

Inwieweit durch die vorliegende Mitteilung auch die Grundlagen der von E. Fischer dem Diphenyl-sulfocarbazid, Diphenyl-sulfocarbazon und Diphenyl-sulfocarbodiazon<sup>1)</sup> zugeschriebenen Formeln erschüttert werden, gedenke ich in der ausführlicheren Abhandlung zu erörtern.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule.

#### 499. W. Autenrieth: Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf alkalische Lösungen der Phenole.

[Aus der med. Abt. des Chem. Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1911.)

Schon vor längerer Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Otto Hildebrand<sup>2)</sup> nach Art der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode Phosphorsulfochlorid unter verschiedenen Bedingungen auf wäßrige alkalische Lösungen verschiedener Phenole einwirken lassen.

Je nach den Versuchsbedingungen entstehen hierbei verschiedene Produkte. Schüttelt man z. B. eine Lösung von Phenol (2–3 Mol.-Gew.) in überschüssiger 10-proz. Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid (1 Mol.-Gew.), ohne daß erwärmt wird, längere Zeit tüchtig durch, so verschwindet allmählich der charakteristische Geruch des Phosphorsulfochlorids, und es scheidet sich am Boden des Schüttelgefäßes ein farbloses, dickes Öl ab, das im wesentlichen aus Monophenoxyl-sulfophosphor-dichlorid,  $S:P(O C_6H_5)Cl_2$ , und Diphenoxyl-sulfophosphor-monochlorid,  $S:P(O C_6H_5)_2Cl$ , besteht. Diese beiden Substanzen der Reaktion lassen sich durch Destillation unter vermindertem Drucke leicht und fast vollständig von einander trennen, indem hierbei das »Dichlorid« als eine farblose, konstant siedende Flüssigkeit übergeht, während das erheblich höher siedende, schön kristallisierende »Monochlorid« zurückbleibt und durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten wird. Läßt man aber Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heiße Lösung des Phenols in 10-, besser 20-proz. Natronlauge in der Weise einwirken, daß man das Gemisch noch für kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, so erhält man fast ausschließlich Triphenyl-sulfophosphat,  $S:P(O C_6H_5)_3$ . Diese drei durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine wäßrig-alkalische Phenollösung leicht er-

<sup>1)</sup> S. die erste Fußnote der heutigen Mitteilung.

<sup>2)</sup> B. 31, 1094 [1898]. — Vergl. auch Otto Hildebrand, »Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Phenole«, Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B. 1898.

hältlichen Substanzen hatten R. Anschütz und O. Emery<sup>1)</sup> auf einem anderen Wege schon früher dargestellt. Mit Hülfe des Monophenoxy-sulfophosphor-dichlorids,  $S:P(O C_6H_5)Cl_2$ , und des Diphenoxy-sulfophosphor-monochlorids,  $S:P(O C_6H_5)_2Cl$ , haben wir durch Einwirkung von konzentriertem wäßrigem Ammoniak, von primären und sekundären Aminbasen, von Phenylhydrazin, sowie von *o*-Phenylendiamin eine ganze Reihe von neuen Verbindungen darstellen können.

Vor kurzem hat nun Fritz Ephraim<sup>2)</sup> verschiedene von den Substanzen, die in den oben erwähnten Abhandlungen sowie in der Hildebrandschen Dissertation bereits eingehend behandelt sind, unter anderer Bezeichnungswiese von neuem ausführlich beschrieben. Damit diejenigen Substanzen, die zweifelsohne unter einander identisch sind, in der chemischen Literatur, etwa wegen der verschiedenen Bezeichnungswiese, nicht als verschiedene chemische Individuen aufgeführt werden, sei an dieser Stelle auf deren Identität hingewiesen. — Die in Frage kommenden Verbindungen sind die folgenden:

1. Thiophosphorsäure-phenylester-dichlorid von Ephraim, Sdp. 133° bei 22 mm, ist identisch mit

Monophenoxy-sulfophosphor-dichlorid,  $S:P(O C_6H_5)Cl_2$ ,  
von Autenrieth und Hildebrand, Sdp. 132° bei 16 mm.

2. Thiophosphorsäure-phenylester-diamid von Ephraim, Schmp. 118°, ist identisch mit

Monophenoxy-sulfophosphor-diamid,  $S:P(O C_6H_5)(NH_2)_2$ ,  
von Autenrieth und Hildebrand, Schmp. 119°.

3. Sulfophosphorsäure-diphenylester-chlorid von Ephraim, Schmp. 68°, ist identisch mit

Diphenoxy-sulfophosphor-monochlorid,  $S:P(O C_6H_5)_2Cl$ ,  
von Autenrieth und Hildebrand, Schmp. 67°.

4. Amido-sulfophosphorsäure-diphenylester von Ephraim, Schmp. 112°, ist identisch mit

Diphenoxy-sulfophosphor-monamid,  $S:P(O C_6H_5)_2NH_2$ ,  
von Autenrieth und Hildebrand, Schmp. 115°.

<sup>1)</sup> A. 263, 105 [1889].    <sup>2)</sup> B. 44, 631, 3414 [1911].