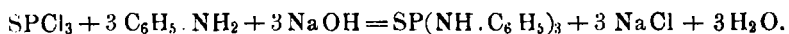


333. W. Autenrieth und P. Rudolph:

Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Im Hinblick auf die in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Ergebnisse unserer Untersuchungen mit Phosphoroxychlorid schien es uns von einigem Interesse zu sein, das Verhalten des Phosphorsulfochlorids gegen aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Alkali näher kennen zu lernen. Es war von vornherein anzunehmen, dass das Phosphorsulfochlorid, das ja gegen Alkalien viel beständiger ist, als sein sauerstoffhaltiges Analogon, in ähnlicher Weise mit den primären Aminen reagiren würde, wie das Phosphoroxychlorid. Der Versuch hat diese Annahme vollauf bestätigt; man erhält bei dieser Reaction vorzugsweise leicht die neutralen Derivate der Orthosulfo-phosphorsäuren von der allgemeinen Formel $SP(NH.R)_3$, Substanzen, die ausnahmslos hübsch krystallisiren. Auch disubstituirte Sulfo-phosphorsäuren von der Zusammensetzung $SP(NH.R)_2OH$ werden hierbei fast immer gebildet, doch in weit geringerer Menge, als die neutralen Derivate. Da diese Säuren nur schwer krystallisiren und zudem sehr zersetzlich sind, so wurden sie zunächst nicht näher untersucht. — Die Hauptreaction der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine primäre Aminbase, z. B. Anilin — welchen Vorgang man kurz mit »Sulfo-phosphorylirung« bezeichnen kann — findet also in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck:



Man verwendet auch bei dieser Reaction einen Ueberschuss von Phosphorsulfochlorid an, etwa 1 Molekül desselben auf 2 Moleküle der Aminbase. In einem geräumigen Kolben versetzt man das Amin mit etwas mehr als der berechneten Menge 10-procentiger Natronlauge, fügt das Phosphorsulfochlorid unter kräftigem Umschütteln allmählich in kleinen Portionen hinzu und kühlt gut ab, indem man den Kolben von Zeit zu Zeit in Eiswasser stellt. Dann übersättigt man das Reactionsproduct mit starker Salzsäure, wodurch das Amin, das sich der Reaction entzogen hat, gelöst und gleichzeitig die disubstituirte Sulfo-phosphorsäure, $SP(NH.R)_2OH$, gefällt wird. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit Sodalösung oder Ammoniak im Ueberschuss gut verrührt; hierbei geht die betreffende Sulfo-phosphorsäure in Lösung, während das neutrale Derivat zurückbleibt und am besten wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Will man die »Sulfo-phosphorsäure« gewinnen, so übersättigt man die mit Soda oder Ammoniak erhaltene Lösung

mit Salzsäure, wodurch dieselbe meist als rein weisser, amorpher Niederschlag erhalten wird. Ein geeignetes Krystallisationsmittel für diese Dianilidosulfophosphorsäuren haben wir bis jetzt nicht finden können.

Orthosulfophosphorsäureanilid, $SP(NH.C_6H_5)_3$,

wird aus Anilin und Phosphorsulfochlorid nach dem angegebenen Verfahren in guter Ausbeute erhalten und krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen, glänzenden Prismen, die bei $153-154^{\circ}$ schmelzen. — Ein Thiophosphorsäureanilid will schon Chevrier¹⁾ in Händen gehabt und dasselbe aus Anilin und Phosphorsulfochlorid durch directe Einwirkung der beiden Stoffe erhalten haben; er beschreibt dasselbe als eine amorphe, gelbe Substanz vom Schmp. 78° . Ferner hat A. Knop²⁾ durch Erhitzen von Anilin mit Phosphorpentasulfid auf 150° eine aus Alkohol in monoklinen Prismen krystallisirende Substanz dargestellt, welcher er die Constitutionsformel $SP(C_6H_4.NH_2)_3$ beilegt. Knop nimmt also an, dass in dieser Verbindung nicht der Stickstoff, sondern der Kohlenstoff an Phosphor gebunden ist. Wie P. Rudert³⁾ mit Recht anführt, ist diese Auffassung ohne Zweifel unrichtig, denn eine Verbindung von der angenommenen Constitution mit 3 Amidogruppen müsste sicher eine Base sein. Dies ist aber bestimmt nicht der Fall, denn die Knop'sche Substanz ist ja selbst in warmer concentrirter Salzsäure völlig unlöslich. — Dem durch uns aus Anilin durch »Sulfophosphorylirung« dargestellten Derivat muss unbedingt die Constitution $SP(NH.C_6H_5)_3$ zukommen, denn nach den bis jetzt gesammelten Erfahrungen reagiren mit Phosphorsulfochlorid nach Art der Schotten-Baumann'schen Methode der Benzoylirung nur primäre Aminbasen und Phenole; also nur Wasserstoff der Amido- bzw. Hydroxyl-Gruppe wird hierbei durch den Rest der Sulfophosphorsäure (SP) ersetzt. Wie eine vergleichende Untersuchung gezeigt hat, ist aber die Knop'sche Substanz bestimmt identisch mit dem von uns gewonnenen Orthosulfophosphorsäureanilid und dadurch also die Constitutionsformel für dieselbe als $SP(NH.C_6H_5)_3$ gegeben.

$C_{18}H_{15}SN_3P$. Ber. N 12.39, S 9.16.

Gef. » 12.28, » 9.02.

Die von Chevrier (l. c.) dargestellte amorphe, gelb gefärbte Verbindung vom Schmp. 78° dürfte schwerlich eine reine, einheitlich zusammengesetzte Substanz gewesen sein; auf jeden Fall darf dieselbe nicht als Orthothiophosphorsäureanilid, $SP(NH.C_6H_5)_3$, angesehen werden.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

²⁾ Diese Berichte 20, 5353.

³⁾ Diese Berichte 26, 568.

Orthosulfophosphorsäure-*p*-toluid, $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3)_3$,
wird durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf *p*-Toluidin bei Gegenwart von 10-procentiger Natronlauge gebildet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadelchen erhalten, die bei 186° schmelzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{SN}_3\text{P}$. Ber. N 11.02, S 8.39.

Gef. » 11.01, » 8.19.

Das Orthosulfophosphorsäure-*p*-Toluid ist in Wasser unlöslich, in Aether und Benzol sehr schwer löslich, wird aber von heissem Alkohol, Aceton und Eisessig reichlich gelöst. Gegen die Alkalien, sowie gegen verdünnte Salzsäure ist dasselbe recht beständig.

Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid,

$\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

p-Phenetidin reagirt mit Phosphorsulfochlorid und Natronlauge sehr lebhaft, indem mit guter Ausbeute das Tri-*p*-phenetidinosulfophosphat, $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_3$ entsteht. Will man ein farbloses Präparat erhalten, so muss für die Reaction ein frisch destillirtes *p*-Phenetidin verwendet und während der ganzen Operation gut gekühlt werden. Das *p*-Phenetidid scheidet sich hierbei als eine krümelige Masse aus, welche ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wird.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{SPN}_3$. Ber. N 8.9, S 6.8.

Gef. » 8.7, » 6.5.

Das Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid bildet farblose, feine Prismen, die aber häufig röthlich gefärbt erhalten werden, da sie sehr hartnäckig etwas Farbstoff zurückhalten; es schmilzt bei 152° , ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Chloroform, Aceton und heissem Eisessig aber leicht löslich; von Aether wird es so gut wie nicht gelöst. Gegen die fixen Alkalien ist das Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid sehr beständig und wird selbst bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nur in Spuren zersetzt. Bei einem Versuche wurden 0.5 g des *p*-Phenetidids 3 Stunden mit 10-procentiger alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht und nach dem Verdunsten des Alkohols 0.4 g des Ausgangsmaterials wiedergewonnen.

Neben dem neutralen Derivat entsteht bei der Sulfophosphorylirung des *p*-Phenetidins stets in reichlicher Menge die Di-*p*-phenetidinosulfophosphorsäure, $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, welche sich in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit des Reactionsproductes als Natriumsalz vorfindet und auf Zusatz von Salzsäure als rein weisser

Niederschlag gefällt wird. — Die Säure ist in Alkohol sehr leicht löslich, wird aber durch längeres Kochen ihrer alkoholischen Lösung, wie auch beim Erhitzen mit Wasser, verhältnissmässig leicht zersetzt; sie ist bis jetzt im krystallisirten Zustande nicht erhalten worden.

Freiburg i/B., Juni 1900.

334. Frhr. von Brackel: Ueber die Umwandlung von untersalpetriger Säure in Hydrazin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Im Verlaufe einiger Versuche über das Verhalten der hyposalpetrigen Säure zur schwefligen Säure wurde aus der hyposalpetrigen Säure Hydrazin dargestellt. Silberhyponitrit wurde aus Oxyamidosulfonsäure nach Kirschner gewonnen, indem eiskalte concentrirte Natronlauge unter Abkühlung auf hydroxylamindisulfonsaures Kalium, das mit wenig Wasser gekocht und wieder erkaltet war, zur Einwirkung gebracht wurde. Nachdem die Stickoxydulentwicklung beendet war, wurde die in einem Liter Wasser gelöste Salzmasse mit gelbem Quecksilberoxyd versetzt und nach dem Filtriren und starken Verdünnen der Lösung die untersalpetrige Säure mit Silbernitrat als Silberhyponitrit gefällt. Das oxyamidosulfonsaure Salz erhielt ich theils durch die Liebenswürdigkeit der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen. theils wurde dasselbe nach dem von Raschig angegebenen Verfahren (Ann. d. Chem. 241, 183) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Natriumbisulfit und Ausfällen des Kaliumsalzes durch die äquivalente Menge Chlorkalium dargestellt. Durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf eine durch Umsetzen von äquivalenten Mengen Silberhyponitrit und Salzsäure erhaltene wässrige Lösung von hyposalpetriger Säure in saurer Lösung bei niedriger Temperatur wurde ein Reactionsproduct erhalten, das Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirte. Die im Vacuumexsiccator eingedampfte Lösung wurde der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung unterworfen; die vom Zink befreite Lösung reducirte Fehling'sche Lösung in der Kälte. Dieselbe ergab mit Benzaldehyd geschüttelt einen gelben Niederschlag von Benzalazin, wobei die Temperatur der Lösung stets möglichst tief gehalten werden musste.

Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, hatten die feinen Nadeln den richtigen Schmp. 93°. Die Analyse ergab: