

## 26. Rudolf Schenck: Berichtigung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. November 1926.)

In der Arbeit von Rud. Schenck und G. Römer<sup>1)</sup> „Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)“ wird eine Anzahl von Molekulargewichts-Bestimmungen, welche mit den Produkten der Einwirkung von Anilin und Piperidin auf Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid nach der Methode von Rast ausgeführt worden sind, wiedergegeben.

Bei einer Revision der Werte, die ich gemeinsam mit Hrn. Walter Grimme durchführte, zeigte sich, daß der frühere Beobachter, Hr. G. Römer, in allen Fällen Zahlenwerte für die Gefrierpunkts-Erniedrigung angegeben hat, welche die wirklichen um das drei- oder vierfache übersteigen, selbst wenn der untersuchte Stoff sich in Campher nicht löst. Um völlige Sicherheit zu erreichen, haben wir die von uns nach der Rastschen Methode gewonnenen Ergebnisse ebullioskopisch kontrolliert. Die kryoskopische Methode war leider nicht verwendbar, da die Löslichkeit der Stoffe in Eisessig und in anderen, für die Gefrierpunkts-Methode verwendeten Lösungsmitteln nicht genügend groß war. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

1. Anilid aus Triphosphornitrilchlorid,  $[\text{NP}(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)_2]_n$ . Schmp. 267°. Das Anilid löst sich in Campher nur sehr schwer auf, so daß die Rastsche Methode überhaupt nicht verwendbar ist.

0.7221 g Anilid in 22.19 g Eisessig: Sdp.-Erhöh. 0.144°, molare Sdp. Erhöh. von Eisessig 3.1°; daraus folgt als Mol.-Gew. des gelösten Anilids 700.5, für  $[\text{N}.\text{P}(\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$  ist der theoretische Wert 687.6°.

2. Piperidid aus Triphosphornitrilchlorid,  $[\text{NP}(\text{N}.\text{C}_5\text{H}_{10})_2]_n$ . Sinter.-Pkt. 231°. Beim Piperidid ist die Rastsche Methode anwendbar.

0.0137 g Piperidid in 0.1392 g Campher: Schmp.-Depress. 5.5°, 6.0°, im Durchschnitt 5.750°, molar. Schmp.-Depress. d. Camphers 40°; Mol.-Gew. des Piperidids 715.8, 656.1, im Mittel 686, ber. für  $[\text{NP}(\text{N}.\text{C}_5\text{H}_{10})_2]_3$  639.2.

3. Phenyl-hydrazid aus Triphosphornitrilchlorid. Schmp. 199—200°.

2.2032 g aus  $(\text{PNCl}_2)_3$  dargestelltes Phenylhydrazid erhöhten den Siedepunkt von 20.76 g Äthylalkohol um 0.168°, molar. Sdp.-Erhöh. des Alkohols 1.20°; Mol.-Gew. des Hydrazids 758.0, theoret. Wert bei trimerem Aufbau  $M = 777.58$ .

Daraus ergibt sich, daß die sämtlichen Einwirkungsprodukte von Anilin, Piperidin und von Phenyl-hydrazin auf Triphosphornitrilchlorid trimer sind, und daß der Molekularbau des Triphosphornitrilchlorids durch die Substitution des Chlors durch Aminreste nicht verändert wird.

Die komplizierte Konstitution ergibt sich auch für das

4. Anilid des Tetraphosphornitrilchlorids. Schmp. 244°.

0.8783 g Anilid in 14.440 g Benzol: Sdp.-Erhöh. 0.184°, molar. Sdp.-Erhöh. des Benzols 2.7; das Mol.-Gew. ergibt sich daraus zu 849.5, andere Bestimmungen ergaben 870.2 und 825.0; berechnet. Mol.-Gew. des  $[\text{P}.\text{N}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$  916.

Über die Molekulargewichts-Bestimmung des Piperidids aus der Tetra-Reihe wird später berichtet werden.

<sup>1)</sup> B. 57, 1343 [1924].

Danach sind die Anilide der beiden Phosphornitrilchloride voneinander verschieden. Sie unterscheiden sich nicht nur durch die Molekulargewichts-Bestimmung, sondern auch durch den Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte weichen um  $23^{\circ}$  voneinander ab. Danach kann keine Rede davon sein, daß die Einwirkung der angegebenen Amine auf Phosphornitrilchloride einen völligen Abbau zu monomeren Stoffen herbeiführt. In einer demnächst erscheinenden Abhandlung werden wir zeigen, daß der Abbau zu Monomeren nur mit Hilfe von tertiären Basen möglich ist.

## 27. Edmund O. von Lippmann: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen.

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

### 1. Rhamnose.

Auf den Schalen einiger Orangen, die durch Zufall lange Zeit an einem trockenen Orte liegen geblieben und stark zusammengeschrumpft waren, hatte sich ein Netz feiner, aber sehr fester, weißer, schön glänzender Krystalle abgeschieden. Die sorgfältig abgelöste und aus Alkohol umkrystallisierte Substanz erwies sich als Rhamnose,  $C_6H_{14}O_6$ ; sie enthielt 39.47% C, 7.75% H, 52.78% O (ber. 39.56, 7.69, 52.75), besaß in wäßriger Lösung bei  $c = 2.11$  anfänglich die Rotation  $\alpha_D^{20} = -7.50^{\circ}$ , nach 2 Stdn. aber  $+8.38^{\circ}$ , und lieferte ein Phenylosazon in hellgelben Nadeln, das rasch erhitzt bei  $222^{\circ}$  schmolz und in Pyridin-Lösung für  $c = 1.95$  die Drehung  $\alpha_D^{20} = +94^{\circ}$  zeigte. Vermutlich entstand die Rhamnose aus Hesperidin, das Hall als Bestandteil von Fleisch und Saft der Orange erwiesen hat<sup>1)</sup>.

### 2. Vanillin-Glykosid.

Beim Betreten eines noch jüngeren Buchenwaldes nächst Kissingen in den frühen Morgenstunden, fiel mir an schönen Tagen wiederholt ein unverkennbarer Geruch nach Vanille auf, und ein Forstbeamter teilte mir mit, daß ihm diese Erscheinung wohlbekannt sei; sie mache sich zuweilen jahrelang gar nicht bemerklich, dann aber, aus nicht näher bekannten Ursachen, wieder einmahl ganz deutlich, und am stärksten immer an der vom Sonnenlicht getroffenen Seite. Ein daraufhin vorgenommenes, sorgsames Absuchen erwies die Richtigkeit dieser Beobachtung und ergab, daß an glatten Stellen der sonnen-beschienenen Rinde hin und wieder eine zarte Efflorescenz vorhanden war, die den reinen Geruch des Vanillins zeigte und daher zunächst für solches gehalten wurde. Die Prüfung der mit vieler Mühe gesammelten kleinen Menge der Substanz bewies jedoch, daß sie im wesentlichen nicht Vanillin war, sondern Vanillin-Glykosid; sie bildete, aus sehr wenig Wasser und Weingeist umkrystallisiert, schließlich feine, weiße, fast geruchlose, etwas bitterlich schmeckende Nadeln vom Schmp.  $190^{\circ}$ , führte 2 Mol. Krystallwasser, die beim Trocknen nächst  $100^{\circ}$  völlig entwichen, löste sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in starkem Alkohol, gar nicht in Äther, besaß (getrocknet) die Drehung  $\alpha_D^{20} = -88.15^{\circ}$  (für  $c = 2.22$  in Wasser), enthielt 53.21% C, 5.84% H, 40.95% O (für  $C_{14}H_{18}O_8$  ber. 53.50, 5.73, 40.77),

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1191.