

Das nähere Studium der mittlerweile begonnenen Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenylharnstoff und seine Natriumverbindung wird wohl die Constitution dieser Verbindung aufklären.

Was nun die Einwirkung des Chloressigesters auf Benzamidnatrium anbetrifft, so musste ich die begonnene Arbeit bald wieder aufgeben, da das Natrium den Ester spaltet, ehe es noch mit dem Chlor in Reaction tritt; selbst mit Chlorameisensäureester ging die Reaction nicht wie erwünscht.

Wie einige mittlerweile ausgeführte Versuche zeigen, lässt sich das billigere Natracetamid ebenso zu den Synthesen verwenden und soll die weitere Untersuchung lehren, ob auch Natriumverbindungen von Urethan, Oxamäthan und anderen Amiden sich zu solchen Synthesen verwenden lassen. Ich ersuche daher die Herren Fachgenossen mir vorläufig dieses Gebiet zu überlassen.

Riga, Februar 1895. Chem. Laboratorium am Polytechnicum.

## 96. H. N. Stokes: Ueber Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen.

(Eingeg. am 8. März.)

Chlorphosphorstickstoff,  $P_3N_3Cl_6$ , ist von Liebig<sup>1)</sup> im Jahre 1832 entdeckt worden. Seitdem ist diese Verbindung von mehreren Forschern studirt worden, so von Gladstone<sup>2)</sup>, Wichelhaus<sup>3)</sup>, Hofmann<sup>4)</sup> und Couldridge<sup>5)</sup>. Trotzdem sind keine wirklich entscheidenden Fortschritte in der Erkenntniss dieses eigenthümlichen Körpers und seiner Beziehungen zu andern Verbindungen des Phosphors zu verzeichnen.

Im Zusammenhange mit meinen Arbeiten über die Amide der Phosphorsäure habe ich nun den Chlorphosphorstickstoff einem eingehenderen Studium unterworfen. Im Laufe der Darstellung grösserer Mengen dieses Körpers nach der üblichen Methode, die in der Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Salmiak besteht, fand ich, dass derselbe stets von noch mindestens zwei Verbindungen derselben empirischen Zusammensetzung begleitet wird. Eine derselben ist mit hohem Krystallisationsvermögen ausgestattet und kommt dem schon bekannten Chlorphosphorstickstoff,  $P_3N_3Cl_6$ , an Stabilität sehr nahe. Analyse, Dampfdichte und Siedepunkts-

<sup>1)</sup> Liebig-Wöhler, Briefwechsel 1, 63; Ann. d. Chem. 11, 146.

<sup>2)</sup> Quar. Journ. Chem. Soc. 3, 135, 353; Journ. Chem. Soc. [2] 2, 225.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 3, 163.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 1909.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 53, 398.

erhöhung haben zur Formel  $P_4N_4Cl_8$  geführt. Der Körper krystallisiert in Prismen, schmilzt bei  $123.5^{\circ}$  (corrigirt) und siedet bei  $328.5^{\circ}$  (Barom. 760 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampfe). Der Dampf desselben ist bei  $360^{\circ}$  noch beständig. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist nur gering und diese Eigenschaft wird zur annähernden Trennung des neuen Körpers vom leicht flüchtigen  $P_3N_3Cl_6$  benutzt. Immerhin enthält der letztere, wenn er nur auf diese Weise gereinigt worden ist, noch ungefähr fünf Procent des neuen Chlorphosphorstickstoffs.

Die endgültige Reinigung beider Körper wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol bewirkt.

Die Ausbeute an neuem Chlorphosphorstickstoff ist ungemein gering und beträgt ungefähr 10 pCt. des dargestellten  $P_3N_3Cl_6$  oder  $\frac{3}{4}$  pCt. des ursprünglich angewandten Phosphorpentachlorides (1.4 pCt. der theoretischen Ausbeute).

Ebenso wie  $P_3N_3Cl_6$ , wird  $P_4N_4Cl_8$  so gut wie gar nicht von kochendem Wasser, Säuren oder wässrigen Alkalien angegriffen. Wird dagegen dessen Lösung in Aether ununterbrochen viele Stundenlang mit Wasser geschüttelt, so tritt Zersetzung ein. Es resultiren zuerst krystallinische Chlorhydrine, welche im Aether gelöst bleiben, endlich jedoch zersetzt werden und eine ausgeprägt krystallinische Säure liefern, die sich ausscheidet.

Die Zusammensetzung der Säure ist  $P_4N_4O_8H_8 + 2 H_2O$ . Sie ist sehr schwer löslich in Wasser und von einer derartigen Stabilität, dass sie kaum angegriffen wird, wenn man sie zur Trockne mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser einkocht. Die Bildung dieser Säure kann dazu benutzt werden, um weniger als ein Procent des neuen Chlorides im bekannten Chlorphosphorstickstoff zu entdecken. Die neue Säure ist vier- und achtbasisch und liefert drei Reihen Salze, die häufig schwer löslich in Wasser sind und charakteristische Krystallformen zeigen. In diesen drei Reihen ist respective ein Viertel, die Hälfte und der ganze Wasserstoff durch Metall ersetzt. Die Silbersalze sind wasserfrei und können zur Aufstellung der Formel dienen. Die Säure ist ungemein energisch, da sie lösliche Nitrate, Chloride und Sulfate beinahe vollständig zerlegt, im schroffen Gegensatz zu den Amidophosphorsäuren. Das saure Ammoniumsalz wird durch einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure mittlerer Concentration nicht zersetzt.

Diese Säure kann angesehen werden als Tetrametaphosphorsäure, in welcher ein Drittel des Sauerstoffes durch NH ersetzt ist, und ich nenne sie deshalb Tetrametaphosphiminsäure.

Die einfache und directe Bildung derselben aus  $P_4N_4Cl_8$  lässt es sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Gruppe  $P_4N_4$  intact bleibt und dass Polymerisation eher durch Stickstoffatome als durch

Sauerstoffatome bewirkt wird. Welche der beiden desmotropischen Formeln  $[\text{PN}(\text{OH})_2]_4$  oder  $[(\text{PO})(\text{NH})(\text{OH})]_4$  der Säure zukommt, kann noch nicht entschieden werden.

Der schon bekannte Chlorphosphorstickstoff,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ , liefert auf dieselbe Weise behandelt ein gut krystallisirendes Chlorhydrin,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4\text{O}_2\text{H}_2$ , welches sich in Wasser unter Bildung von Trimetaphosphiminsäure,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_6$ , dem nächst niedrigeren Homologen der Tetrametaphosphiminsäure, löst. Die erstere unterscheidet sich jedoch von der letzteren in markanter Weise dadurch, dass sie drei- und sechsbasisch ist, ausserordentlich wasserlöslich ist und absolut kein Krystallisationsvermögen zeigt. Einige der Salze dieser Säure sind schön krystallinisch, z. B.  $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_3\text{NaBa}$ .

Auch in dieser Säure wird die Polymerisation zweifelsohne durch Stickstoffatome bewirkt.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die beiden Chlorphosphorstickstoffe als Chloride der Tri- und Tetrametaphosphiminsäure angesehen werden können.

Schüttelt man die ätherische Lösung von  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  mit wässrigem Ammoniak, so wird das krystallinische Chloramid,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$ , in grossen Mengen gebildet. Dasselbe zeigt einen gewissen Grad von Beständigkeit in wässriger Lösung und kann aus Wasser umkrystallisirt werden.

Ein anderes Product, welches bei der Destillation des Gemenges von Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid resultirt, ist ein Oel von der Zusammensetzung  $(\text{PNCl}_2)_x$ . Das Moleculargewicht dieser Verbindung ist unbekannt; sie ist weder mit Wasserdampf flüchtig noch wird sie von kochendem Wasser zersetzt. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser entsteht eine mässig lösliche krystallisirende Metaphosphiminsäure. Die letztere wird durch kochendes Wasser in Tetrametaphosphiminsäure und Ammoniumphosphat zersetzt.

Bei der Reaction zwischen Ammoniumchlorid und Phosphorpentachlorid werden noch andere Chlorphosphorstickstoffe gebildet. Dieselben werden viel leichter durch Wasser angegriffen, als die oben beschriebenen Verbindungen und entstehen in reichlicher Menge. Ich behalte mir ein weiteres Studium derselben vor.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche erfolgt im American Chemical Journal.

U. S. Geological Survey. Washington, Februar 1895.