

100. H. N. Stokes: Ueber Diamidophosphorsäure und Diamidotrihydroxylphosphorsäure.

(Eingegangen am 19. Februar.)

Die Amide der Phosphorsäure haben zu wiederholten Malen den Gegenstand zu Untersuchungen geliefert. Keiner der hierbei entdeckten Körper ist mit Sicherheit als Derivat der Orthophosphorsäure zu betrachten. Schiff¹⁾ liess auf Phosphoroxychlorid trocknes Ammoniak einwirken und erhielt auf diese Weise einen Körper, den er als Phosphoryltriamid ansah; spätere Untersuchungen von Gladstone²⁾ und Mente³⁾ liessen die Existenz dieses aus einer derartigen Herstellungsweise hervorgegangenen Körpers als zweifelhaft erscheinen.

Die Phosphaminsäure Schiff's⁴⁾ erwies sich ebenfalls als ein nicht homogener Körper⁵⁾.

Gerhardt's Phosphamid⁶⁾, $\text{PO}(\text{NH})(\text{NH}_2)$, ist ebenfalls höchst wahrscheinlich ein complexer Körper, namentlich wenn man seine Darstellungsweise aus Phosphorpentachlorid und Ammoniak in Betracht zieht. Die übrigen Körper dieser Classe, die meistens durch Einwirkung trocknen Ammoniaks auf Phosphorpentachlorid dargestellt worden sind, sind ebenfalls complexer Natur und enthalten mehr als ein Atom Phosphor.

Vor kurzer Zeit habe ich das erste einfache Amid der Phosphorsäure beschrieben, die Monamidoorthophosphorsäure⁷⁾. Auf ähnliche Weise ist mir gelungen, die Diamidoorthophosphorsäure, $\text{PO}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ (oder vielleicht $\text{P}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$), durch Behandlung des Dichlorides der Phenylphosphorsäure mit wässrigem Ammoniak und Verseifung des resultirenden Diamidoäthers mit kaustischem Alkali zu erhalten.

Von besonderem Interesse ist es, dass diese Säure nicht nur die gewöhnlichen Salze liefert, sondern auch auf dem Wege der Addition von Basen Salze des Diamids der pentabasischen Phosphorsäure, $\text{P} \begin{matrix} < \\ < \\ < \end{matrix} \begin{matrix} (\text{NH}_2)_2 \\ (\text{OH})_2 \\ (\text{OH})_3 \end{matrix}$, welche auch mit dem Namen Diamidotrihydroxylphosphorsäure bezeichnet werden kann.

Diese Säure ist gleichfalls fünfbasisch und Salze derselben mit drei, vier und fünf Atomen Silber sind dargestellt worden.

Das Salz, welches fünf Atome Silber enthält, explodirt beim Reiben; die andern mehr oder weniger heftig beim Erhitzen. Im

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 300.

²⁾ Journ. Soc. Chem. [2], 2, 225; 4, 1, 290; 6, 64, 261; 7, 15.

³⁾ Ann. d. Chem. 248, 237.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 103, 168.

⁵⁾ Mente, Ann. d. Chem. 248, 245. ⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [3], 18, 188.

⁷⁾ Ann. Chem. Journ. 15, 198.

freien Zustande ist die Diamidotrihydroxylphosphorsäure noch nicht erhalten worden und ist wahrscheinlich nicht existenzfähig, indem aus ihr unter Wasserverlust Diamidoorthophosphorsäure entsteht.

Diamidoorthophosphorsäure

ist krystallinisch, beständig im trocknen Zustande, leicht durch Säuren zersetzbar, wird kaum durch kochende kaustische Alkalien angegriffen. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet sie ausserordentlich lösliche, nicht krystallisirende Salze. Salpetrige Säure führt sie in der Kälte in Monamidophosphorsäure und schliesslich in Orthophosphorsäure über; ein Unterschied zwischen den beiden Stickstoffatomen kann nicht wahrgenommen werden. Die Silbersalze, deren es zwei bildet, sind am besten charakterisirt; eins derselben, $\text{PO}(\text{NH}_2)_2 \text{O Ag}$, ist ausgezeichnet krystallinisch, das andere, $\text{P}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{O Ag})_2$, amorph. Das letztere geht sofort beim Kochen mit Wasser oder nach zweitägigem Stehen unter kaltem Wasser in das primäre Salz und ein prächtig dunkelrothes Salz, welches wahrscheinlich der Formel $\text{P}(\text{N Ag})(\text{NH Ag})(\text{O Ag})_2$ entspricht, über. Dasselbe verpufft beim Erhitzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter Feuererscheinung zersetzt.

Wenn das Salz $\text{PO}(\text{NH}_2)_2(\text{O Ag})\text{O}$ mit einer überschüssigen Menge mässig starker Kalilauge überschichtet wird, findet keine Abscheidung von Silberoxyd statt. Es schwillt zu einer farblosen, durchsichtigen, steifen Gallerte auf, welche auf Zusatz von mehr Wasser eine ausserordentlich zähe Lösung liefert. Die Gallerte enthält wahrscheinlich das Doppelsalz, $\text{P} \begin{matrix} \text{(NH}_2)_2 \\ \text{(OK)}_2 \\ \text{O Ag} \end{matrix}$.

Nach Verlauf einiger Stunden scheiden sich aus der Gallerte farblose Nadeln der Verbindung $\text{PO} \begin{matrix} \text{(NH}_2)_2 \\ \text{OK} \\ \text{(O Ag)}_2 \end{matrix}$, ab. Die Mutterlauge enthält dann das Kaliumdiamidophosphat und freies Alkali. Wenn das zuletzt erwähnte Doppelsalz mit kaltem Wasser gewaschen wird, so findet sofort Zersetzung in Kaliumdiamidophosphat und eine gelbgefärbte Verbindung statt, welche die Zusammensetzung $\text{P}(\text{NH}_2)_2(\text{O Ag})_3$ hat. Diese letztere, mit heissem Wasser behandelt, liefert freie Säure und eine rothbraune Substanz mit vier Atomen Silber, $\text{P}(\text{NH Ag})_2(\text{O Ag})_2(\text{OH})$. Kocht man nun diese Verbindung mit Wasser, so geht sie unter Wasserverlust in das oben erwähnte rothe Salz über.

Wenn die oben erwähnte farblose zähe Lösung beträchtlich weiter mit kaltem Wasser verdünnt wird, so resultirt eine klare weinrothe Lösung, aus welcher Kohlensäure eine amorphe Substanz aus-

fällt, die ihrem Aussehen nach frisch gefälltem Eisenoxydhydrat sehr ähnlich ist und nach dem Trocknen bei 100° identisch mit dem oben erwähnten Körper $P(NH Ag)_2(O Ag)_3 OH$ zusammengesetzt zu sein scheint. Sie explodirt schwach beim Erhitzen und geht beim Kochen mit Wasser unter Wasserverlust in das rothe Salz über.

Wird die Gallerte soweit verdünnt, dass sie nur noch 2—3 pCt. kaustisches Alkali enthält, wobei sie farblos bleibt, und wird sie dann gekocht, so setzt sie ein braunes amorphes Salz ab, welches das Aussehen von Silberoxyd hat; trotzdem hat es eine constante Zusammensetzung, die durch die Formel $P \begin{matrix} (NH Ag)_2 \\ (O Ag)_3 \end{matrix}$ ausgedrückt wird. Im trocknen Zustande explodirt es heftig beim Reiben, Erhitzen oder Zusammenbringen mit Schwefelsäure.

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, Salze mit mehr als 5 Atomen Silber darzustellen. Hier möge noch bemerkt werden, dass alle diese Salze leicht in einander übergeführt werden können.

Nach den oben angeführten Thatsachen zu schliessen, erscheint es als sicher, dass die Diamidphosphorsäure im Stande ist, sich mit einem Moleküle Wasser oder Basis zu verbinden und so das Diamid der fünfbasischen Phosphorsäure zu bilden, in welcher die Amidgruppen dieselbe Rolle spielen wie Hydroxyl, da ein Atom Wasserstoff in denselben durch Metall ersetzt werden kann.

Diese Untersuchung wird fortgesetzt mit der Absicht, das Triamid und die entsprechende fünfbasische Säure zu erhalten und auch, wenn möglich, die Salze der Pentahydroxylphosphorsäure.

Diese Untersuchung wird in ausführlicher Form im American Chemical Journal erscheinen.

University of Chicago, Januar 1894.

101. O. Kühling: Ueber die Einwirkung aromatischer Aldehyde auf para-substituirte Aniline.

(Eingegangen am 22. Februar.)

Die vorliegende Untersuchung bezweckte das Verhalten aromatischer Aldehyde gegenüber solchen primären aromatischen Aminen, in welchen die Parastellung zur Amidogruppe substituirt ist, unter dem Einfluss starker Säuren zu studiren. Die Bildung von Benzylidenverbindungen ist unter diesen Umständen ebenso ausgeschlossen, wie die Entstehung von Triphenylmethanderivaten. Ich erwartete daher, dass die eventl. eintretende Reaction unter Eingreifen der CHO-Gruppe der Aldehyde in die der Amidogruppe benachbarte