

## 390. W. Autenrieth und Erich Bölli:

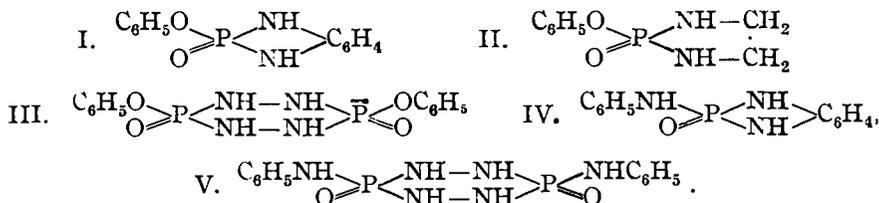
Über *P*-Oxo-diazphosphole und Versuche mit Trimethylen-bis-sulfochlorid.

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

(Eingegangen am 20. August 1925.)

Nach früheren Versuchen von W. Autenrieth und Wilhelm Meyer<sup>1)</sup> war es wahrscheinlich gemacht, daß sich das von G. Jacobsen<sup>2)</sup> dargestellte Phenoxy-phosphoroxydichlorid,  $OP(OC_6H_5)Cl_2$ , mit zweiwertigen Basen zu Verbindungen kondensieren läßt, die Phosphor und Stickstoff im Ring-system enthalten. Solche Reaktionen ließen sich in der Tat leicht verwirklichen; man erhält mit *o*-Phenylendiamin, Äthylendiamin-Hydrat und Hydrazin-Hydrat unter Ringschluß wohl charakterisierte, meist gut krystallisierende Stoffe. Während mit *o*-Phenylendiamin eine monomolekulare Verbindung entsteht, ist das mit Hydrazinhydrat erhaltliche Derivat bimolekular.

Nach der in oben erwähneter Abhandlung gebrauchten Nomenklatur sind die von uns erhaltenen Verbindungen wie folgt zu bezeichnen: als Phenoxy-*P*-oxo-dihydro-benzodiazphospholium oder als Phosphorsäure-phenylester-*o*-phenylendiamid (I), als Phenoxy-*P*-oxo-tetrahydro-diazphospholium oder als Phosphorsäure-phenylester-äthylendiamid (II), als *P, P'*-Diphenoxy-*P, P'*-dioxo-tetrahydro-tetra-zidiphosphinium (III).



Wie mit Phenoxy-sulfophosphordichlorid,  $SP(OC_6H_5)Cl_2$ , tritt auch bei den von uns ausgeführten entsprechenden Versuchen mit  $OP(OC_6H_5)Cl_2$  leicht Ringschluß ein zu fünf- oder sechsgliedrigen Systemen. Das gleiche haben wir bei Versuchen mit *p*-Tolyloxy-phosphoroxydichlorid,  $OP(O.C_6H_4.CH_3)Cl_2$ , feststellen können. Auch das von A. Michaelis und G. Schulze<sup>3)</sup> zuerst dargestellte Anilino-phosphoroxydichlorid,  $OP(NH.C_6H_5)Cl_2$ , auch Anilin-*N*-oxychlorphosphin genannt, gibt mit zweiwertigen Basen entsprechende *P*-Oxo-diazphosphole, wie mit *o*-Phenylendiamin das Anilino-*P*-oxo-dihydro-benzodiazphospholium (IV) und mit Hydrazin-Hydrat das entsprechende Diazphosphinium (V).

Der fünf- und sechsgliedrige Ring dieser Diazphosphole und Diazphosphine ist gegen verdünnte Säuren beständig; nach dem Kochen mit verd. Salzsäure werden sie beim Eindampfen solcher Lösungen unverändert zurück-erhalten; durch Alkalilaugen wird aber der Ring aufgespalten. Die beiden stickstoff- und phosphor-haltigen Ringsysteme dürften hinsichtlich ihrer Beständigkeit dem Diketopiperazin-Ringe nahe stehen, der bekanntlich schon durch kalte verdünnte wäßrige Alkalilaugen leicht aufgespalten wird.

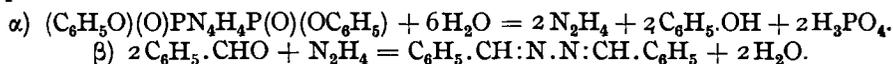
1) B. 58, 848 [1925].

2) B. 8, 1321 [1875].

3) B. 26, 2937 [1893].

Daß der Verbindung III nicht etwa die Formel  $(C_6H_5O)(O)P:N.NH_2$  oder die entsprechende dimolekulare Formel zukommt, geht daraus hervor, daß sie mit Benzaldehyd kein Benzalderivat bildet, wie dies bei den Mono- und Di-hydraziden dieser Reihe der Fall ist. So liefert das Diphenoxysulphosphorchlorid,  $SP(OC_6H_5)_2Cl$ , beim Schütteln und gelindem Erwärmen mit verd. Hydrazin-Hydrat (1:10) quantitativ das Thiophosphorsäure-diphenylester-hydrazid,  $SP(OC_6H_5)_2(NH.NH_2)$  (W. Autenrieth und W. Meyer, l. c.), das W. Strecker und Charlotte Großmann<sup>4)</sup> schon früher durch Verreiben des Monochlorids mit Hydrazin-Hydrat erhalten hatten. Dieses Hydrazid bildet mit Benzaldehyd glatt das schön krystallisierende Benzalderivat  $SP(OC_6H_5)_2(NH.N:CH.C_6H_5)$  (W. Autenrieth und W. Meyer).

Wird aber das Diphenoxy-dioxo-tetrahydro-tetrazdiphosphinium (III) mit alkoholischer Benzaldehyd-Lösung einige Zeit erhitzt, so krystallisiert beim Erkalten Benzalazin aus, während im Filtrate Phenol und Phosphorsäure nachweisbar sind:



Im Vergleich zur Grundsubstanz  $POCl_3$  sind die monosubstituierten Phosphoroxydichloride, nämlich das Phenoxy-, *p*-Tolyl- und Anilino-phosphoroxydichlorid, gegen Wasser ziemlich beständig, indem sie, wenigstens mit kaltem Wasser längere Zeit unverändert bleiben; erst beim Kochen mit Wasser erfolgt vollständige Hydrolyse zu Phosphorsäure, Salzsäure und Phenol, *p*-Kresol und Anilin.

Wie früher gezeigt wurde (W. Autenrieth und W. Meyer), tauschen die Sulfo-phosphordichloride der Formel  $SP(OR)Cl_2$  selbst mit stark alkalischen Phenol-Lösungen und bei längerem Erhitzen, nur ein Chloratom gegen Phenoxy aus, so daß stets disubstituierte Derivate  $SP(OR)_2Cl$  erhalten werden. Das letzte Chloratom wird erst beim Zusammenschmelzen mit Phenol-Natrium (180–200°) unter Bildung von  $SP(OR)_3$  durch  $OC_6H_5$  ersetzt.

Die Phosphor-oxydichloride der Formel  $OP(OR)Cl_2$  verhalten sich in dieser Hinsicht anders, indem schon mit verdünnten, wäßrig-alkalischen Phenol-Lösungen Substitution der beiden Chloratome durch  $OC_6H_5$  erfolgt. Es fällt schwer, den Versuch so zu leiten, daß die Substitution auf der ersten Stufe bei  $OP(OR)_2Cl$  stehen bleibt.

In der Erwartung, Verbindungen mit einem gleichzeitig Schwefel und Stickstoff enthaltenden Ringsystem zu erhalten, wollten seinerzeit Autenrieth und Rudolph<sup>5)</sup> *o*-Phenyldiamin und Hydrazin-Hydrat auf Äthylen-disulfochlorid einwirken lassen; aber schon bei einem Versuche mit Anilin in verdünntester Benzol-Lösung spaltete das Disulfochlorid unter Bildung von Äthylen-sulfonsäureanilid,  $CH_2:CH.SO_2.NH.C_6H_5$ , Schwefeldioxyd ab.

Es war zu erwarten, daß die Abspaltung von  $SO_2$  aus dem Trimethylen-bis-sulfochlorid,  $Cl.SO_2.[CH_2]_3.SO_2.Cl$ , in dem die  $SO_2Cl$ -Gruppen in der Stellung  $\alpha, \gamma$  sich befinden, durch Ammoniak und andere Basen nicht erfolgen würde. Dies war auch der Fall. Das Trimethylen-bis-sulfochlorid, eine schön krystallisierende Substanz, ist aus Trimethylenbromid leicht erhältlich. Mit Hilfe desselben kann das noch nicht beschriebene Bis-sulfon-

\*) B. 49, 63 [1916].

\*) B. 34, 3467 [1901].

amid  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ , das Bis-sulfonanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und das Bis-sulfonphenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  leicht dargestellt werden. Bei Versuchen mit Hydrazin-Hydrat und mit *o*-Phenylendiamin konnte ein Ringschluß nicht erzielt werden. Das erstere lieferte stets das Trimethylen-bis-sulfonhydrazid,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ , und das letztere das Trimethylen-bis-[sulfon-*o*-aminoanilid],  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ .

Die Abspaltung von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  aus dem Trimethylen-bis-sulfonamid, die zum Trimethylen-disulfon-imin,  $[\text{CH}_2]_3\langle\frac{\text{SO}_2}{\text{SO}_2}\rangle\text{NH}$ , führen sollte, konnte nicht verwirklicht werden; ebensowenig hatten Versuche Erfolg, mittels der Mercaptide von zweiwertigen Thioalkoholen zu Verbindungen wie  $[\text{CH}_2]_3\langle\frac{\text{SO}_2\cdot\text{S}}{\text{SO}_2\cdot\text{S}}\rangle[\text{CH}_2]_3$  zu gelangen.

### Beschreibung der Versuche.

Phenoxy-phosphoroydichlorid,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ .

Aus dem nach Jacobsen (l. c.) erhaltenen Reaktionsgemisch aus Phenol und Phosphoroychlorid wird das „Dichlorid“ zweckmäßig durch wiederholt ausgeführte fraktionierte Destillation im Vakuum rein erhalten. Sdp.  $138^\circ$  bis  $140^\circ$  bei 14 mm.

*p*-Tolyloxy-phosphoroydichlorid,  $\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ .

In gleicher Weise erhalten, nämlich durch Erhitzen von *p*-Kresol (1 Mol.) mit Phosphoroychlorid (1 Mol.) auf etwa  $140^\circ$  und anschließende wiederholte fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume. Sdp.  $145$ – $150^\circ$  bei 12 mm. Farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, die, falls sie frei von gelöstem Chlorwasserstoff ist, an der Luft nicht raucht; durch kaltes Wasser nur langsam hydrolysierbar.

Anilino-phosphoroydichlorid,  $\text{OP}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ .

Die von Michaelis<sup>6)</sup> gegebene Vorschrift haben wir in einigen Punkten wie folgt geändert. Man übergießt gut ausgetrocknetes, fein zerriebenes salzsaures Anilin (1 Mol.) mit etwas mehr als 1 Mol. Phosphoroychlorid und erwärmt das Gemisch in einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kolben zunächst im Sandbade; unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff wird die ursprünglich fast feste Masse allmählich dickflüssig. Um den zu stürmischen Verlauf der Reaktion zu mäßigen, erwärmt man von jetzt ab nur noch auf dem Wasserbade und fügt dem Gemisch etwas wasserfreies Aluminiumchlorid als Katalysator hinzu. Bei dieser Arbeitsweise verflüssigt sich das Gemisch nach einiger Zeit zu einem dicken Sirup, der beim Durchrühren mit viel Petroläther, bei gleichzeitiger guter Kühlung, nach geraumer Zeit krystallinisch erstarrt. Der gut abgesaugte Krystallbrei wird aus heißem Benzol unter Zugabe von Petroläther umkrystallisiert. Man erhält so das Monoanilino-phosphoroydichlorid in farblosen, bei  $84^\circ$  schmelzenden Nadeln, die beim Kochen mit Wasser in Anilin, Phosphorsäure und Salzsäure gespalten werden.

Phenoxy-*P*-oxo-dihydro-benzodiazphospholium (I).

Beim Schütteln von zerriebenem *o*-Phenylendiamin (2 Mol.) mit Phenoxy-phosphoroydichlorid (1 Mol.) tritt kaum Reaktion ein, beim Erhitzen bis auf etwa  $170^\circ$ , am besten

<sup>6)</sup> B. 26, 2939 [1893].

in einem Ölbad, setzt aber eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff ein, das Gemisch schmilzt dabei zusammen und nimmt fast immer eine blaugrüne Färbung an. Man erhitzt jetzt noch  $\frac{1}{4}$  Stde. und zieht nach dem Erkalten das entstandene salzsaure *o*-Phenylendiamin mit Eiswasser aus. Der ungelöst bleibende Anteil geht beim Auskochen mit Alkohol unter Rückfluß größtenteils in Lösung, die beim Erkalten zunächst gefärbte Krystalle liefert. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle werden schließlich rein weiße Prismen vom Schmp.  $185^{\circ}$  erhalten, desgleichen aus heißem Wasser.

Mit besserer Ausbeute erhält man diese Substanz, wenn eine Lösung des *o*-Phenylendiamins (2 Mole) in Benzol mit einer solchen Lösung des Phenoxyphosphoroydichlorids tüchtig geschüttelt wird; es scheidet sich alsbald ein weißer Niederschlag aus, dessen Menge mit der Zeit zunimmt. Man erhitzt das Gemisch noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß, destilliert dann das Benzol vollständig ab, entzieht dem Rückstande mit kaltem Wasser das salzsaure *o*-Diamin und krystallisiert den ungelöst bleibenden Anteil aus Alkohol oder heißem Wasser um. Man erhält farblose, silberglänzende, lange Nadeln und prismatische Krystalle vom Schmp.  $185^{\circ}$ .

0.1972 g Sbst.: 0.02248 g N (nach Kjeldahl). — 0.2360 g Sbst.: 0.1040 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.0626 g in 37.7 g Eisessig: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.12—0.13°.

$C_{12}H_{11}O_2N_4P$ . Ber. N 11.39, P 12.60, Mol.-Gew. 246.

Gef. „ 11.38, „ 12.31, „ „ 194, 233.

Das Phenoxy-*P*-oxo-dihydro-benzodiazphospholium ist in kaltem Wasser und kaltem Alkohol sowie in Äther, Benzol und Chloroform nur wenig löslich, während es von siedendem Wasser und heißem Alkohol reichlich gelöst wird. Kocht man seine Lösung in heißem Wasser einige Zeit, dampft dann zur Trockne ein, so liefert der Rückstand nach dem Umkrystallisieren die unveränderte Substanz wieder. Das gleiche ist der Fall beim Erhitzen mit verd. Salzsäure, während beim Kochen mit Alkalilauge Zersetzung eintritt.

### *P, P'*-Diphenoxy-*P, P'*-dioxo-tetrahydro-tetrazdiphosphinium (III).

Da absolutes Hydrazin-Hydrat mit Phenoxy-phosphoroydichlorid zu stürmisch reagiert, muß es vorher mit Wasser verdünnt werden. Man versetzt mit Eis gekühltes Phenoxy-phosphoroydichlorid (1 Mol.) unter Umschütteln und guter Kühlung tropfenweise mit Hydrazin-Hydrat (2 Mole), das man vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat. Man läßt das Gemisch einige Zeit in Eis stehen, fügt noch etwas Eiswasser hinzu und schüttelt gut durch. Die weiße krystallinische Substanz, die sich hierbei ausscheidet, wird abgesaugt und aus heißem Alkohol oder Wasser umkrystallisiert. Man erhält weiße, seidenglänzende Blättchen vom Schmp.  $132^{\circ}$ .

0.0725 g Sbst.: 10.3 ccm N ( $13^{\circ}$ , 732 mm). — 0.1260 g Sbst.: 0.0810 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.1068 g Sbst. in 35 g Eisessig: Gefrierpunkts-Erniedrigungen 0.35°, 0.40°.

$C_{12}H_{14}O_4N_4P_2$ . Ber. N 16.47, P 18.23, Mol.-Gew. 340.

Gef. „ 16.33, „ 17.92, „ „ 363, 318.

In Wasser und in kaltem Alkohol nur wenig löslich; ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, praktisch unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther. Erwärmt man die alkoholische Lösung mit einem Überschuß von Benzaldehyd und dampft dann auf ein kleines Volumen ein, so krystallisiert beim Erkalten Benzalazin in gelben Nadeln vom Schmp.  $110^{\circ}$  aus, während sich im Filtrat Phenol und Phosphorsäure nachweisen lassen.

Phenoxy-*P*-oxo-tetrahydro-diazphospholium (II).

Schüttelt man Äthylendiamin-Hydrat (3 Mole), das vorher mit der doppelten Menge Wasser verdünnt wird, mit Phenoxy-phosphoroxydichlorid (1 Mol.), so scheidet sich alsbald eine zähe, bei längerem Stehen in Eis fest werdende Masse aus. Diese wird mit Wasser gründlich ausgewaschen, um das entstandene salzsaure Äthylendiamin zu lösen, getrocknet und mit Alkohol längere Zeit unter Rückfluß ausgekocht. Hierbei bleibt ein weißes, mikrokrystallinisches, scharf bei 196° schmelzendes Pulver ungelöst, das in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist.

0.080 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1056 g Sbst.: 0.0582 g  $Mg_2P_2O_7$ .  
 $C_8H_{11}O_2N_2P$ . Ber. N 14.14, P 15.66. Gef. N 14.47, P 15.37.

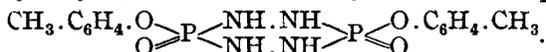
Versuche mit *p*-Tolyloxy-phosphoroxydichlorid.

Im Anschluß an die beschriebenen Versuche haben wir auch dieses Dichlorid in gleicher Weise wie das Phenoxyderivat mit *o*-Phenylendiamin, Hydrazin-Hydrat und Äthylendiamin-Hydrat in Reaktion gebracht. Ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden Dichloride diesen Basen gegenüber konnte nicht beobachtet werden.

*p*-Tolyloxy-*P*-oxo-dihydro-benzodiazphospholium  
(Phosphorsäure-*p*-tolylester-*o*-phenylendiamid),

schmilzt bei 158°, ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich.

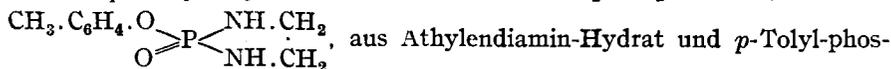
0.0970 g Sbst.: 0.0405 g  $Mg_2O_3P_7$ .  $C_{13}H_{18}O_2N_2P$ . Ber. P 11.92. Gef. P 11.63.

*P, P'*-Di-*p*-tolyloxy-*P, P'*-dioxo-tetrahydro-tetrazdiphosphinium,

Aus Alkohol glänzende rhombische Blättchen und Prismen vom Schmp. 168°, verhält sich gegen Lösungsmittel wie sein Homologes. In geschmolzenem Naphthalin ist es nur sehr wenig löslich, aber ziemlich leicht löslich in Eisessig.

0.1215 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 738 mm). — 0.1028 g Sbst.: 0.0613 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.0836 g Sbst. in 35 g Eisessig: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.25°.

$C_{14}H_{18}O_4N_4P_2$ . Ber. N 15.22, P 16.84, Mol.-Gew. 368.  
 Gef. „ 15.34, „ 16.62, „ „ 423.

*p*-Tolyloxy-*P*-oxo-tetrahydro-diazphospholium,

durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol unter Rückfluß als ein weißes, mikrokrystallinisches, bei 204° schmelzendes Pulver erhältlich, in Wasser und den organischen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1220 g Sbst.: 0.0631 g  $Mg_2P_2O_7$ . —  $C_9H_{13}O_2N_2P$ . Ber. P 14.62. Gef. P 14.41.

Anilino-*P*-oxo-dihydro-benzodiazphospholium (IV).

Aus Anilino-phosphoroxydichlorid (1 Mol.) und *o*-Phenylendiamin (2 Mole) in Benzol-Lösung nach dem an zweiter Stelle für I angegebenen Verfahren. Zur Beendigung der Reaktion ist ein Erhitzen des Benzol-Ge-

misches unter Rückfluß während 1 Stde. notwendig. Aus verd. Alkohol feine Prismen vom Schmp. 214°; in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich, in Benzol und Chloroform fast unlöslich.

0.1047 g Sbst.: 15.7 ccm N (12°, 736 mm). — 0.1020 g Sbst.: 0.0466 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  $C_{12}H_{13}ON_3P$ . Ber. N 17.41, P 12.65. Gef. N 17.44, P 12.73.

*P, P'*-Dianilino-*P, P'*-dioxo-tetrahydro-tetrazdiphosphinium (V).

6.3 g Anilino-phosphoroxydichlorid (1 Mol.) werden mit 4.5 g Hydrazin-Hydrat (3 Mole), die vorher mit 14 ccm Wasser verdünnt werden, allmählich und unter guter Eiskühlung und tüchtigem Umschütteln gemischt, dann wird mit 60—70 ccm kaltem Wasser versetzt und unter häufigem Umschütteln in Eis einige Zeit stehen gelassen. Es fällt ein weißes, krystallinisches Pulver aus, das mit Eiswasser ausgewaschen, in heißem Alkohol gelöst und mit etwa der gleichen Menge Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt wird. Man erhält so mikroskopisch feine, zum Teil schön ausgebildete Prismen vom Schmp. 208—210°. In kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Ausbeute an diesen Krystallen ist schlecht; denn aus 6.3 g „Dichlorid“ wurden immer nur 0.3—0.4 g an diesen Krystallen erhalten. Dies hängt damit zusammen, daß trotz guter Kühlung aus dem ersteren stets reichlich Anilin abgespalten wurde.

0.128 g Sbst.: 0.083 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.0477 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Gefrierpunkts-Erniedrigung 0.09—0.1°.

$C_{12}H_{16}O_2N_6P_2$ . Ber. P 18.34, Mol.-Gew. 338. Gef. P 18.08, Mol.-Gew. 382, 335.

Anilino-*P*-oxo-tetrahydro-diazphospholium,

$(C_6H_5.NH)(O)P \begin{cases} NH.CH_2 \\ NH.CH_2 \end{cases}$ , aus Anilino-phosphoroxydichlorid und Äthylen-diamin-Hydrat in der für II angegebenen Weise. Weißes, in Wasser und den organischen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver. Schmp. 232°.

0.099 g Sbst.: 18.5 ccm N (12°, 736 mm). — 0.1990 g Sbst.: 0.1140 g  $Mg_2P_2O_7$ ,  $C_6H_{12}ON_3P$ . Ber. N 21.32, P 15.73. Gef. N 21.63, P 15.96.

Darstellung des Trimethylen-bis-sulfochlorids.

Trimethylenbromid (1 Mol.) wird mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Natriumsulfit (2 Mole) unter Rückfluß so lange gekocht, bis alles Trimethylenbromid gelöst ist. Das ist meist nach 3—4-stdg. Kochen der Fall. Der beim Eindampfen dieser Lösung bleibende feste Rückstand, im wesentlichen ein Gemenge aus Bromnatrium und trimethylen-bis-sulfonsaurem Natrium, wird bei 110—120° gut ausgetrocknet, fein zerrieben und in einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Kolben mit ebenfalls zerriebenem Phosphorpentachlorid (2 Mole) möglichst gut gemischt. Der Kolben wird dann auf einem Wasserbade unter häufigem Umschütteln so lange — etwa 1 Stde. — erhitzt, bis sein Inhalt zu einer gleichmäßigen, dickflüssigen Masse zusammengeschmolzen ist. Diese gießt man unter fleißigem Umrühren allmählich auf zerkleinertes Eis, wodurch das Trimethylen-bis-sulfochlorid als ein dickes, alsbald fest werdendes Öl abgeschieden wird. Die fest gewordene Masse wird gut abgesaugt, mit Eiswasser wiederholt ausgewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure möglichst rasch getrocknet, alsdann in siedendem Benzol gelöst. Auf Zusatz von viel Petroläther zu der gut abgekühlten Benzol-Lösung krystallisiert dann das Trimethylen-bis-sulfochlorid in feinen weißen feinen Nadeln vom Schmp. 48° aus. Trimethylen-bis-sulfochlorid

ist in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich. Gegen kaltes Wasser ziemlich beständig, wird es beim Kochen damit hydrolysiert.

Beim Schütteln mit konz. wäßrigem Ammoniak geht es unter Erwärmung in Lösung; beim Erkalten kristallisiert

Trimethylen-bis-sulfonamid,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ ,  
in Blättchen vom Schmp.  $165^\circ$  aus. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem Wasser sowie in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

Trimethylen-bis-sulfonhydrazid,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ .

Aus fein zerriebenem Trimethylen-bis-sulfochlorid (1 Mol.) und Hydrazin-Hydrat (2 Mole). Schon in der Kälte tritt Reaktion ein, die aber erst beim Erwärmen zu Ende geht; das hierbei fest gewordene Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser ausgewaschen und alsdann aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält das Trimethylen-bis-sulfonhydrazid in glänzenden weißen Blättchen vom Schmp.  $168^\circ$ . In kaltem Wasser nur schwer, in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.5502 g Subst.: 0.1302 g N (nach Kjeldahl).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. N 24.10. Gef. N 23.70.

Trimethylen-bis-sulfonphenylhydrazid,  
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Aus Trimethylen-bis-sulfochlorid (1 Mol.) und Phenylhydrazin (2 Mole) durch Erhitzen in Benzol-Lösung unter Rückfluß. Aus verd. Alkohol Blättchen vom Schmp.  $190^\circ$ ; in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Auch in wäßrigen Alkaliläugen leicht löslich, fällt beim Ansäuern wieder als solches aus.

0.1863 g Subst.: 25 ccm N ( $25^\circ$ , 740 mm). — 0.061 g Subst.: 0.0720 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. N 14.50, S 16.66. Gef. N 14.32, S 16.40.

Trimethylen-bis-[sulfon-*o*-aminoanilid],  
 $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$ .

Aus Trimethylen-bis-sulfochlorid (1 Mol.) und *o*-Phenyldiamin (2 Mole) durch Erhitzen in Benzol-Lösung unter Rückfluß. Ein wiederholtes Umkristallisieren aus verd. Alkohol unter Zugabe von Tierkohle ist nötig, um eine reine Substanz zu erhalten. Gelbliche Nadeln vom Schmp.  $152^\circ$ , in Wasser schwer, in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich. Als Base ist das Bis-aminoanilid in verdünnten Säuren löslich und wird aus solchen Lösungen bei vorsichtiger Neutralisation mit Natriumcarbonat wieder ausgefällt.

0.3308 g Subst.: 0.0483 g N (nach Kjeldahl). — 0.0740 g Subst.: 0.0881 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ . Ber. N 14.50, S 16.66. Gef. N 14.62, S 16.75.

Die Darstellung einer cyclischen Verbindung durch Wechselwirkung von *o*-Phenyldiamin und Trimethylen-bis-sulfochlorid ist uns nicht geglückt, und zwar auch nicht, als beide Stoffe zusammengeschmolzen und auf höhere Temperatur erhitzt wurden. Ebenso wenig ließ sich mit Hydrazin-Hydrat ein Ringschluß verwirklichen.