

*m*-Chlorphenyl-anilino-essigsäurenitril.

3 g *m*-Chlor-mandelsäurenitril<sup>2)</sup> und 1.9 g Anilin wurden in 5 g Alkohol gelöst und mit einer geringen Menge Cyankalium versetzt. Nach 2 Tagen wird mit einigen Tropfen Eisessig und dann mit wenig Wasser versetzt. Das abgeschiedene Rohprodukt wird abgepreßt und aus Ligroin unter Zusatz von etwas Benzol und Tierkohle umkrystallisiert. Die Substanz ist leicht löslich und schmilzt bei 83°. Eine farbige Modifikation wurde nicht beobachtet, auch ist die Verbindung gegen konz. Salzsäure indifferent.

0.070 g Sbst.: 6.75 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{14}H_{11}N_2Cl$ . Ber. N 11.55. Gef. N 11.32.

*p*-Nitro-mandelsäurenitril setzt sich, wie schon früher festgestellt wurde<sup>3)</sup>, mit Anilin nicht in einheitlicher Weise um und führt zu hochmolekularen Substanzen; neuerlich angestellte Versuche ergaben auch nur ähnliche Resultate.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

**163. W. Autenrieth und Wilhelm Meyer: Über Sulfophosphorchloride der allgemeinen Formeln  $SP(OR)_nCl$ , und  $SP(OR)_nCl$  und Derivate der fünfbasischen Thiol-phosphorsäure  $(HO)_4P(SH)$ .**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1924.)

Nach Autenrieth und O. Hildebrand<sup>1)</sup> tritt Phosphorsulfochlorid bei Gegenwart von wäßriger Natronlauge mit Phenolen, Thio-phenolen sowie mit primären aromatischen Aminen leicht in Reaktion. Je nach den äußeren Bedingungen werden bei den Versuchen mit Phenolen eines, zwei oder alle drei Chloratome des Phosphorsulfochlorids durch den betreffenden Phenolrest ersetzt, somit unter Bildung von  $SP(OR)_2Cl_2$ ,  $SP(OR)_2Cl$  und  $SP(OR)_3$ . Beispielsweise liefert eine Lösung von Phenol in verdünnter Lauge (mit höchstens 10% NaOH) und ohne Anwendung von Wärme hierbei ein Gemenge von Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid,  $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$ , und Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorid,  $SP(OC_6H_5)_2Cl$ , während der neutrale Ester das Triphenyl-thiophosphat,  $SP(OC_6H_5)_3$ , bei stärkerer Laugen-Konzentration und beim Arbeiten in der Siedehitze erhalten wird.

Man sollte von vornherein annehmen, daß unter den letzteren Versuchsbedingungen auch  $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$  und  $SP(OC_6H_5)_2Cl$  den neutralen Ester leicht bilden würden. Dies ist aber nicht der Fall; selbst bei der Einwirkung des Phenoxy-sulfo-phosphordichlorides auf eine kochende Lösung von viel Phenol in stärkerer Lauge (25–30% NaOH) bleibt die Substitution auf der zweiten Stufe, also bei der Bildung des Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorides stehen. Bei dieser Arbeitsweise läßt sich das zweite Chloratom des Dichlorides unter keinen Umständen durch  $OC_6H_5$  ersetzen.

<sup>2)</sup> Die Substanz wurde aus *m*-Chlor-benzaldehyd in der dreifachen Menge Eisessig durch Zugabe von konz. Cyankalium-Lösung bei niedriger Temperatur dargestellt und nach 6 Stdn. mit Wasser ausgefällt; sie ist ölig.

<sup>3)</sup> Otto Fritsch, Dissertation, Leipzig 1913.

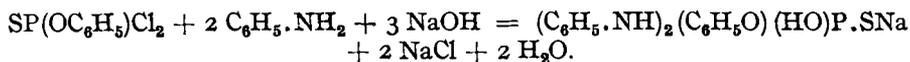
<sup>1)</sup> B. 31, 1094 [1898].

Auch beim Erhitzen des Dichlorides mit Phenol ohne Alkali im Einschlußrohr tritt nur ein Phenolrest ein. Erst ein Zusammenschmelzen des Mono- oder Dichlorides mit Phenolnatrium bei 180–200° führte zum neutralen Ester  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also mit jedem weiteren Eintritt von Phenoxy in das Molekül des Phosphorsulfochlorids ganz beträchtlich ab; die zweite Substitutionsstufe ist bereits so beständig, daß ein weiterer Umsatz mit Phenolnatrium erst bei höherer Temperatur, also stärkerer Energiezufuhr von außen, stattfindet. Für das *p*-Kresol haben wir für die Reaktion mit Phosphorsulfochlorid die gleiche Gesetzmäßigkeit wie für das Phenol nachweisen können.

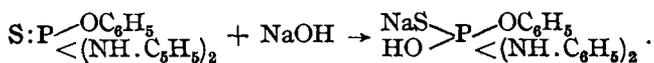
Bemerkenswert ist die große Beständigkeit der Sulfochloride  $\text{SP}(\text{OR})_2\text{Cl}$  und  $\text{SP}(\text{OR})\text{Cl}_2$  gegen Wasser, Natriumcarbonat-Lösung und wäßrige Alkalilaugen; so kann das Di-*p*-tolyl-oxy-sulfochlorid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , viele Stunden mit Wasser unter Rückfluß gekocht werden, ohne daß es nachweisbar hydrolytisch gespalten wird.

In dieser Hinsicht lassen die Sulfochloride kaum mehr die Eigenschaften der Säurechloride erkennen. Andererseits tauschen sie wie diese ihr Chlor leicht aus gegen den Ammoniak-, Anilin- und Phenylhydrazin-Rest.

Autenrieth und Hildebrand (l. c.) erhielten seinerzeit beim Erwärmen des Phenoxy-sulfochlorides mit Anilin und wäßriger Natronlauge das Monothiophosphorsäure-phenylester-dianilid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Bei Wiederholung dieses Versuches konnten wir die Richtigkeit dieser Angabe bestätigen. Läßt man aber das Anilin (1 Mol.) unter Umschütteln und ohne Wärmezufuhr zu einer feinen Suspension aus viel verd. Natronlauge und Phenoxy-sulfochlorid (1 Mol.) tropfenweise hinzufließen, so scheidet sich nun eine geringe Menge alkali-unlöslicher Substanz aus, nämlich ein Gemisch aus obigem Dianilid und dem Thiophosphorsäure-phenylester-anilid-chlorid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ ; beim Ansäuern der abgetrennten wäßrig-alkalischen Flüssigkeit fällt eine schön krystallisierende Säure aus, der nach den Analysenergebnissen und der Molekulargewichts-Bestimmung die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{SP}$  zukommt. Nach ihrem chemischen Verhalten müssen wir dieser Säure die Konstitutionsformel  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{HO})\text{P}\cdot\text{SH}$  geben. Ihre Entstehung wird durch folgende Reaktionsgleichung ausgedrückt:



Vermutlich entsteht das Natriumsalz der Säure durch Anlagerung von 1 Mol. NaOH an das aus dem Dichlorid primär gebildeten Dianilid:



Gegen diese Erklärung spricht freilich die Tatsache, daß wir eine derartige Reaktion mit dem fertigen Dianilid nicht verwirklichen konnten. Nach wiederholt ausgeführten Titrations mit 0.1-n. Lauge ist die Säure einbasisch, und zwar muß sie eine SH-Gruppe enthalten, denn das Natriumsalz der Säure reagiert in wäßriger Lösung mit 0.1-n. Jodlösung glatt nach Art der Mercaptide, indem eine Disulfid-Bindung zustande kommt; gleichzeitig werden aus 2 Mol. der Säure 2 Mol. Anilin abgespalten, entsprechend der Reaktionsgleichung:



wesentlichen nach den Angaben von Autenrieth und Hildebrand (l. c.) dargestellt. Für eine gute Ausbeute an den beiden Sulfo-phosphorchloriden muß das Gemisch aus Phosphorsulfochlorid, Phenol und verd. Natronlauge stets stark alkalisch bleiben, und es darf die Temperatur nicht über 50° steigen. Das sich als Öl ausscheidende Reaktionsgemisch wird nicht mit Äther ausgeschüttelt, sondern besser in einem Scheidetrichter von der wäßrig-alkalischen Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser einige Male ausgeschüttelt und schließlich noch feucht bei vermindertem Druck destilliert. Da hierbei das anhaftende Wasser bereits bei niedrigerer Temperatur übergeht, ist eine Zersetzung der beiden Sulfo-phosphorchloride, die erst bei längerem Kochen mit Wasser eintritt, praktisch ausgeschlossen. Unter 15 mm Druck geht das Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid bei 133–135° als farblose, lichtbrechende Flüssigkeit über, während das Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorid sich im Rückstande vorfindet und aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 67° erhalten wird. Bei dieser Arbeitsweise ist das Dichlorid frei von Phenol.

Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid und alkalische Phenol-Lösungen.

Beim Schütteln des Dichlorides  $SP(OC_6H_5)_2Cl_2$  (1 Mol.) mit einer Lösung von Phenol (3 Mole und mehr) in 10-proz. Natronlauge tritt unter schwacher Erwärmung Reaktion ein; das dünnflüssige Dichlorid geht allmählich in eine feste Masse über, die aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle Zentimeter lange Krystalle vom Schmp. 67° liefert. Dies ist aber der Schmelzpunkt des Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorids,  $SP(OC_6H_5)_2Cl$ . Eine Mischprobe der erhaltenen Krystalle mit dem letzteren zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Das gleiche Resultat lieferte das obige Gemisch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln. Auch beim Kochen einer Lösung des Phenols in 30-proz. Natronlauge mit Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid unter Rückfluß wurde dasselbe Resultat erzielt. Bei den vielen Versuchen, die wir angestellt haben, war niemals das Triphenyl-monothiophosphat entstanden; stets wurde das Monochlorid (Schmp. 67°) mit guter Ausbeute erhalten.

Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid und Phenol ohne Alkalilauge.

Bei 5-stdg. Kochen des Dichlorids mit Phenol (5–6 Mole) unter Rückfluß war keine Reaktion eingetreten; dies war aber der Fall, als ein solches Gemisch 10 Stdn. im Einschlußrohr bis auf 180° erhitzt wurde. Beim Öffnen des Rohrs entwich neben wenig Schwefelwasserstoff reichlich Chlorwasserstoff; der nach dem Lösen des überschüssigen Phenols mit Natronlauge gebliebene feste Rückstand lieferte aus Alkohol reines Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorid (Schmp. 67°). Auch bei dieser Arbeitsweise wurde somit nur ein Cl des Dichlorids durch  $OC_6H_5$  ersetzt.

Diphenoxy-sulfo-phosphorchlorid und alkalische Phenol-Lösungen.

Um die bei den beschriebenen Versuchen erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, wurden die gleichen Versuche unter den gleichen Bedingungen mit dem Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorid angestellt. Nach den mit dem Dichlorid gemachten Beobachtungen konnte auch bei diesen Versuchen kein Triphenylmonothiophosphat entstehen. Dies war in der Tat auch der Fall. Stets wurde hierbei das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurückgewonnen. Auch als ein Gemisch von dem Monochlorid (1 Mol.) und Phenol (5 Mole) im Einschlußrohr 10 Stdn. auf etwa 180° erhitzt wurde, konnte Cl' nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden; denn der wäßrige

Auszug des Reaktionsgemisches gab mit Ag kein AgCl. Das Ausgangsmaterial wurde ohne Verlust zurückerhalten.

Schmelzversuche von Phenoxy-sulfo-phosphordichlorid und Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorid mit Phenolnatrium.

Schmilzt man Phenol (3 Mole) mit einem kleinen Überschuß von reinem Ätznatron in einem Kölbchen zusammen, setzt das Dichlorid (1 Mol.) dazu und erhitzt dieses Gemisch unter Aufsatz eines Chlorcalciumrohres, so setzt zwischen 180—190° eine ziemlich lebhaftere Reaktion ein, die nach etwa 1 Stde. beendet ist. Beim Ausziehen der erstarrten und erkalteten Masse mit Eiswasser bleibt ein weißes Pulver zurück, das aus Alkohol in halogenfreien Prismen vom scharfen Schmp. 53° krystallisiert. Nach diesem Schmelzpunkt und den Analyseergebnissen lag in dieser Substanz reines Triphenylthiophosphat vor, das bei der direkten Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine kochend heiße Lösung von Phenol in 25-proz. Natronlauge schon früher erhalten wurde (Autenrieth und Hildebrand).

Ein in derselben Weise ausgeführter Schmelzversuch zwischen dem Diphenoxy-sulfo-phosphormonochlorid (1 Mol.) und Phenolnatrium (2 Mole) führte zu dem gleichen Ergebnisse; auch hierbei trat bei etwa 180° sichtbare Reaktion ein, und es konnte aus dem Reaktionsgemisch unschwer reines Triphenylmonothiophosphat erhalten werden. Beide Schmelzversuche verliefen fast quantitativ.

Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine alkalische Lösung von *p*-Kresol.

Der Thiophosphorsäure-tri-*p*-tolylester,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$ , entsteht fast ausschließlich beim Kochen einer Lösung von *p*-Kresol (4 Mole) in 25-proz. Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid (1 Mol.) während  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß. Das sich ausscheidende dicke Öl wird nach dem Erkalten ausgeäthert, der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert; der bei guter Kühlung fest werdende Rückstand liefert aus Alkohol chlorfreie, bei 87° schmelzende Krystalle von reinem Thiophosphorsäure-tri-*p*-tolylester. Auch aus der Mutterlauge wurde beim Eindunsten eine weitere Krystallisation von neutralem Ester erhalten.

0.1779 g Sbst.: 0.0522 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.1121 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{SP}$ . Ber. S 8.34, P 8.07. Gef. S 8.65, P 8.17.

In Wasser unlöslich, wird der Ester von den organischen Lösungsmitteln leicht gelöst, ist gegen wäßrige Alkalien und Säure beständig, wird aber durch kochende alkohol. Kalilauge verseift.

Nach der folgenden Arbeitsweise erhält man das *p*-Tolyloxy-sulfo-phosphordichlorid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ , und das Di-*p*-tolýloxy-sulfo-phosphormonochlorid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , nebeneinander. Man löst 2.5 Mole *p*-Kresol in einem großen Überschuß 10-proz. Natronlauge, gibt auf einmal 1 Mol.  $\text{PSCl}_3$  hinzu und schüttelt, ohne zu erwärmen, einige Zeit kräftig durch, bis der Geruch nach Phosphorsulfochlorid verschwunden ist. Das Gemisch erwärmt sich nur schwach. Man trennt das abgeschiedene Öl von der wäßrigen Flüssigkeit, schüttelt es wiederholt mit Wasser aus und destilliert es im luftverdünnten Raume. Bei 12 mm geht der größte Teil des Öles bei 130—140° über, und bei nochmaliger Fraktionierung siedet das reine *p*-Tolyloxy-sulfo-phosphordichlorid unter dem gleichen Druck bei 138°. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Der Destillationsrückstand liefert bei wiederholter

Krystallisation aus Alkohol reines Di-*p*-tolyl-oxysulfophosphor-monochlorid vom Schmp. 53°; es geht beim Schütteln mit konz. wäßrigem Ammoniak in das schon bekannte schön krystallisierende Monamid  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$  (Schmp. 131°) über. Beide Sulfo-phosphorchloride sind gegen Wasser und wäßrige Alkalien äußerst beständig. Bei 24-stdg. Kochen des Monochlorids (1 g) mit Wasser (100 ccm) unter Rückfluß, zeigte das Ausgangsmaterial kaum eine Gewichtsabnahme und den richtigen Schmelzpunkt.

Thiophosphorsäure-diphenyl-*p*-tolyl-ester,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)$ , entsteht beim Zusammenschmelzen des *p*-Tolyl-oxysulfophosphordichlorides,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  (1 Mol.) mit Phenolnatrium (3 Mol.) während  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 180°. Nach dem Auswaschen des überschüssigen Phenolnatriums mit Wasser liefert der ungelöst bleibende Anteil aus heißem Alkohol das Thiophosphat in schön ausgebildeten Krystallen. Schmp. 69°.

0.1309 g Sbst.: 0.0890 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0395 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{SP}$ . Ber. S 8.99, P 8.71. Gef. S 9.33, P 8.41.

Thiophosphorsäure-phenyl-di-*p*-tolylester,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2$ , erhält man auf die gleiche Weise aus dem Monochlorid  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  und Phenolnatrium bei 180°. Aus Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 54°.

0.1058 g Sbst.: 0.0702 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{SP}$ . Ber. S 8.65. Gef. S 9.02.

#### Einwirkung von

Phosphorsulfochlorid auf alkalische Thiophenol-Lösungen.

[Thion-trithiol-phosphorsäure]-tri-*p*-tolylester,  $\text{SP}(\text{SC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3$ , scheidet sich als eine weiße, amorphe Masse aus, wenn eine Lösung von *p*-Tolylmercaptan (4 Mole) in überschüssiger 10-proz. Natronlauge sofort mit Phosphorsulfochlorid (1 Mol.) tüchtig geschüttelt wird; nach dem Alkalifrei-waschen mit kaltem Wasser erhält man den Ester aus Alkohol in tafelförmigen Kryställchen vom Schmp. 121--122°.

0.1028 g Sbst.: 0.2204 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.1205 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{S}_4\text{P}$ . Ber. S 29.65, P 7.18. Gef. S 29.78, P 6.85.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

#### Thiol-phosphorsäure-phenylester-dianilid, ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ )( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ )<sub>2</sub>(HO)P.SH.

Das Natriumsalz dieser Säure erhält man mit guter Ausbeute, wenn man zu einer Anschüttelung des Phenoxy-sulfophosphordichlorides (1 Mol.) mit viel Natronlauge (10% NaOH) 1 Mol. Anilin unter Umschütteln zutropfen läßt. Eine sichtbare Reaktion tritt zunächst nicht ein; nach einiger Zeit scheidet sich ein dickes, in Eis fest werdendes Öl aus, das beim Auswaschen mit Eiswasser schließlich in ein gelbliches, körniges Pulver übergeht. Diesem entzieht Benzol das aus Alkohol in Prismen krystallisierende Thiophosphorsäure-phenylester-dianilid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , vom richtigen Schmp. 126° (Autenrieth und Hildebrand). Der in Benzol schwer lösliche Anteil des Pulvers lieferte bei zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle chlorhaltige Krystalle vom Schmp. 153°.

0.1007 g Sbst.: 0.0836 g  $\text{BaSO}_4$ . —  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONClSP}$ . Ber. S 11.28. Gef. S 11.40.

Somit lag in dieser Substanz das Thiophosphorsäure-phenylester-anilid-chlorid,  $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ , vor. Bei der angegebenen Arbeitsweise werden diese beiden Stoffe nur in geringer Menge erhalten; die Bildung derselben kann bei langsamem Zufließenlassen des Anilins zur feinen Verteilung des Dichlorides mit der Natronlauge auf ein Minimum zurückgedrängt werden. Beim Ansäuern der von dem Gemenge dieser beiden Substanzen abfiltrierten alkalischen Flüssigkeit fällt in reichlicher Menge ein flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert, zur Entfernung von anhaftendem Anilin erst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert wird. Man erhält so die Thiolsäure in farblosen, feinen Krystallnadeln vom Schmp.  $155^\circ$ ; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser leichter und in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform leicht löslich. Von verd. Alkalien, Ammoniak und Natriumcarbonat-Lösung wird die Säure leicht gelöst und fällt beim Ansäuern derartiger Lösungen unverändert wieder aus.

0.1026 g Stbst.: 7.1 ccm N ( $23^\circ$ , 751 mm). — 0.1447 g Stbst.: 0.0948 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0434 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.1716 g Stbst.: 0.1150 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2830 g Stbst. in 20 g Naphthalin: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.46°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2\text{SP}$ . Ber. N 7.82, S 8.94, P 8.65, Mol.-Gew. 358.  
Gef. „ 7.88, „ 8.99, 9.20, „ 8.36, „ 353.

Die Säure läßt sich mit Lauge unter Anwendung von Phenol-phthalein als Indicator genau titrieren, und zwar erweist sie sich hierbei als einbasische Säure; wiederholt wurden auf 0.312 g Säure bis zur Endtitration 8.9 ccm 0.1-n. Natronlauge gegen 8.71 ccm der Theorie verbraucht. Das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln.

Beim Erhitzen für sich spaltet die Säure langsam Schwefelwasserstoff ab; die Zersetzung beginnt bei etwa  $180^\circ$ , nimmt mit Temperatursteigerung zu, verläuft aber auch dann nur langsam und ist erst bei 1—2-stdg. Erhitzen schließlich bis auf etwa  $280^\circ$  beendet. Der meist schwach gelb gefärbte Rückstand, der hierbei bleibt, ist in Natriumcarbonat-Lösung unlöslich und liefert aus Methylalkohol bei  $126^\circ$  schmelzende Krystalle von Phosphorsäure-phenylester-dianilid,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

0.1114 g Stbst.: 0.0376 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . —  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}$ . Ber. P 9.57. Gef. P 9.40.

Dieses Dianilid haben wir auch durch Schütteln von Oxo-phenoxy-phosphordichlorid,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ , (2.1 g, 1 Mol.) mit einer gesättigten Lösung von 4.5 g Anilin (5 Mole) in 180 ccm Wasser in theoretischer Ausbeute erhalten. Es war mit dem aus unserer Thiolsäure durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung dargestellten Präparat identisch.

#### Disulfido-diphosphorsäure-diphenylester-dianilid, [[ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})(\text{O})\text{P}\cdot\text{S}$ ]]<sub>2</sub>.

Man löst 0.312 g der im Vorhergehenden beschriebenen Thiolsäure in der berechneten Menge 0.1-n. Natronlauge, verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser, setzt Stärkelösung hinzu, und läßt 0.1-n. Jodlösung unter fleißigem Umrühren bis zum Farbenwechsel zufließen. Bei verschiedenen Versuchen wurden 8.8, 8.95, 8.9 ccm 0.1-n. Jodlösung gegen 8.71 ccm der Theorie verbraucht. Das gebildete Disulfid bleibt anfangs kolloidal gelöst, gegen Ende der Titration scheidet es sich in großen weißen Flocken ab, die abfiltriert, mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen und aus siedendem Äthyl- oder Methylalkohol umkrystallisiert werden. Man erhält so das Disulfid in mikroskopisch kleinen Stäbchen und langen Nadeln vom Schmp.  $165^\circ$ , die in Wasser praktisch unlöslich, in kaltem Alkohol nur wenig, in

siedendem Alkohol, heißem Benzol und Chloroform etwas leichter löslich sind; aus diesen beiden Lösungen wird es durch Ligroin ausgefällt.

0.0482 g Sbst.: 2.2 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1405 g Sbst.: 0.1230 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0608 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.1460 g Sbst. in Naphthalin: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.10°. C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Ber. N 5.33, S 12.12, P 11.73, Mol.-Gew. 528.

Gef. „ 5.03, „ 12.01, „ 11.90, „ 524.

Das bei der Einwirkung von Jod auf die Thiol-phosphorsäure-phenylester-dianilid abgespaltene Anilin konnte im Destillat des Filtrats vom Disulfid mit Chlorkalk-Lösung und der Isonitrit-Probe reichlich nachgewiesen werden.

Thiol-phosphorsäure-phenylester-di-*p*-phenetidid,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH)<sub>2</sub>(HO)P·SH,

wird mit Hilfe von frisch destilliertem *p*-Phenetidin in derselben Weise erhalten, wie das beschriebene Anilin-Derivat. Läßt man hierbei das *p*-Phenetidin (10 g) zum innigen Gemisch aus Phenoxy-sulfophosphordichlorid (10 g) und 10-proz. Natronlauge unter fortwährendem Umschütteln sehr allmählich zutropfen, so erhält man keine nennenswerte Mengen alkal unlöslicher Stoffe, und es fällt dann beim Ansäuern der klaren alkalischen Flüssigkeit mit verd. Schwefelsäure ein weißer Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopisch kleine, feine Prismen vom Schmp. 145° bildet, die nach den Ergebnissen der Elementaranalyse aus der Säure von obiger Zusammensetzung bestehen.

0.1113 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 735 mm). — 0.1308 g Sbst.: 0.0664 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0349 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SP. Ber. N 6.28, S 7.22, P 6.94. Gef. N 6.29, S 7.43, P 7.43.

Die Säure verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Anilin-Derivat; sie ist in verd. Natronlauge und Natriumcarbonat-Lösung klar löslich und fällt beim Ansäuern dieser Lösungen unverändert wieder aus. Bei Erhitzen über den Schmelzpunkt, von 160° ab, spaltet die Säure H<sub>2</sub>S ab, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von OP(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Beim Titrieren mit 0.1-n. Lauge und Phenol-phthalein als Indicator verhält sie sich als einbasische Säure; bei einem Versuche wurden auf 1.1436 g Säure 27 ccm 0.1-n. Lauge verbraucht gegen 25.3 ccm der Theorie.

Disulfido-diphosphorsäure-diphenylester-di-*p*-phenetidid,  
[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH)(O)P·S]<sub>2</sub>,

entsteht durch Einwirkung von Jod auf die wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Säure. Auf 1.1436 g Säure wurden, entsprechend der Theorie, 26.8 ccm 0.1-n. Jodlösung verbraucht. Das Disulfid krystallisiert aus Alkohol in feinen Prismen und Stäbchen, Schmp. 153°.

0.0888 g Sbst.: 3.4 ccm N (20°, 731 mm). — 0.0651 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.075°.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>2</sub>. Ber. N 4.55, Mol.-Gew. 616. Gef. N 4.35, Mol.-Gew. 612.

Im Destillat des Filtrates vom ausgeschiedenen Disulfid ließ sich das bei der Reaktion abgespaltene *p*-Phenetidin mit wäßriger Phenol-Lösung + Chlorkalk sowie in saurer Lösung mit Natriumnitrit + α-Naphthol durch die Bildung eines Azofarbstoffes reichlich nachweisen.