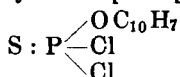


den Dichlorid und Monochlorid entsteht und zwar in vorwiegender Menge das

Mono- $\beta$ -naphtoxylsulfophosphordichlorid,



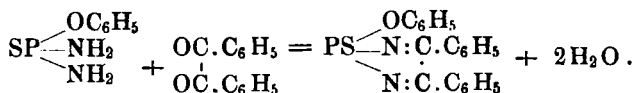
Auch das  $\alpha$ -Naphthol reagirt in wässrig-alkalischer Lösung leicht mit Phosphorsulfochlorid; das Reactionsproduct wurde zunächst nicht weiter untersucht.

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.]

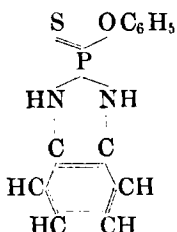
Das Monophenoxyulsulfophosphordichlorid<sup>1)</sup>,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , welches bei der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die alkalische Lösung des Phenols in der Kälte mit guter Ausbeute entsteht, ist eine äusserst reaktionsfähige Substanz. Die beiden Chloratome 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.

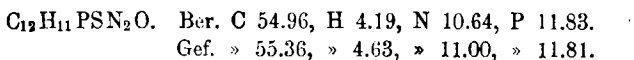
<sup>1)</sup> Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Wohl aber tritt das Monophenoxylsulfophosphordichlorid mit *o*-Phenylendiamin leicht in Reaction, indem hierbei unter Austritt von 2 Molekülen Chlorwasserstoff eine phosphorhaltige Substanz erhalten wird, die im Ringe 1 Atom Phosphor, 2 Atome Stickstoff und 2 Kohlenstoffatome enthält, und welcher nach der Bildungsweise folgender Ausdruck zukommen muss:



Bezeichnet man den Phosphor und Stickstoff haltenden Ring mit Phosphazin, so ist diese Substanz als ein *P*-Thiophenoxylphenphosphazin anzusehen. Dasselbe wurde in der folgenden Weise erhalten. Bringt man Monophenoxylsulfophosphordichlorid (1 Molekül) mit der ätherischen Lösung von *o*-Phenylendiamin (2 Moleküle) zusammen und erwärmt unter Rückfluss, so erhält man eine klare Lösung, ohne dass von dem Eintritt einer Reaction etwas zu bemerken wäre. Verdampft man alsdann den Aether und erhitzt den Rückstand auf dem Wasserbad, so schäumt die Masse unter beträchtlicher Erwärmung stark auf. Steigert man hierauf die Temperatur durch Erhitzen im Oelbad auf 150—170°, so wird reichlich Chlorwasserstoff frei, die ursprünglich flüssige Masse wird vollkommen fest und färbt sich dunkelviolet. Ist dieser Punkt erreicht, so ist die Reaction beendet. Dem Reactionsproduct entzieht dann Aether eine Substanz, die beim Verdunsten des Lösungsmittels als eine weisse krystallinische Masse zurückbleibt. Wird diese aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man feine Nadeln vom Schmp. 185°.

Die Analyse dieser Krystalle lieferte die folgenden Werthe:

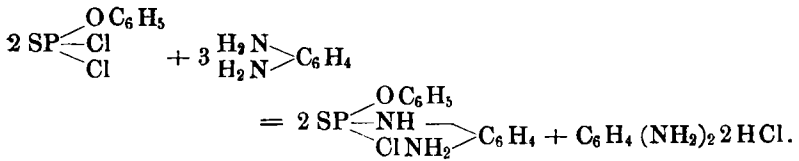


Aus diesen Analysenwerthen ist bestimmt zu ersehen, dass in der Substanz vom Schmp. 185° das *P*-Thiophenoxylphenphosphazin vorliegt.

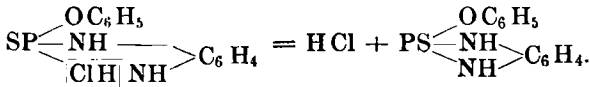
Es scheint, als ob die Reaction zwischen dem Monophenoxylsulfophosphordichlorid und *o*-Phenylendiamin in zwei Phasen verläuft.

Beim Erhitzen der beiden Stoffe tritt vermuthlich zunächst nur 1 Chloratom aus dem Dichlorid mit 1 Wasserstoffatom der einen Amidogruppe des *o*-Phenylendiamins aus unter Bildung von salzsaurem Di-

amin und eines intermediär entstehenden Productes, welches wir bis jetzt nicht haben isoliren können.



Wird dann stärker auf  $170^\circ$  erhitzt, so findet Ringschluss statt unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.



Das *P*-Thiophenoxylphenosphazin krystallisirt aus Alkohol in feinen Prismen, die scharf bei  $185^\circ$  schmelzen; es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in kochendem Wasser nur wenig löslich und wird aus dieser Lösung in seidenglänzenden Nadelchen erhalten; von Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform wird es reichlich aufgelöst. Dieses Phosphazin ist eine vollkommen neutrale, recht beständige Substanz; weder von wässrigem Alkali, noch durch Mineralsäuren wird es zersetzt; erst bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein, ebenso durch längeres Erhitzen mit starker Salzsäure.

Die Untersuchungen über Phosphazine werden von uns weiter geführt.

186. L. Vanino und F. Treubert: Ueber Wismuthoxydul.  
(I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. April.)

Die Literaturangaben über das Wismuthoxydul sind durchweg älteren Datums.

Zunächst ist die Entstehung desselben beim Schmelzen von elementarem Wismuth anzuführen, vor allem aber die in den Lehrbüchern fast durchwegs aufgenommene Darstellungsweise mittels Stannosalz. Verfolgt man nun die Originalabhandlungen etwas eingehender, so sieht man, dass die Ausführungen vielfach in Widerspruch stehen. Schon über die Farbe des Körpers weichen die Angaben in ganz auffallender Weise von einander ab. Dammer <sup>1)</sup> bezeichnet das Wis-

<sup>1)</sup> Dammer, Handbuch der Chemie 2, 1.