lichen; auf diese Weise gelingt nämlich die Umwandlung des Allylkohols in *normalen* Propylalkohol.

Abschnitt I ist in Bonn, II und IV sind im Wurtz'schen Laboratorium in Paris, die Bemerkungen zu II sowie III, V und VI sind bis auf einige in Göttingen hinzugefügte Versuche im Universitäts-Laboratorium in Coimbra ausgeführt worden.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen, August 1870.

Ueber die Einwirkung des Phosphorchlorids und des Phosphorbromids auf verschiedene Aether;

von *L. Henry* *).

Ich habe bereits wiederholt **) die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Verschiedenheit gelenkt, welche bezüglich der Einwirkung der Chlorverbindungen der negativen Radicale im Allgemeinen und namentlich des Fünffach-Chlorphosphors und des Fünffach-Bromphosphors für das Hydroxyl (HO) einerseits und die entsprechenden Aethergruppen: das Methoxyl (CH_3O), das Aethoxyl ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) u. s. w. andererseits existirt.

Während das Hydroxyl (HO), welches auch seine Function sei: die eines Alkohols, einer Säure oder eines Phenols, leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur bei der Ein-

*) Aus Compt. rend. LXXI, 314 mitgetheilt.

**) Bulletin de l'Académie de Belgique [2] XXVII, 691; XXVIII, 211, 399 und 552.

wirkung von PCl_5 oder PBr_5 durch ein Atom Chlor oder Brom ersetzbar ist, erleiden die Aethergruppen: das Methoxyl, Aethoxyl u. s. w. unter denselben Umständen keine derartige Zersetzung und widerstehen dieselben der Einwirkung der genannten Agentien. Ich will in der vorliegenden Mittheilung einige neue Reactionen zur Unterstützung dieser allgemeinen Ansicht kennen lehren.

I. *Glycolsaures Aethyl und milchsäures Aethyl* *). — Man kennt die Einwirkung, welche der Fünffach-Chlorphosphor und der Fünffach-Bromphosphor auf die zweiatomigen und einbasischen Säuren (Alkoholsäuren), wie z. B. die Glycolsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O} \begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix}$, ausüben.

Es war vorausszusehen, daß bei Einwirkung derselben Verbindungen die Aether dieser Säuren, Aether welche gleichzeitig einatomige Alkohole sind, in derselben Weise, unter Ersetzung von (HO) durch Cl oder Br, ätherificirt und zwar zu Aethern der einfach-gechlorten oder einfach-gebromten entsprechenden einatomigen und einbasischen Säure umgewandelt werden würden. Diese Erwartung ist durch den Versuch bestätigt worden.

Der Fünffach-Chlorphosphor und der Fünffach-Bromphosphor wirken energisch und schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das glycolsäure und das milchsäure Aethyl ein; es entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure; nach der Zerstörung des entstandenen Phosphoroxychlorids oder Phosphoroxybromids mittelst Wasser bleibt der gebildete neue Aether in Form einer Flüssigkeit,

*) Das milchsäure Aethyl, von welchem hier die Rede ist, ist das

welche in Wasser unlöslich und specifisch schwerer als dieses ist; man wascht diese Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und trocknet sie mittelst Chlorcalcium.

Ich habe auf diese Art das chloressigsäure und das bromessigsäure Aethyl, das chlorpropionsäure und das brompropionsäure Aethyl *) erhalten.

Mit Ausnahme des brompropionsäuren Aethyls sind alle Producte bereits gut bekannt und besitzen sie Eigenschaften, an welchen sie leicht erkannt werden können; ich werde mich bei ihnen nicht aufhalten. Das *brompropionsäure Aethyl*, welches meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist, verdient eine eingehendere Erwähnung.

Es ist in allen Punkten der correspondirenden Chlorverbindung analog: eine farblose, klare, leichtbewegliche Flüssigkeit von ätherartigem stechendem Geruch, unlöslich in Wasser, von specifischem Gewichte 1,396 bei $+ 11^{\circ}$, ohne Zersetzung bei 159 bis 160° (uncorrigirt) siedend. 0,7134 Grm. dieser Verbindung gaben 0,7392 AgBr, was 44,09 pC. Br entspricht; die Formel $C_3H_5Br(C_2H_5)_2O_2$ verlangt 44,19 pC. Br.

Diese Einwirkungen müssen der Theorie nach vor sich gehen zwischen 1 Mol. glycolsäurem oder milchsäurem Aethyl und 1 Mol. PCl_5 oder PBr_5 ; in der Wirklichkeit verhält sich die Sache anders, denn wenn man den Aether und die Phosphorverbindung nach diesem Verhältniss anwendet, bleibt ein Theil der letzteren unverändert. Es geht nämlich neben der Hauptreaction: der von PCl_5 oder PBr_5 auf den Aether, noch eine secundäre Einwirkung vor sich: das

Phosphoroxychlorid POCl_3 und das Oxybromid POBr_3 wirken ihrerseits auf das Alkohol-Hydroxyl (HO) des ursprünglichen Aethers ein, um die complicirten Phosphorsäureäther hervorzubringen. Das ist eine ähnliche Reaction, wie die vor Kurzem von Heintz *) beschriebene des Chlorkohlenoxyds $(\text{CO})\text{Cl}_2$ und des chlorkohlensauren Aethyls $\text{CO} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \text{Cl} \end{smallmatrix}$ auf das glycolsäure Aethyl.

Es geht hieraus hervor, dafs die schliesslich zu erhaltende Ausbeute dieser Reactionen an gechlortem und gebromtem Aether viel geringer ist, als die Theorie es erwarten läfst.

Ich habe mich für jetzt, trotz des Interesses, welches diese Verbindungen bieten, nicht dabei aufgehalten, diese complicirten Phosphorsäureäther zu untersuchen; diese Producte sind wahrscheinlich nicht flüchtig, welcher Umstand ihre Reinigung erschweren mufs.

II. *Äpfelsaures und weinsaures Aethyl.* — Das Phosphorchlorid PCl_5 wirkt auch mit grosfer Lebhaftigkeit und schon in der Kälte auf das äpfelsaure Aethyl, $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_5$ **), ein; dieEinwirkung dieser Verbindung auf das weinsaure Aethyl, $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_6$, ist viel weniger lebhaft, und es ist nöthig, gelinde zu erwärmen. Man verfährt in der vorher angegebenen Weise, um das entstandene Product abzuschei-

*) Diese Annalen CLIV, 257 (Juni 1870).

**) Ich habe das äpfelsaure Aethyl durch die Einwirkung des Aethyljodürs auf äpfelsaures Silber $\text{C}_4\text{H}_4\text{Ag}_2\text{O}_5$ bei Gegenwart von wasserfreiem Aether dargestellt; die Reaction geht bei der Siedetemperatur des Aethers rasch vor sich; man verjagt diesen durch Destillation; nach diesem Verfahren läfst sich das äpfelsaure Aethyl leicht in reinem Zustand erhalten. Ich habe hinzuzufügen, dafs dieses Verfahren bereits von Berthelot zur Darstellung des weinsauren Aethyls mit Vorthail angewendet worden ist.

den und zu reinigen. Bezüglich der Ausbeute sind für diese Reactionen dieselben Bemerkungen zu machen, die ich schon im Vorhergehenden ausgesprochen habe.

Ich konnte erwarten, daß, wie in dem vorhergehenden Falle, das Alkohol-Hydroxyl (HO) ätherificirt und durch ein Atom Chlor ersetzt werde, unter Bildung von *einfach-gechlortem bernsteinsaurem Aethyl*, $C_4H_3Cl(C_2H_5)_2O_4$, bei Anwendung von äpfelsauerm Aethyl und von *zweifach-gechlortem bernsteinsauerm Aethyl*, $C_4H_2Cl_2(C_2H_5)_2O_4$, bei Anwendung von weinsauerm Aethyl. Der Erfolg der Versuche war jedoch nicht dieser Erwartung entsprechend.

Ich habe bei der Operation mit äpfelsauerm Aethyl *fumarsaures Aethyl*, $C_4H_2(C_2H_5)_2O_4$, und bei der Operation mit weinsauerm Aethyl *einfach-gechlortes maleïnsaures Aethyl*, $C_4HCl(C_2H_5)_2O_4$, erhalten.

Das äpfelsaure und das weinsaure Aethyl verhielten sich somit unter diesen Umständen wie die freie Aepfelsäure und die freie Weinsäure; bekanntlich geben diese Säuren bei der Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor *Fumarylchlorid*, $(C_4H_2O_2)Cl_2$, und *Chloromaleylchlorid*, $(C_4HClO_2)Cl_2$, welche Producte bei der Behandlung mit Wasser sich zu Fumarsäure *) und Chloromaleïnsäure **) umwandeln.

Das *fumarsaure Aethyl* ist dem bernsteinsaueren Aethyl ähnlich; es ist eine farblose, klare, nur schwach riechende Flüssigkeit, welche gegen 225^0 siedet; sein specifisches Gewicht ist $= 1,106$ bei 11^0 . Durch Behandlung desselben mit starken Basen läßt sich ohne Schwierigkeit Fumarsäure erhalten, deren Identität leicht festzustellen ist.

Das *chloromaleïnsaure Aethyl* ist eine ölige, ziemlich dicke Flüssigkeit, von fadem, ziemlich unangenehmem Geruch

*) Liés-Bodart, Compt. rend. XLIII, 391 [diese Annalen C, 325].

**) Perkin und Duppa, Compt. rend. L, 441 [diese Annalen CXV, 105].

und dem specifischen Gewichte 1,15 bei 11°, welche zwischen 250 und 260° siedet. 0,4311 Grm. dieses Körpers gaben 0,3060 AgCl, was 17,55 pC. Cl entspricht; die Formel $C_4HCl(C_2H_5)_2O_4$ verlangt 17,19 pC. Cl.

Man kann hieraus die Schlussfolgerung ziehen, *dass bei Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor und Fünffach-Bromphosphor die neutralen Aether der Alkoholsäuren sich so, wie die ihnen entsprechenden freien Säuren selbst, verhalten, bis auf das Unverändertbleiben der dem Säure-Hydroxyl (HO) entsprechenden Gruppen (CH₃O), (C₂H₅O) u. s. w.*

Ich habe der Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors eine große Zahl anderer *neutraler* Aether unterworfen: so den gewöhnlichen Aether (C₂H₅)₂O, das essigsäure, das buttersäure, das valeriansäure Aethyl, das benzoësaure Methyl und das benzoësaure Aethyl, das kohlen-säure Aethyl und das chlorkohlen-säure Aethyl (CO)Cl(C₂H₅O), das oxalsäure, das bernsteinsäure und das fumarsäure Aethyl, das glycol-säure Aethyl C₂H₂O(C₂H₅O)₂ u. a.; alle diese Aetherarten bleiben, wenn mit Fünffach-Chlorphosphor bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, unverändert. Ich habe nicht untersucht, ob unter anderen Umständen, in der Wärme z. B., eine Einwirkung stattfindet, was wahrscheinlich ist, und was dann die Producte derselben sind; für den Augenblick genügte es dem, was ich beabsichtigte, festzustellen, *dass unter den Bedingungen, unter welchen das Hydroxyl (HO), welches auch seine Function sei: die eines Alkohols, einer Säure oder eines Phenols, so energisch angegriffen wird, die Aether-Gruppen (CH₃O), (C₂H₅O) u. s. w., welches auch ihre Function sei, unangegriffen bleiben; und dies glaube ich mehr als ausreichend nachgewiesen zu haben.*

Diese Stabilität der Aether-Gruppen: des Methoxyls, Aethoxyls u. s. w. bei Einwirkung des Fünffach-Chlorphos-

phors scheint mir unter verschiedenen Gesichtspunkten Wichtigkeit zu haben; sie ermöglicht namentlich, Verbindungen darzustellen, welche die in unseren Classificationen für die einfachen hydroxylirten Derivate noch vorhandenen Lücken ausfüllen können. Ich habe schon früher *) das mit dem monochloressigsauren Aethyl isomere *Aethylglycolylchlorür* $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ kennen gelehrt, welches Chlorür in der Reihe der von der Glycolsäure sich ableitenden Verbindungen für das eigentliche Glycolsäurechlorür, $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, steht, welches mit der Monochloressigsäure isomere Chlorür unbekannt und nicht darzustellen ist.

Die *Monochlorüre* der zweiatomigen und zweibasischen Säuren, wie z. B.

die Monochlorüre der Oxalsäure und der Bernsteinsäure, existiren eben so wenig und können sogar im freien Zustande nicht bestehen. Ich hoffe, an ihrer Stelle die ätherartigen Derivate :

zu erhalten.

Ich will am Schlusse dieses Aufsatzes noch mittheilen, dafs ich glaube, jetzt bereits durch die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors auf das oxaminsaure Aethyl

halten zu haben :

*) Bulletin de l'Académie de Belgique [2] XXVII, 691.

Ich werde die Resultate der Untersuchungen, welche ich hierüber in meinem Laboratorium fortführen lasse, später mittheilen.

Ueber die Synanthrose, ein neues Kohlehydrat der Synanthereen;

von *O. Popp.*

Mit Zuckerbestimmungen der Rhizome von *Helianthus tuberosus* beschäftigt, machte ich schon vor mehreren Jahren die Beobachtung, dafs, abweichend von den bisherigen Annahmen, welche sämmtlichen Zuckerstoff der Wurzelknollen als Glucose betrachteten, der Knollensaft, nach seinem Verhalten zu alkalischer Kupfertartratlösung (Fehling'sche Lösung) und gegen polarisirtes Licht, neben etwas rechtsdrehender Glucose noch eine andere Zuckerart enthalten müsse, welche von den bis jetzt bekannten abweicht. Die directe Reductionsfähigkeit des Saftes für Fehling'sche Lösung, sowie die Ablenkungskraft auf polarisirtes Licht war zu gering, als dafs sie der ganzen Menge des in den Knollen enthaltenen Zuckerstoffs entsprochen hätte, und fand die Intensität der Wirkung gegen die beiden Agentien erst nach der Inversion mit Säuren statt. Man hätte dem Verhalten nach die fragliche Substanz als Rohrzucker betrachten können, was jedoch spätere Untersuchungen widerlegten.

Fortgesetzte Untersuchungen, ausgedehnt auf andere Glieder der Familie der Synanthereen, zeigten, dafs die fragliche Zuckerart in allen knollentragenden Compositen enthalten ist und stets das Inulin begleitet. Wegen dieses allgemeinen und constanten Vorkommens der Substanz in