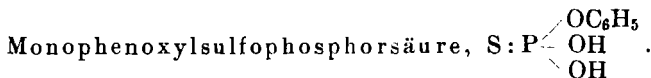
Der Rückstand, der beim Abdestilliren des Aethers bleibt, besteht dann aus einer weissen krystallinischen Masse, die sich beim Liegen an der Luft unter Zersetzung roth färbt und daher aus einer Mischung von Aether und Benzol sofort umkrystallisirt werden muss. Hierbei erhält man die Phenoxylsulfophosphaminsäure in feinen Nadeln, die bei 127—128° schmelzen.

$C_6H_5NPSO_3$. Ber. C 38.09, H 4.24, N 7.4.
Gef. » 38.22, » 4.54, » 7.47.

Die Phosphaminsäure wird von kaltem Wasser und von Alkohol ziemlich leicht aufgelöst; in Aether und Benzol ist sie nicht so leicht löslich. Bei längerem Kochen mit Wasser wird die Säure vollständig zersetzt. Um die Zersetzungsproducte genau kennen zu lernen, wurden 2 g Substanz mit Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht, bis mit »Bleipapier« kein Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar war. In der zurückgebliebenen Flüssigkeit wurden mit Millon's Reagens, Eisenchlorid und mit Bromwasser Carbonsäure, mit Ammoniummolybdat Phosphorsäure und durch Kochen mit Natronlauge reichlich Ammoniak nachgewiesen. Ein Theil der wässrigen Lösung lieferte beim Eindampfen Krystalle von saurem phosphorsaurem Ammonium. Diese Zersetzung der Säure durch Wasser wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

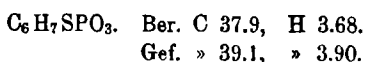


Bemerkenswerth ist, dass der Nachweis des Stickstoffs in der Phosphaminsäure durch Zusammenschmelzen mit metallischem Natrium meist versagt; dagegen gelingt es leicht, durch Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak frei zu machen.



Das Monophenoxylsulfophosphordichlorid ist, wie bereits erwähnt, gegen wässrige fixe Alkalien recht beständig; erhitzt man aber dasselbe mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge, im Verhältniss von 1 Mol. Dichlorid auf 4 Mol. Aetznatron, kurze Zeit auf dem Wasserbade, so tritt leicht Reaction ein unter reichlicher Abscheidung von Chlornatrium, und man kann aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen, Versetzen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die Säure leicht rein erhalten. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt die Monophenoxylsulfophosphorsäure als ein kaum gefärbter Syrup, der bis jetzt selbst in einer Kältemischung nicht zum Krystallisiren ge-

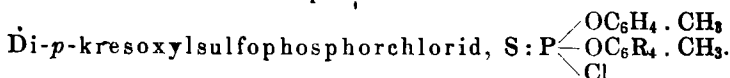
bracht werden konnte. Die Analyse lieferte Werthe, die für die Säure gut stimmen.



Die Beilstein'sche Halogenprobe verlief negativ; somit hat die Säure kein Chlorid mehr enthalten.

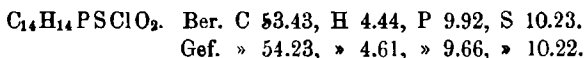
Der Syrup mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung von *p*-Kresol.

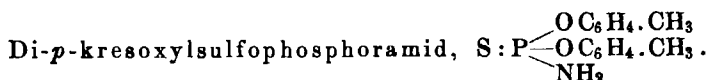


Phosphorsulfochlorid reagirt mit der wässrig-alkalischen Lösung des *p*-Kresols leicht; gleichgültig, ob man in der Kälte oder unter Erwärmen arbeitet, stets wird mit guter Ausbeute das Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{Cl}$, erhalten. Es ist uns bis jetzt nicht geglückt, den neutralen Ester der Sulfophosphorsäure sowie das Dichlorid darzustellen.

Das Reactionsproduct wurde in der üblichen Weise verarbeitet, nämlich mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand, ein dickes Oel, mit Natronlauge behandelt, um stets beigemengtes *p*-Kresol zu entfernen, dann die hierbei sich ausscheidende, weisse, feste Masse ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei wurden schön ausgebildete Krystalle erhalten, welche bei 53° schmolzen und die, wie die Analyse ergeben hat, aus reinem Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid bestanden. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation wurden noch mehr Krystalle vom Schmp. 53° gewonnen, ebenso aus den letzten Mutterlauge; somit ist bei dieser Reaction nur das Monochlorid entstanden.



Das Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid ist unlöslich in Wasser, wird aber leicht von Alkohol, Aether und Chloroform aufgelöst. Gegen chemische Agentien verhält es sich wie das niedrigere Homologe, das Diphenoxylsulfophosphorchlorid. Beim Behandeln mit concentrirtem wässrigem Ammoniak erhält man mit quantitativer Ausbeute das



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 131° schmelzen.

$C_{14}H_{16}NPSO_2$. Ber. C 57.33, H 5.45, N 4.42.
Gef. » 58.30, » 5.33, » 4.42.

Das Amid wird von kaltem Wasser nur wenig, von heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht gelöst und ist gegen wässrige Alkalien beständig.

Di-*p*-kresoxylsulfophosphoranilid, S: P $\begin{cases} \text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$,

entsteht beim Erwärmen von Di-*p*-kresoxylsulfophosphorchlorid mit verdünnter Natronlauge und überschüssigem Anilin unter tüchtigem Umschütteln; sobald die ursprünglich flüssige Masse fest wird, ist die Reaction beendigt. Die Reindarstellung geschieht in der für das Diphenoxylsulfophosphoranilid angegebenen Weise.

$C_{20}H_{20}PSNO_2$. Ber. C 65.04, H 5.42, N 3.79.
Gef. » 65.85, » 5.58, » 3.97.

Das Anilid wird aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 106° erhalten; in Wasser unlöslich, wird es von Alkohol, Aether und Chloroform gelöst.

Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung von *p*-Chlorphenol.

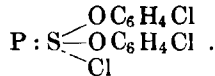
Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_4Cl)_3$ (1.4).

Von den halogensubstituirten Phenolen wurde das *p*-Chlorphenol zum Erproben der Phosphorsulfochloridreaction ausgewählt; auch dieses Phenol reagirt dabei sehr leicht. Aus dem Reactionproducte kann man den neutralen Ester, das Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat, $SP(OC_6H_4Cl)_3$ und das Di-*p*-chlorphenylsulfophosphorchlorid, $SP(OC_6H_4Cl)_2Cl$, verhältnissmässig leicht abscheiden. Man arbeitet am besten in der folgenden Weise. Man bringt die Lösung des *p*-Chlorphenols in 10-procentiger Natronlauge in eine Schüttelflasche und fügt in 2 bis 3 Portionen die berechnete Menge Phosphorsulfochlorid hinzu, indem man nach jedem Zusatz längere Zeit kräftig schüttelt. Unter beträchtlicher Erwärmung scheidet sich hierbei ein dickes Oel aus, das man der Flüssigkeit mit Aether entzieht. Der meist flüssige Aetherrückstand wird mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei das stets anhaftende Chlorphenol gelöst und eine weisse, krümelige Masse ausgeschieden wird; diese wird mit Wasser gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man eine reichliche Menge schön ausgebildeter, tafelförmiger Krystalle, die scharf bei 113—114° schmelzen und aus reinem Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat bestehen.

$C_{18}H_{12}PSCl_3O_3$. Ber. C 48.52, H 2.7.
Gef. » 49.26, » 3.12.

Das Tri-*p*-chlorphenylsulfophosphat ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Es ist gegen wässrige Alkalien beständig, wird aber von alkoholischer Kalilauge verseift.

Di-*p*-chlorphenoxyisulfophosphorchlorid,



Dampft man die Mutterlauge der ersten Krystallisation, aus Trichlorphenylsulfophosphat bestehend, auf ein kleineres Volum ein, so erhält man beim Erkalten Krystalle von keinem scharfen Schmelzpunkt.

Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation wird aber durch Wasser ein reichlicher weisser Niederschlag gefällt, der beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Krystalle von Di-*p*-chlorphenoxyisulfophosphorchlorid liefert, wie aus dem Ergebniss der Analyse dieser Krystalle zu ersehen ist.

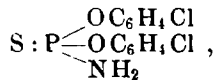
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{SPCl}_3$. Ber. C 40.85, H 2.38.

Gef. » 41.13, » 2.92.

Das Chlorid schmilzt bei 92° und ist in Alkohol, selbst verdünntem, erheblich leichter löslich, als der neutrale Ester; durch wiederholt ausgeführte, fractionirte Krystallisationen kann man daher die beiden Producte der Reaction von einander trennen. Gegen chemische Agentien verhält es sich wie die anderen beschriebenen Monochloride.

Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak entsteht aus demselben leicht schon in der Kälte bei längerem Stehenlassen das

Di-*p*-chlorphenoxyisulfophosphoramid,



eine Substanz, die aus mässig verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 96° schmilzt, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PSNCl}_2\text{O}_2$. Ber. C 43.14, H 3.00, N 4.19.

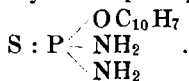
Gef. » 43.95, » 3.37, » 4.41.

Auch mit Anilin bei Gegenwart von Natronlauge reagirt das Di-*p*-chlorphenoxyisulfophosphorchlorid leicht unter Bildung eines Anilids.

Phosphorsulfochlorid auf die wässrig-alkalische Lösung von β -Naphthol.

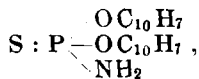
Die Phosphorsulfochloridreaction wurde weiterhin am β -Naphthol erprobt, welches in alkalischer Lösung leicht mit dem Phosphorsulfochlorid in Reaction tritt. Lässt man selbst in der Kälte einwirken, so erwärmt sich das Gemisch so stark, dass es gekühlt werden muss. Als Reactionsproduct resultirte eine halb feste, klebrige Masse, welche auch beim Schütteln mit Natronlauge nicht fest wurde. Auch beim Versuche, dieselbe aus Alkohol oder einem andern Lösungsmittel umzukrystallisiren, konnten keine einheitlichen krystallisirenden Stoffe erhalten werden. Dieses Verhalten liess vermuthen, dass in dem Reactionsproducte ein Gemenge von zwei oder mehreren Stoffen vorliegen musste. Da fractionirte Krystallisation nicht zum Ziele führte, so wurde versucht, Ammoniakabkömmlinge darzustellen und diese zu isoliren; dieselben mussten entstehen, falls in dem Reactionsproducte das Mono- bez. Di-Chlorid der β -Naphtoxylsulfophosphorsäure vorhanden war. Der Versuch hat in der That ergeben, dass in dem erst erhaltenen Reactionsproduct ein Gemenge dieser beiden Chloride vorgelegen hat; mit Ammoniak erhält man ein Gemenge von zwei sehr schön krystallisirenden Amidn, die sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkoholacetonmischung verhältnissmässig leicht trennen lassen. Digerirt man die ursprünglich klebrige Masse mit concentrirtem Ammoniak kurze Zeit auf dem Wasserbade, so wird sie alsbald fest und bröcklig. Wird diese feste Substanz gut ausgewaschen und in einer heissen Mischung aus Aceton und Weingeist gelöst, so krystallisiren beim Erkalten silberglänzende Blättchen vom Schmp. 176^o aus. Diese bestanden, wie eine Stickstoffbestimmung ergeben hat, aus dem

Mono- β -naphtoxylsulfophosphordiamid,



$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{PSN}_2\text{O}$. Ber. N 11.72. Gef. N 11.60.

Aus dem Filtrat von dem erhaltenen Diamid wurde durch Wasser ein reichlicher weisser Niederschlag gefällt, der beim wiederholten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 215^o lieferte. Die Analyse dieser Substanz lässt erkennen, dass sie aus reinem Di- β -naphtoxylsulfophosphoramid,



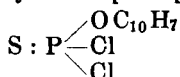
bestanden hat.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{PSNO}_2$. Ber. N 3.83. Gef. N 3.87.

Aus diesem Versuch geht hervor, dass beim β -Naphtoxylsulfophosphoryliren des β -Naphthols in der Kälte ein Gemenge von dem entsprechen-

den Dichlorid und Monochlorid entsteht und zwar in vorwiegender Menge das

Mono- β -naphtoxylsulfophosphordichlorid,



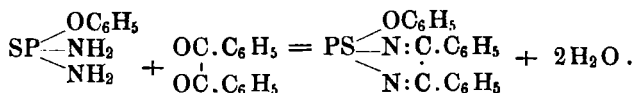
Auch das α -Naphтол reagirt in wässrig-alkalischer Lösung leicht mit Phosphorsulfochlorid; das Reactionsproduct wurde zunächst nicht weiter untersucht.

185. W. Autenrieth und O. Hildebrand: Ueber die
Synthese eines Phosphazins.

(Mittheilung aus der med. Abtheilung des Univ.-Laborat. zu Freiburg i./B.)

[Eingegangen am 19. April.]

Das Monophenoxyulsulfophosphordichlorid¹⁾, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, welches bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung des Phenols in der Kälte mit guter Ausbeute entsteht, ist eine äusserst reaktionsfähige Substanz. Die beiden Chloratome desselben können leicht gegen zwei Amid-, Anilid- und Phenylhydrazin-Reste ausgetauscht werden, wobei schön krystallisirende, recht beständige Stoffe resultiren. Bei diesen Untersuchungen schienen uns besonders solche Reactionen von Interesse zu sein, durch welche unter Ringschluss Substanzen entstehen konnten, die Phosphor im Ringe enthalten würden. Um eine derartige Reaction zu verwirklichen, haben wir zuerst das aus dem »Dichlorid« leicht erhaltliche Monophenoxyulsulfophosphordiamid mit Benzil erhitzt, um nach Art der Hinsberg'schen Chinoxalinsynthese die folgende Condensation herbeizuführen:



Der Versuch hat aber gezeigt, dass beide Stoffe beim Erhitzen unter Aufschäumen wohl mit einander reagiren, aber nicht in dem angedeuteten Sinne; wenigstens ist es uns nicht geglückt, aus dem Reactionsproducte die gewünschte Substanz abzuschneiden.

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.