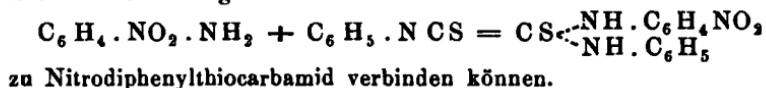


**440. S. M. Losanitsch: Ueber die Einwirkung von Phenylsenföl auf die Nitraniline.**

(Eingegangen am 24. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die drei Nitraniline (ortho, meta und para) haben einen schwachen, aber ausgesprochen basischen Charakter; deswegen war es von gewissem Interesse zu versuchen, ob sich dieselben mit Phenylsenföl nach der Gleichung:



Ich habe gefunden, dass nur *m*-Nitranilin mit dem Phenylsenföl nach dieser Reaktion sich verbinden kann.

Gleiche Moleküle von *m*-Nitranilin (Schmelzpunkt 112—113°) und Phenylsenföl habe ich in Alkohol aufgelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich nach 24 Stunden *m*-Mononitrodiphenylthiocarbamid in gelben Nadeln aus. Es schmilzt bei 155°; löst sich leicht in warmem, wenig in kaltem Alkohol; wenig auch in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse zeigte 15.16 pCt. (berechnet 15.38 pCt.) Stickstoffgehalt.

Brückner<sup>1)</sup> hat schon früher diese Verbindung durch Erhitzen von *m*-Nitranilin mit Phenylsenföl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° in unreinem Zustande erhalten, da nach ihm der Schmelzpunkt der Substanz 10° niedriger sein soll.

Aehnliche Versuche habe ich mit *o*- und *p*-Nitranilin ausgeführt, aber sie verbinden sich nicht mit dem Phenylsenföl, weder bei längerem Stehen in alkoholischer Lösung noch beim Kochen dieser Lösung, noch auch beim Erhitzen ihrer Lösung in Benzol auf 220°.

Chem. Laboratorium der fürstl. serb. Hochschule zu Belgrad.

**441. A. Claus: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl- und Benzoyleidphenylamin.**

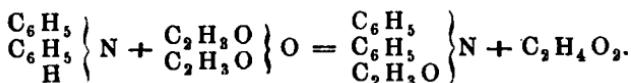
(Eingegangen am 26. Oktober.)

Schon vor mehreren Jahren hatte ich, um die interessanten, von Hrn. Wallach entdeckten und studirten Reaktionen über die Darstellung von Basen aus Säureamiden durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid näher kennen zu lernen, in dieser Richtung Versuche nachmachen lassen, und ich war dann, um mich über einige, mir

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1285.

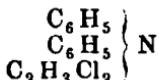
zweifelhaft erscheinende Punkte zu orientiren, dazu geführt worden, in Gemeinschaft mit Hrn. Michel die Acetyl- und später in Gemeinschaft mit Hrn. Schaare die Benzoylverbindung des Diphenylamins der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Die Idee, die diese Versuche zunächst veranlasste, war folgende: Wenn, wie es von Hrn. Wallach von vornherein angenommen worden ist, die Unbeständigkeit der in der ersten Epoche der Umsetzung entstehenden Dichloride nur darauf beruht, dass diese ein Chloratom mit dem Amidwasserstoffatom unter Bildung der von Hrn. Wallach als Imidchloride bezeichneten, sekundären Produkte austreten lassen, dann müssen die Dichloride, welche bei der gleichen Reaktion aus den analogen Derivaten von sekundären Basen entstehen, — da ja in diesem Fall kein Amidwasserstoff vorhanden ist — als beständige Körper sich darstellen lassen. — Allerdings ist in neuerer Zeit (diese Berichte XIII, 518) von Hrn. Wallach eine die letztere Frage berührende Reaktion angeführt worden: Er hat aus Acetmethylanilid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid auch unter Salzsäureabscheidung eine neue Base erhalten; allein ganz scharf erledigt diese Reaktion die oben aufgeworfene Frage doch nicht, insofern es wenigstens nicht unmöglich erscheinen muss, dass bei der Reaktion (die bei höherer Temperatur ausgeführt ist) die bekannte und verhältnismässig leicht erfolgende Umlagerung des sekundären Methylphenylaminrestes in einen primären Toluclidinrest der Salzsäureabspaltung vorausgegangen, und die letztere dann in der gewöhnlichen Weise erfolgt ist. In unseren Versuchen, die wir mit Acetyl-diphenylamin ausgeführt haben, ist eine solche Möglichkeit wohl ausgeschlossen, da der Übergang des sekundären Diphenylamins in ein primäres Amin des Diphenyls bis jetzt bekanntlich nicht hat bewirkt werden können.

Zur Darstellung des Acetyl-diphenylamins in grösseren Mengen ist es am bequemsten, Essigsäureanhydrid auf Diphenylamin im Verhältniss von 1 Molekül : 1 Molekül einwirken zu lassen; die Umsetzung erfolgt glatt nach der Gleichung:



Nach dem Entfernen der Essigsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser erhält man die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Aether rein in prachtvollen, farblosen Krystallen, die bei  $103^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen. (Merz und Weith, diese Berichte V, 284 und VI, 1511, geben den Schmp. zu  $99.5^{\circ}$  C., Willm und Girard, diese Ber. VIII, 1196, zu  $175^{\circ}$  C. an.) Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in keilförmigen Krystallen, wie sie schon von Merz und

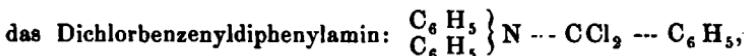
Weith beschrieben sind, aus kochendem Wasser, in dem sie ziemlich löslich ist, scheidet sie sich beim Erkalten in Blättchen ab, ebenso aus heißer Salzsäure, ohne ein Salz zu bilden; sie sublimirt unzersetzt zu feinen Nadeln. Phosphorpentachlorid wirkt auf vollkommen trocknes Acetyl diphenylamin in der Kälte nicht ein, bei über 100° C. gesteigerter Temperatur erfolgt aber sehr energische Reaktion, die zur Verkohlung führt. Beim Erwärmen des Gemenges auf etwa 90° C. geht die Einwirkung im Ganzen rubig vor sich, aber unter fortwährender Entwicklung von salzaurem Gas. Auch beim vorsichtigen Erhitzen im geschlossenen Rohr, ebenso wie beim Kochen des Gemenges in Chloroformlösung kann die Ausscheidung von Chlorwasserstoff nicht vermieden werden; kurz, auf keine Weise ist es uns gelungen, das erwartete Dichlorid zu erhalten. Aus allen den bei niederer Temperatur, d. h. unterhalb 100° C. geleiteten Versuchen resultirte nach Entfernung der Phosphorverbindungen ein in Chloroform, Aether u. s. w. lösliches, rothgefärbtes Öl, das auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, beim Trocknen im Luftbad, aber auch schon beim Stehen im Exsiccator, fortwährend Salzsäure abgab und bei den Analysen zwischen 5 bis 9 pCt. schwankenden Chlorgehalt finden liess. Die bei fortgesetztem Erhitzen dieses Produktes entstehenden Verbindungen haben wir nicht weiter verfolgt, da wir fürchten mussten, damit in das von Hrn. Wallach für sich reservirte Untersuchungsgebiet einzugreifen. Es sei nur noch erwähnt, dass wir die durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei mässiger Temperatur entstandenen Produkte direkt mit Chloroform und Wasser ausschüttelten, und dabei keinmal, auch wenn nicht viel mehr als  $\frac{1}{2}$  Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Diphenylamin angewendet war, unverändertes Acetyl diphenylamin wiedererhalten konnten, wie es doch voraussichtlich hätte der Fall sein müssen, wenn sich in der Reaktionsmasse das als primäres Produkt erwartete Dichlorid:



befunden hätte. Dagegen wurde aus den wässrigen Flüssigkeiten, je nach Umständen in bedeutender Menge eine phosphorhaltige, prachtvoll krystallisirende Verbindung gewonnen, von der unten noch weiter die Rede sein wird. Endlich wurde noch constatirt, dass das oben erwähnte chlorhaltige Öl bei der Destillation mit Wasserdämpfen Diphenylamin in beträchtlicher Menge liefert.

Namentlich diese letztere Thatsache, die doch unzweifelhaft beweist, dass bei der Reaktion der Diphenylaminrest wesentlich intakt geblieben ist, scheint mir für die hier zu erörternde Frage von Bedeutung: für die Frage nämlich, woher in diesem Fall, in wel-

chem kein Amidwasserstoff zur Verfügung steht, der zur Salzsäurebildung dienende Wasserstoff stammt; und es wird dadurch die schon an und für sich am nächsten liegende Ansicht, dass er aus der Methylgruppe des Acetylrestes herrühre, wesentlich gestützt. Dazu muss besonders hervorgehoben werden, dass in dem gleichen Sinn Hr. Wallach schon lange den weiteren Salzsäureaustritt aus seinen Imidchloriden interpretirt, und die Berechtigung zu dieser Erklärung dadurch nachgewiesen hat, dass das Benzanilidimidchlorid einer solchen Salzsäureabspaltung sich nicht fähig erweist. — Wenn nun durch diese letztere Beobachtung auch constatirt ist, dass der Wasserstoff von Phenylgruppen im Allgemeinen nicht unter gleichen Umständen, wie der Wasserstoff von Methylgruppen, zur Abspaltung von Salzsäure geneigt ist, so schien es mir doch nicht ganz überflüssig zu sein, zur weiteren Feststellung dieser Thatsache noch einen Schritt weiter zu gehen, und die Phosphorpentachloridreaktion auf Benzoyldiphenylamin auszudehnen, zumal zu erhoffen war, dass das aus dieser Verbindung sich ableitende Dichlorid,



nun als beständiger Körper zu isoliren sein dürfte. — In der That hat diese Voraussetzung denn auch durch Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Schaare ausgeführt habe, wenigstens bis zu einem gewissen Grad ihre Bestätigung gefunden; Allein in wirklich glatter Reaktion dieses Dichlorid als einziges Produkt zu erhalten, ist uns bis jetzt nicht gelungen, vielmehr wurde stets Entbindung von salzaurem Gas während des ganzen Verlaufs der Einwirkung beobachtet.

Das zu unsern Versuchen dienende Benzoyldiphenylamin haben wir nach Hofmanns Vorschrift (Lieb. Ann. 132, 166) aus Benzoylchlorid und Diphenylamin mit Leichtigkeit rein erhalten: die schönen, farblosen Krystallnadeln, wie sie namentlich aus heißer weingeistiger Lösung anschliessen, schmelzen bei  $180^\circ\text{ C}$ . — Die Reinheit unseres Präparates beweist die folgende Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	83.51	83.31 pCt.
H	5.50	5.87 -

Phosphorpentachlorid wirkt auf die trockne Verbindung nicht ein, und auch beim Erhitzen des Gemenges auf  $100^\circ\text{ C}$ . erfolgt die Einwirkung unter schwacher Entwicklung von Salzsäure nur äusserst langsam; am besten gelingt die Umsetzung unter Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorpentachlorid (mehr als 1 Molekül) bei einer Temperatur von  $140^\circ\text{ C}$ ., aber auch dabei ist, selbst beim Arbeiten im geschlossenen Robr, die Abspaltung von Salzsäure nicht

zu vermeiden. — Das Reaktionsprodukt wird in Chloroform aufgenommen, und diese Lösung zur Entfernung der Phosphorverbindungen wiederholt mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, bis dieses keine saure Reaktion mehr annimmt; die entwässerte Chloroformlösung hinterlässt dann beim Eindunsten ein Gemenge von Krystallen mit einer rothen, harzartigen Substanz; Letztere, die wir noch nicht weiter untersucht haben, lässt sich durch wiederholtes Umkristallisiren aus Alkohol entfernen, und man erhält so farblose Krystallnadeln, welche bei 149° C. (uncorr.) schmelzen, und das reine Dichlorbenzenyldiphenylamin repräsentieren. Bei der Analyse wurde erhalten:

C	69.18	pCt.
H	5.00	-
Cl	21.61	-

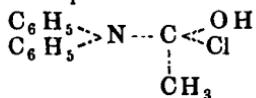
Die Formel:  $(C_6H_5)_2N \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$  verlangt:

C	69.54	pCt.
H	4.60	-
Cl	21.64	-

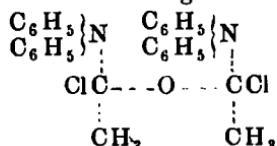
Das Bichlorid ist durch eine auffallend grosse Beständigkeit ausgezeichnet, so dass es selbst beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge keine Veränderung erleidet. — Mit der eingehenderen Untersuchung dieser Verbindung, sowie mit dem fortgesetzten Studium der ganzen Reaktion sind wir augenblicklich noch beschäftigt, und nur auf 2 Punkte möchten wir hier noch kurz hinweisen: Während nämlich, wie oben erwähnt, nach dem Ausschütteln der aus Acetyl diphenylamin erhaltenen Reaktionsmasse mit Chloroform und Wasser in der letzteren Lösung unter allen Umständen eine schön krystallisirende Phosphorverbindung enthalten ist, scheint ein analoges phosphorhaltiges Produkt aus dem Benzoyldiphenylamin nicht, oder wenigstens nur unter ganz besonderen, noch nicht näher anzugebenden Umständen, zu entstehen. — Und ebenso verläuft die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldiphenylamin in Chloroformlösung auffallend verschieden, insofern nach längerem Kochen, nachdem alles Phosphorsuperchlorid (1 Molekül) aufgenommen ist, sich plötzlich eine gelbe Krystallmasse ausscheidet, die, in Chloroform unlöslich, sich von den, ohne Anwendung von Chloroform entstehenden Produkten auch wesentlich durch ihre leichte Zersetbarkeit beim Zusammenkommen mit Wasser unterscheidet. — Sie scheint ein direktes Additionsprodukt von je einem Molekül Phosphorpentachlorid und Benzoyldiphenylamin zu sein, das durch Wasser in Salzsäure, Phosphorsäure und das ursprüngliche Amid zerlegt wird.

Es wurde bereits oben beiläufig die interessante Beobachtung erwähnt, dass für die Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und

Acetyl diphenylamin weniger als 1 Molekül des ersten genügt, um 1 Mol. des letzteren vollkommen umzusetzen: Ich glaube nicht zu irren, wenn ich für diese, auf den ersten Blick vielleicht auffallend erscheinende Thatsache einfach die Erklärung darin finde, dass die aus dem ursprünglich entstandenen Dichlorid sich abscheidende Salzsäure mit noch unangegriffener Acetylverbindung in Reaktion tritt, entweder ein Additionsprodukt



oder auch die complicirtere Verbindung:



bildend. Ob es zur Erzeugung eines solchen Produktes nötig ist, dass die Salzsäure in *statu nascendi* auftritt, oder ob auch salzaures Gas auf die bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzte Acetylverbindung in der gleichen Weise zu wirken vermag, darüber werden Versuche, die eben in Angriff genommen sind, entscheiden; dass aber Herr Wallach bei seinen bis jetzt mitgetheilten Untersuchungen einem analogen Produkt nicht begegnet ist und auch wohl nicht begegnen konnte, das dürfte seinen natürlichen Grund darin haben, dass die von ihm untersuchten Amide von Phosphorpentachlorid schon bei niederer Temperatur angegriffen werden, als die Salzsäureabspaltung aus den entstandenen Produkten erfolgt, so dass bei Anwendung gleicher Moleküle das Amid dieser Umsetzung schon vollständig anheim gefallen ist, ehe Salzsäure abgeschieden wird. — Freilich haben wir die vermutete Verbindung selbst als solche nicht isoliren können, aber wir haben unter bestimmten Umständen aus dem Produkt der Phosphorpentachloridreaktion ein weiteres Derivat erhalten können, dessen Entstehung sich auf Grund der eben gemachten Unterstellung am einfachsten erklären dürfte. Wenn man nämlich ein Gemenge von 2 Molekülen Acetyl diphenylamin mit wenig mehr als einem Molekül Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade vorsichtig bis zum Flüssigwerden erhitzt, dann die Lösung der Reaktionsmasse in Chloroform mit Wasser ausschüttelt und die aus der getrennten Chloroformlösung nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterbliebene gelbrothe, ölige Masse mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefäss mehrere Stunden stehen lässt, so scheiden sich aus der tief dunkelroth gewordenen Lösung Aggregate von sternförmig gruppirten Krystallnadeln aus. Nach dem Abpressen, Auswaschen mit kaltem Aether und wiederholten Um-

krystallisiren aus Alkohol erhält man diese Krystalle vollkommen farblos und rein mit dem constanten Schmelzpunkt 186° C. (uncorr.). — Hat man für die Umsetzung des Acetyl-diphenylamins auf 1 Molekül desselben 1 Molekül Phosphorpentachlorid oder mehr angewendet, so wird bei gleicher Behandlung des Reaktionsproduktes diese Substanz nicht erhalten, auch nimmt die alkoholische Ammoniaklösung in diesem Fall beim Stehen die tiefdunkelrote Farbe nicht an!

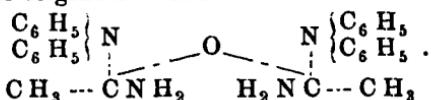
Die beschriebenen Krystallnadeln, vom Schmelzpunkt 186° C., sind in Aether nur wenig löslich, ebenso in kaltem Alkohol, dagegen lösen sie sich beim Erwärmen in letzterem leicht auf und werden aus dieser Lösung durch Wasser unverändert ausgefällt, so dass sie auf diese Weise von etwa anhängendem Salmiak leicht getrennt werden können. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur, im Luftbad schon bald über 100° C., beginnt die Substanz sich braun zu färben und entwickelt dann unter Zersetzung Dämpfe, die dem Geruch nach als Diphenylamin anzusprechen sind. In der That konnte aus den Produkten der trocknen Destillation reines Diphenylamin vom Schmelzpunkt 54° C. isolirt werden. — Bei der qualitativen Prüfung erwiesen sich die Krystalle vollkommen chlorfrei und die mit der bei 100° C. sorgfältig getrockneten Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgende Zahlen:

C	76.65	76.61 pCt.
H	7.71	7.44 -
N	13.07	- -

Es lassen diese Daten keinen Zweifel daran, dass die Substanz sauerstoffhaltig ist — aus der Differenz berechnen sich etwa 3 pCt. O — und stimmen zu der Formel,  $C_{28}H_{30}N_4O$ , welche verlangt:

C	76.71 pCt.
H	6.85 -
N	12.78 -
O	3.66 -

und sich etwa in folgender Weise auflösen lässt:

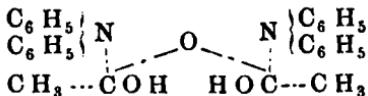


Um für diese Formel noch weitere Belege beizubringen, versuchten wir von unserer Substanz Salze, vor allen Dingen eine Platindoppelverbindung, darzustellen; allein dieses gelingt nicht, da schon in der Kälte beim Zusammenkommen mit Säuren Zersetzung unter Bildung von Ammoniaksalzen erfolgt. Auch

wenn man eine alkoholisch-ätherische Lösung der trocknen Substanz mit ganz schwach saurerer Platinchloridlösung versetzt, besteht der sofort ausgeschiedene Niederschlag nur aus Platinsalmiak, (gefunden: 44.03 pCt. Pt). Aus dem Filtrat erhält man nach dem Verdunsten des Aethers durch Fällen der bleibenden alkoholischen Lösung mit Wasser eine neue Substanz, die sich auch ohne Anwendung von Platinchlorid einfach in der Art darstellen lässt, dass man die Amidverbindung in nicht zu verdünnter Salzsäure löst und diese Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Durch Umkristallisiren aus heissem Weingeist, oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält man die neue Substanz in kleinen, glänzenden Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt  $85^{\circ}$  C. (uncorr.) Die mit der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ausgeführten Analysen liessen folgende Zahlen finden:

C 76.65 76.86 pCt.  
H 6.67 6.64 -  
N 5.80 5.88 -

Daten, die mit der Formel  $C_{28}H_{28}N_2O_3$  stimmen, welche sich aus der Formel des oben beschriebenen Körpers dadurch ableitet, dass die zwei Amidreste durch zwei Hydroxylgruppen vertreten sind. Diese Formel:



### **verlangt:**

C 76.37 pCt.  
H 6.36 -  
N 6.36 -

Wie man sieht, steht diese Formel in naher Beziehung zu der des Acetyl diphenylamins und es konnte immerhin möglich erscheinen, dass durch Erhitzen aus unserer Verbindung unter Wasserabspaltung Acetyl diphenylamin entstünde: Bei einem darauf abzielenden Versuch ergab sich jedoch, dass das nicht der Fall ist, sondern dass beim Erhitzen auf höhere Temperatur tiefere gebende Zersetzung unter Abscheidung von Diphenylamin erfolgt.

Wenn die im Vorstehenden gegebenen Formeln und Ableitungen richtig sind, dann muss bei dem Uebergang der Diamidoverbindung in die Dihydroxylverbindung gerade die Hälfte von dem Stickstoffgehalt der ersteren, oder 6.39 pCt. Stickstoff in Form von Ammoniak austreten. — Bei 2 Versuchen aber, die Hr. Michel in dieser Richtung angestellt hat, sind leider keine darauf stimmenden Zahlen erhalten worden: es berechneten sich vielmehr aus der Menge des ausgeschiedenen Platinsalmiaks nur 4.4 pCt. und 4.2 pCt. Stickstoff. — Jedenfalls sollen diese Bestimmungen wiederholt werden.

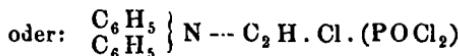
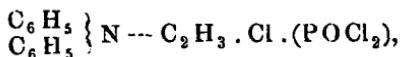
Endlich sei noch erwähnt, dass, wenn die Diamidoverbindung mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wird, in Folge tiefergehender Zersetzung ein Gemenge von Chlorammonium und Diphenylamin erhalten wird.

Wie im Vorstehenden schon verschiedentlich erwähnt wurde, erhält man beim Ausschütteln der aus der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetyl-diphenylamin hervorgehenden Reaktionsmasse mit Chloroform und Wasser in der wässerigen Lösung unter allen Umständen eine schönkristallisirende Phosphorverbindung; die reichlichste Ausbeute an diesem Produkt wird, wie wir durch besondere Versuche nachgewiesen haben, erzielt, wenn ein Ueberschuss (etwa 2 Moleküle) von Phosphorpentachlorid mit Acetyl-diphenylamin etwa 7—8 Stunden auf einem lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt werden: Nimmt man dann die ölartige Masse in einer mässigen Menge Chloroform auf und schüttelt diese Lösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser tüchtig durch, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit aus der wässerigen Flüssigkeit eine Menge kleiner, gelber Krystalle aus. — Durch Auswaschen mit Aether, in dem die neue Substanz unlöslich ist, lässt sich die gelbe Färbung fast ganz entfernen, und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man dann die reine Verbindung in wahrhaft prachtvollen, grossen, glasglänzenden, durchsichtigen Krystallen, die leicht eine hell meergrüne Farbe annehmen. Diese Krystalle besitzen jedoch nach vorläufigen krystallographischen Untersuchungen, die Hr. Prof. Klocke anzustellen die Güte hatte, nicht immer dieselbe Form, sondern sind theils rhombische Prismen, theils Tafeln, welche dem monoklinen System angehören; dem entsprechend scheinen sie auch einen wechselnden Wassergehalt zu haben, wie sich in den weiter unten angeführten Analysen zu erkennen giebt. Jedenfalls geht aus diesen Analysen hervor, dass die Verbindung auf 14 Kohlenstoffe 1 Chlor, 1 Phosphor und 2 Stickstoffe enthält, und ebenso unzweifelhaft ist es, dass dieselbe eine zweibasische Säure, und zwar eine Phosphonsäure mit der Gruppe  $(P\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{||}}})$  ist.

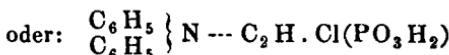
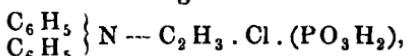
Mit den schon von Hrn. Wallach beobachteten (diese Berichte VIII, 304 u. s. w.) Phosphorderivaten, welche er bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf andere Säureamide erhalten, und in denen er die Gruppe  $(\text{POCl}_2)$  nachgewiesen hat, steht unsere Verbindung offenbar in nächster Beziehung. Die Gruppe

$(P\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{||}}})$  ist durch Einwirkung von Wasser aus  $\text{POCl}_2$  ent-

standen. Und ebenso stimme ich mit Hrn. Wallach in der Ansicht überein, dass der phosphorhaltige Rest erst in secundärer Reaktion durch Einwirkung von in erster Phase entstandenen Phosphoroxychlorid in das Molekül eingetreten ist, aber von einer Phosphaminverbindung, welche sich durch Umsetzung des Phosphoroxychlorids mit Amidwasserstoff bilden würde, wie Hr. Wallach angenommen hat, kann offenbar in unserm Falle keine Rede sein, da im Acetyl diphenylamin ja kein Amidwasserstoff vorhanden ist. Da nun weiter, wie schon oben ausdrücklich hervorgehoben wurde, aus dem Benzoyldiphenylamin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid eine ähnliche Phospherverbindung nicht, oder wenigstens nur äusserst schwierig in minimalen Mengen, erhalten werden kann, so ist auch die Annahme, dass der Phosphonrest in eine Phenylgruppe eingetreten sei, ausgeschlossen und es bleibt keine andere Wahl, als denselben an ein Kohlenstoffatom des Acetylrestes angelagert aufzufassen. Durch Addition von Phosphoroxychlorid zu, oder durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit einem der durch Salzsäureabspaltung aus dem ursprünglichen Dichlorid entstandenen, chlorärmeren oder chlornamen Produkte lassen sich aber Verbindungen von den Formeln:



und nach der Umsetzung mit Wasser:



sehr leicht ableiten, und auf eine derartige Zusammensetzung weisen die mit unserer Verbindung ausgeführten Analysen entschieden hin: Gefunden wurden nämlich bei den Analysen verschiedener Präparate:

	I	II	III
C	47.9	49.37	51.47 pCt.
H	5.93	6.01	6.06 -
Cl	10.16	10.37	10.49 -
P	—	—	9.43 -
N	—	—	4.22 -

Dem gegenüber verlangt die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot (\text{PO}_3\text{H}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$ :

C	48.4 pCt.
H	5.4 -
Cl	10.2 -
P	—
N	—

Die Formel  $C_{12}H_{10}N \cdot C_2H_3 \cdot Cl \cdot (PO_3H_9) + H_2O$  verlangt:

C	51.0	pCt.
H	5.17	-
Cl	10.7	-
P	9.41	-
N	4.24	-

Die den Analysen II zu Grunde liegende Substanz verlor nun beim Trocknen bei  $100^\circ C.$  10.2—10.02 und 10.3 pCt. Wasser, während 2 Moleküle Wasser 10.3 pCt. Wasser entsprechen. — Uebrigens scheint die bei  $100^\circ C.$  getrocknete Substanz beim Erhitzen auf höhere Temperatur noch  $1 H_2O$  abzugeben, wenigstens wurde aus einem bei  $150^\circ C.$  getrockneten Material 10.47 pCt. und 10.13 pCt. Phosphor gefunden, während die Formel  $C_{12}H_{10}N \cdot C_2H_3 \cdot Cl \cdot PO_2$  10.56 pCt. Phosphor verlangt.

Noch sei erwähnt, dass ein durch Neutralisation mit Natron dargestelltes Salz bei der Analyse einen Gehalt von 12.83 pCt. Natrium und ein aus diesem Natronsalz gefälltes Silbersalz einen Silbergehalt von 41.04 pCt. ergab, während die neutralen Salze der Formel  $C_{12}H_{10}N \cdot C_2H_3 \cdot Cl \cdot (PO_3Me_2)$ <sup>1)</sup> 12.96 pCt. Natrium, resp. 41.14 pCt. Silber berechnen lassen. — Die weitere Untersuchung dieser Phosphorsäure wird fortgesetzt.

Freiburg i. B., den 24. Oktober 1881.

#### 442. H. Tappeiner: Die Darmgase der Pflanzenfresser.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Aus den Beobachtungen, dass im Darmkanale der Pflanzenfresser sich constant viel bedeutendere Gasmengen angesammelt zeigen als in jenem der Fleischfresser, dass ferner der Harn jener Thiere viel reicher an jenen aromatischen Substanzen ist, die man mit gutem Recht als durch Fäulnissprocesse im Darmkanale entstanden ansieht, hat man geschlossen, dass diese Processe im Verdauungskanale der Pflanzenfresser viel intensiver ablaufen müssen, sich aber nicht veranlasst gefühlt, sich näher mit ihnen zu befassen, trotzdem sich damit zugleich die Aussicht eröffnete, dem bisher ganz rätselhaften Auflösungsprocesse der Cellulose im Darm der Pflanzenfresser näher zu treten, denn die Möglichkeit, dass derselbe ganz oder theilweise auf

<sup>1)</sup> Natürlich muss es bei diesen Formeln noch unentschieden gelassen bleiben, ob das Chloratom und die Phosphongruppe an demselben, oder an je einem andern Kohlenstoffatom des Acetylrestes angelagert zu betrachten sind.