

Amyl und Aethyl annimmt, aber die Entstehung aus den Aldehyden der Valeriansäure und Essigsäure — wenn die Bildung des Leucins aus Thialdin auch noch unberücksichtigt bleibt, bis sie sich bestätigt hat — widersprechen dieser Annahme.

Welches auch die Constitution dieser Verbindungen sein mag, so ist hier ein neuer Weg gefunden, Säuren in die zu ihnen gehörenden Alkohole überzuführen: Dafs einige Säuren bei Destillation ihrer Salze mit ameisensauren Salzen Aldehyde liefern, hat Piria entdeckt; dafs die Ammoniakverbindungen dieser Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure in dem Glycocoll homologe Verbindungen verwandelt werden, hat Strecker nachgewiesen; in dieser Notiz ist die Darstellung der Aminbasen aus dem Alanin und Leucin gezeigt und jene liefern bekanntlich bei Behandlung mit salpetriger Säure die Salpetrigsäure-Aether des Weingeists und Fuselöls.

---

## Zur Kenntnifs der Phosphorsäure-Amide;

von *Hugo Schiff*.

---

Von der bereits früher von Berzelius angedeuteten und neuerdings von Gerhardt und Laurent wieder in Anregung gebrachten Analogie der Chloride der organischen sauerstoffhaltigen Radicale mit den anorganischen sogenannten Oxychloriden (Acichloride Berz.) ausgehend, schien es mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob in letzteren wirklich ein in andere Verbindungen übertragbares, zusammengesetztes anorganisches Radical enthalten sei.

Ich eröffnete die Untersuchungen über die Oxychloride mit dem Phosphoroxychlorid, welches nach Gerhardt

und Laurent als das Chlorid des dreibasischen Radicals Phosphoryl, als  $\left. \begin{smallmatrix} \text{PO}_2 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix} \right\}$  entsprechend  $\left. \begin{smallmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{smallmatrix} \right\}$  zu betrachten ist.

*Triphosphamid.* — Bringt man nach der Angabe von Wurtz Phosphorylchlorid mit trockenem Ammoniakgas zusammen, so entsteht eine feste weisse Substanz. Ich erhielt diese Substanz durch langsames Zuleiten des Gases zu dem Chloride, welches letztere sich hierbei mässig erhitzte. Nachdem man die weisse Masse mehrmals mit dem Glasstab zerstoßsen und von Neuem der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, läßt man sie noch einige Zeit unter öfterem Umschütteln in dem verschlossenen und mit Ammoniakgas gefüllten Gefäße und behandelt den Inhalt schliesslich mit Wasser, welches viel Salmiak auflöst und eine schneeweiße unkrystallinische Substanz zurückläßt, welche auf ein Filter gebracht und bis zur Entfernung alles Salmiaks ausgewaschen wird.

Die so erhaltene Verbindung wird durch längeres Kochen mit Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren kaum angegriffen. Sehr schwer zersetzbar ist sie durch längeres Kochen mit starker Salpetersäure oder Salzsäure, leichter durch Königswasser. Von concentrirter Schwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure wird sie bei einigem Erwärmen ziemlich leicht gelöst. In der Lösung findet sich Ammoniak und Phosphorsäure. Durch Natronkalk wird die Verbindung nicht vollständig zersetzt. Bei Schmelzen mit Kalihydrat tritt starke Ammoniakentwicklung ein; die Schmelze enthält phosphorsaures Kali, kein Chlorkalium. Wird die Substanz für sich bei möglichstem Luftabschluß erhitzt, so entweicht ebenfalls viel Ammoniakgas und es bleibt eine graue Substanz, welche mit Kalihydrat geschmolzen wieder Ammoniak ausgiebt und phosphorsaures Salz im Rückstande läßt.

0,604 Grm. (I.) und 0,456 Grm. (II.) wurden in einem verschlossenen Porcellantiegel erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte.

	I.	II.	in 100 Th.
Es betrug der Rückstand	0,386	0,290	63,75
„ „ „ Ammoniakverlust	0,218	0,166	36,25
	0,604	0,456	100,00.

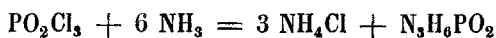
Zur Bestimmung des Phosphors wurden 0,576 Grm. in heisser Schwefelsäure aufgelöst, allenfallsige niedere Säuerungsstufen des Phosphors mittelst Salpeter oxydirt, die neutralisirte Lösung mit Ammoniak und Salmiak versetzt und mit schwefelsaurer Magnesia gefällt. Es wurden so 0,679 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, entsprechend 0,189 Grm. oder 32,8 pC. Phosphor.

Der Stickstoff wurde auf die Weise bestimmt, daß ich eine abgewogene Menge in einem tubulirten Retörtchen mit Kalihydrat schmolz. Durch vorsichtiges Erhitzen wurde alles Spritzen vermieden. Das Ammoniak wurde wie gewöhnlich aufgefangen und zuletzt durch ein im Tubulus angebrachtes Röhrchen, dessen Spitze abgekneipt wurde, Luft durch den Apparat gesaugt.

0,066 Grm. gaben bei dieser Behandlung 0,0301 Grm. oder 45,6 pC. N.

Die bei der Stickstoffbestimmung in der Retorte gebliebene Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und zur Entfernung der Kieselsäure zur Trockne abgedampft. Der mit Wasser aufgenommene Rückstand wurde mit Magnesiasalz gefällt. Die angewandten 0,066 Grm. Substanz gaben 0,077 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0215 Grm. oder 32,57 pC. Phosphor.

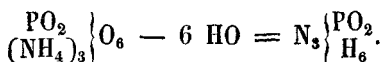
Wenn wir die Zersetzung des Chlorids mit dem Ammoniak durch die Formel :



ausdrücken, so erhalten wir für letztere Verbindung die folgenden Zahlenwerthe :

	Berechnet		Gefunden	
3 N	42,0	44,1	45,60	—
6 H	6,0	6,3	—	—
1 P	31,4	32,9	32,57	32,8
2 O	16,0	16,7	—	—
	95,4	100,0.		

Diese Verbindung ist als das vom Typus  $N_3H_9$  derivirende Amid der dreibasischen Phosphorsäure, als  $N_3 \left\{ \begin{smallmatrix} PO_2 \\ H_3 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right.$  zu betrachten und entspricht dem neutralen (dem sogenannten basischen) phosphorsauren Ammoniak minus 6 Aeq. Wasser :

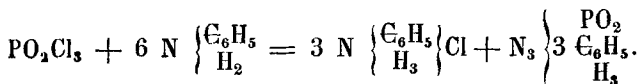


*Triphenylphosphamid.* — Bringt man Phosphorylchlorid mit wasserfreiem Anilin zusammen, so wird das Ganze sogleich in eine feste weisse Masse umgewandelt. Zur Vervollständigung der Reaction wird die weisse Masse etwas erwärmt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugegeben, welches salzsaures Anilin auflöst und das Anilamid als weisse Masse zurückläßt.

Diese Substanz ist viel leichter zersetzbar als das Triphosphamid. Beim Erhitzen entweicht eine ölige Substanz (Anilin ?) und der Rückstand scheint aus demselben Körper zu bestehen, der unter gleichen Verhältnissen aus dem Triphosphamid entsteht. — Die neutralisirte schwefelsaure Lösung giebt die Reaction auf Anilin. Mit Kali geschmolzen tritt Anilingeruch auf und es bleibt phosphorsaures Alkali.

0,312 Grm. gaben 0,105 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,0296 Grm. oder 9,5 pC. Phosphor.

Die Formel  $N_3 \left\{ \begin{smallmatrix} PO_2 \\ (C_6H_5)_3 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right.$  würde 9,7 pC. P verlangen. Die Verbindung entsteht nach der Gleichung :



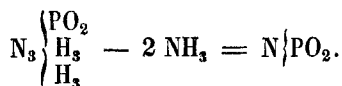
*Trinaphtylphosphamid.* — Wird Naphtylamin mit Phosphorylchlorid in zugeschmolzener Röhre im Wasserbade erwärmt, so tritt Reaction ein und es bildet sich eine feste Masse. Kaltes Wasser zieht Chlornaphtylammonium aus derselben aus und hinterlässt eine gefärbte, leicht zersetzbare Substanz. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Naphtylamin und es bleibt phosphorsaures Kali. Die Lösung in Säuren giebt die Naphtylaminreaction. Der Analogie nach scheint die Verbindung  $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{c} \text{PO}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$  zu sein.

*Sulfotriphosphamid.* — Behandelt man Sulfophosphorylchlorid  $\text{PS}_2\text{Cl}_3$  mit Ammoniakgas, so entsteht ebenfalls eine weisse Masse, welche durch kaltes Wasser sehr bald, durch heisses Wasser sogleich unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird. Weingeist zieht Salmiak aus, zersetzt indessen auch immer einen kleinen Theil des Amids, so dass es mir nicht gelang, eine zur Analyse geeignete Substanz zu erhalten. Die weisse Masse scheint neben Salmiak die dem Triphosphamid entsprechende Schwefelverbindung  $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{c} \text{PS}_2 \\ \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$  zu enthalten. Beim Erhitzen bei Luftabschluss entweicht ausser Salmiak Ammoniakgas und es bleibt eine weisse, schwer zersetzbare Substanz.

*Sulfotriphenylphosphamid.* — In der durch Zusammenbringen von Sulfophosphorylchlorid mit Anilin sogleich entstehenden weissen Masse scheint neben salzsaurem Anilin sich die Verbindung  $\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{c} \text{PS}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H}_3 \end{array} \right\}$  zu befinden. Beide Substanzen sind nicht von einander zu trennen.

*Biphosphamid.* — Das sich auf 2 Aeq. Ammoniak beziehende und dem sauren (dem s. g. neutralen) phosphorsauren Ammoniak entsprechende Amid  $N_2 \begin{Bmatrix} PO_2 \\ H_3 \end{Bmatrix}$  ist von Gerhardt dargestellt und Phosphamid genannt worden. Liebig und Wöhler hatten es bereits früher als Phosphorstickstoffbihydrat in die Wissenschaft eingeführt. Es ist mir nicht gelungen, diese Verbindung durch schwächeres Erhitzen des Triphosphamids darzustellen.

*Monophosphamid.* — Beim Erhitzen des Triphosphamids bei Luftabschluss entweichen 2 Aeq. Ammoniak und es bleibt das dem Typus  $NH_3$  angehörige und dem zweifach-sauren (dem s. g. sauren) phosphorsauren Ammoniak — 6 HO entsprechende Amid :

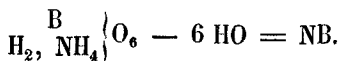


Hierbei müßte ein Ammoniakverlust von 35,7 pC. statthaben. Die oben gefundenen Werthe 36,09 und 36,42 pC. geben einen mittleren Verlust von 36,25 pC. Ammoniak.

0,216 Grm. in concentrirter heißer Schwefelsäure gelöst, gaben 0,379 Grm. Magnesiasalz, entsprechend 0,106 Grm. oder 49,08 pC. Phosphor, während die Formel  $NPO_2$  51,1 pC. P verlangt.

Das Monophosphamid ist fast noch unangreifbarer als das Triphosphamid. Es wird durch Schmelzen mit Kali unter Ammoniakentwicklung zersetzt, schwer zersetzbar ist es durch Natronkalk. Diese Verbindung wurde schon früher von Gerhardt durch Erhitzung der vorhergehenden Verbindung erhalten und Biphosphamid genannt.

Der Borstickstoff scheint das dem Monophosphamid analoge Glied der dreibasischen Borsäure zu sein :



Ich konnte indessen das Monophosphamid nicht auf ähnliche Weise erhalten.

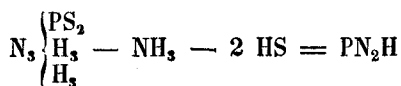
Wir haben hier eine Reihe von Verbindungen, welche sich nicht als Phosphorsäuren mit drei vertretenen Sauerstoff-äquivalenten betrachten lassen, deren Constitution jedoch eine sehr einfache Erklärung zuläßt, wenn wir Erscheinungen zu Hilfe ziehen, die sich uns auf einem anderen Theile des chemischen Gebiets darbieten: wenn wir in diesen Verbindungen ein zusammengesetztes anorganisches Radical  $\text{PO}_2$ , welches die Stelle von 3 H vertreten kann, annehmen. Durch diese Annahme würde freilich die Erklärung der organischen Chemie als „Chemie der zusammengesetzten Radicale“ einen Stoß erleiden. Aber ist denn diese Unterscheidung nicht veraltet, sind die Grenzen zwischen beiden Gebieten nicht durchbrochen, seitdem die vielen Wechselbeziehungen zwischen denselben aufgefunden sind, seit man uns, unter dem Vorgange Wöhler's, gelehrt hat, organische Verbindungen gleichsam aus den Elementen zusammenzusetzen? Wenn es Berzelius im Jahre 1817 ausgesprochen hat, daß das über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der anorganischen Chemie Bekannte als Leitfaden zur Beurtheilung der organischen Verbindungen dienen solle, und letzterer Theil der Wissenschaft während dieser vierzig Jahre so überaus bedeutende Fortschritte gemacht hat, sollte nun heute die betagte Pflegemutter vom herangewachsenen Zögling nicht dieselbe Unterstützung zurücknehmen dürfen, welche sie ihm vor vierzig Jahren dargeboten hat?

Ich komme nun noch zu einigen Bemerkungen über andere Phosphorverbindungen.

*Phosham (s. g. Phosphorstickstoff).* — Bei seinen Untersuchungen über diesen Körper hatte H. Rose constant einen kleinen Wasserstoffgehalt gefunden. Er glaubte denselben vernachlässigen zu dürfen und gab der Verbindung die Formel

$\text{PN}_2$ , welche eine sehr verwickelte Entstehungsgleichung erfordert. Gerhardt fand bei Wiederholung der Rose'schen Versuche ebenfalls einen Wasserstoffgehalt und stellte daher die Formel  $\text{PN}_2\text{H}$  auf, wonach sich die Entstehung des Körpers einfach erklären lässt und er als  $(\text{NH}_4)_2\text{H}\left\{\begin{smallmatrix} \text{PO}_2 \\ \text{O}_6 \end{smallmatrix}\right\} - 8 \text{HO}$  erscheint.

— Durch die Güte des Hrn. Obermedicinalrath Wöhler kam ich in den Besitz eines von den Untersuchungen von Liebig u. Wöhler über diesen Gegenstand herrührenden Präparats. Nachdem dasselbe zwei Tage lang getrocknet worden war, gab es für sich erhitzt kein Wasser, sogleich jedoch bei Erhitzung mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd. Von der Abwesenheit allen Salmiaks hatte ich mich überzeugt. Es scheint dieser Körper sonach wirklich Wasserstoff zu enthalten und eine aus Phosphor und Stickstoff bestehende Verbindung bis heute nicht zu existiren. Die beim Erhitzen des Sulfotriphosphamids zurückbleibende Substanz enthält keinen Schwefel mehr, und scheint, ihrem Verhalten nach, Phospham zu sein, welches sich nach der Gleichung :

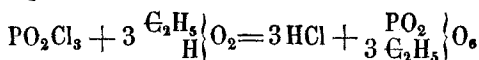


bilden würde.

*Phosphorsäureäther.* — Bei Behandlung von Phosphorylchlorid mit gewöhnlichem Weingeist erhält man Aetherphosphorsäure; nimmt man jedoch absoluten Alkohol, so erhält man nach Abdunstung der Salzsäure und des Weingeists eine ölige Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Phosphorsäureäthers zeigt. Die Substanz ist, wie alle neutralen Phosphate, sehr leicht zersetzbar. Kaltes Wasser bewirkt nach kurzer Zeit, sogleich aber beim Kochen, saure Reaction. Bei Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefäßen tritt ebenfalls bald Säuerung ein. Es scheinen sich hierbei Aether-

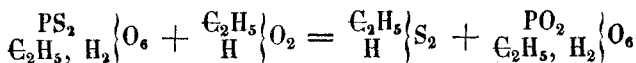


phosphorsäuren zu bilden. Der Aether möchte wohl nach der Gleichung :



entstehen und dieß vielleicht einen Weg zur Darstellung anderer anorganischer Aethylverbindungen abgeben.

Eine interessante Zersetzung bot sich bei Einwirkung des Sulfophosphorylchlorids auf Weingeist in der Wärme dar. In der Kälte entsteht hierbei nach Clöz die Aethersulfophosphorsäure  $\begin{matrix} \text{PS}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_6$ . Kocht man dieselbe mit Wasser, so entsteht Aetherphosphorsäure und es entweicht Schwefelwasserstoff. Kocht man Sulfophosphorylchlorid jedoch mit überschüssigem Weingeist, so entsteht alsbald penetranter Mercaptangeruch. Versetzt man nun mit viel Wasser, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche keinen Phosphor enthält, durch Kochen mit Salpetersäure schweflige Säure entwickelt und offenbar eine Schwefeläthylverbindung ist. Ich möchte sie am ehesten für Mercaptan halten, welcher noch einige Unreinlichkeit enthält, da das Product in Wasser untersank und beim Erwärmen nicht an die Oberfläche ging (Bisulfuret). Es würde sich dann die Bildung nach dem Schema :



erklären lassen und die Zersetzung durch Weingeist derjenigen durch Wasser analog sein.

Phosphorylchlorid wirkt auf phosphorsaures Silberoxyd, womit ich es zur Bildung eines Anhydrids zusammenbrachte, selbst im Chlorcalciumbade nicht ein. Aus Jodkalium macht es das Jod frei. Cyankalium scheint es unangegriffen zu lassen. Mit Cyanquecksilber und Sulfocyankalium scheint eine Zersetzung vor sich zu gehen, ich erhielt indessen bis

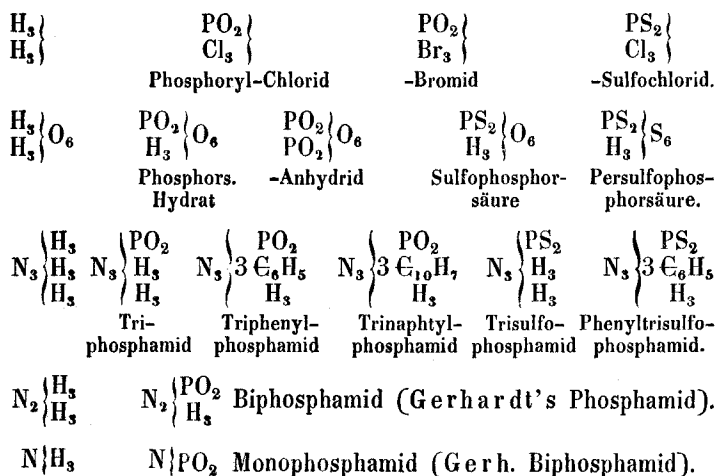
jetzt kein genügendes Resultat und werde diese Arbeiten später nochmals aufnehmen.

Um zu erfahren, ob Phosphorwasserstoffgas auf das Phosphorylchlorid dem Ammoniak analog einwirkt, setzte ich das Chlorid mehrere Stunden lang einem Strom des Gases aus; es bildete sich jedoch keine feste Verbindung und scheint überhaupt nicht darauf einzuwirken.

Auf wasserfreie Phosphorsäure wirkt Ammoniakgas heftig und unter starker Wärmeentwicklung ein. Das Product der Einwirkung ist eine (vielleicht durch amorphen Phosphor) gelbroth gefärbte Substanz von geschmolzenem Ansehen, welche Stickstoff enthält und an der Luft zerfließt. Ob es eine Aminsäure oder irgend ein neutrales Amid ist, werden weitere Untersuchungen darthun. Mit Anilin giebt die wasserfreie Phosphorsäure ebenfalls eine feste Verbindung.

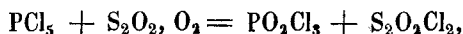
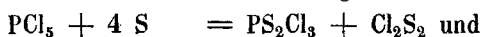
Wenn wir in der dreibasischen Phosphorsäure ein Radical  $\text{PO}_2$  annehmen, so lassen sich die Verbindungen dieses Radicals nach den von Gerhardt vorgeschlagenen Grundformen wie folgt ordnen:

Grundform:



Schließlich hätten wir noch der Verbindungen  $\text{PS}_4\text{Cl}_5$  und  $\text{PS}_2\text{O}_4\text{Cl}_5$  mit wenigen Worten zu erwähnen. Von diesen Körpern entsteht der erstere durch Einwirkung des Schwefels, der letztere durch die der schwefligen Säure auf Phosphorsuperchlorid. Was nun die Constitution dieser Verbindungen betrifft, so brauchen wir uns bei deren Beurtheilung nur ganz einfach an das zu halten, was wir, bei Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, wahrzunehmen gewöhnt sind. Bei Zusammenbringen von Benzoësäure mit Phosphorsuperchlorid entsteht das Chlorid des Radicals (Benzoylchlorid) und Phosphorylchlorid. Ebenso müßte beim Zusammenbringen von Schwefel oder schwefliger Säure mit Phosphorsuperchlorid im einen Falle Schwefelchlorid neben Sulfophosphorylchlorid, im anderen Falle das Chlorid der schwefligen Säure neben Phosphorylchlorid entstehen. Wir müssen daher, wenn anders eine durch so viele Beispiele unterstützte Analogie uns einen Schluss erlaubt, die Verbindung  $\text{PS}_4\text{Cl}_5$  als  $\text{PS}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix}\right\} + \text{Cl}\left\{\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}\right\}\text{S}_2$  und

die Verbindung  $\text{PS}_2\text{O}_4\text{Cl}_5$  als  $\text{PO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{Cl}_3 \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix}\right\} + \text{S}_2\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right\}$  betrachten und wir hätten alsdann für deren Entstehung die Gleichungen :



also ganz denselben Proceß, den wir gewöhnlich bei der Action des Phosphorsuperchlorids wahrnehmen.

Wie das Phosphorylchlorid beabsichtige ich auch die anderen sogenannten Oxychloride zu bearbeiten und werde über die Resultate dieser Untersuchungen seiner Zeit berichten.

