

nylphosphorchlorürs mit Salpetersäure. Sie ist in heisser concentrirter Salpetersäure leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln aus. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Sie zeigt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen, Ihr Schmelzpunkt liegt bei 190°. Das schon früher beschriebene Silbersalz ergab bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	33.77	33.21.

Carlsruhe, 26. März 1877.

### 159. A. Broglie: Ueber das Verhalten von Phosphenylchlorid bei höherer Temperatur.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

Erhitzt man Phosphenylchlorid im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 280°, so spaltet es sich in Phosphorchlorür und Diphenylphosphorchlorür:



Das so erhaltene Diphenylphosphorchlorür ergab bei der Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	16.10	16.40

und eine Verbrennung der daraus erhaltenen Diphenylphosphinsäure:

	Berechnet.	Gefunden.
C	66.0	65.6
H	5.05	5.2.

Ich will hierbei bemerken, dass Phosphenylchlorid, das von seiner Darstellung her freien Phosphor enthält, am besten durch Erhitzen auf 180—200° von diesem befreit wird. Derselbe wird dann amorph und scheidet sich ab, so dass das Phosphenylchlorid bei der Destillation vollkommen rein und farblos erhalten wird. Auf jede andere Weise ist es sehr schwer den Phosphor zu entfernen. Ob und wieviel freier Phosphor in dem Phosphenylchlorid enthalten, hängt davon ab, bei welcher Temperatur es dargestellt wurde. Es scheint dass je höher die Temperatur war, desto mehr freier Phosphor auch darin enthalten ist.

Carlsruhe, 26. März 1877.

### 160. E. Erlenmeyer: Ueber die Constitution des Radicals C<sub>3</sub> H<sub>5</sub>, in dem Eugenol und Anethol.

(Eingegangen am 29. März.)

Im Jahre 1866 hatte ich die Ansicht ausgesprochen, das in den genannten Oelen enthaltene Radical C<sub>3</sub> H<sub>5</sub> sei Methyl-Vinyl



Ich war zu dieser Ansicht geführt worden: 1) durch die Beobachtung resp. Bestätigung der Thatsache, dass sowohl reines Eugenol, als auch reines Anethol bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure liefert, 2) durch die Voraussetzung, dass bei einer solchen Oxydation die Essigsäure nur aus der Gruppe  $\text{CH}_3 \text{--- C}$  hervorgehen kann<sup>1)</sup>.

Jene Thatsache ist durch neuere Erfahrungen nicht alterirt worden, auch die unter 2) angeführte Voraussetzung hat sich als richtig bewährt, nur darf man nicht mehr die Präexistenz der Gruppe  $\text{CH}_3 \text{--- C}$  in dem zu oxydirenden Körper als nothwendige Bedingung für die Bildung der Essigsäure verlangen, da, wie ich gefunden habe<sup>2)</sup>, diese Gruppe in Körpern, welche sie sicher nicht enthalten in dem Chromsäuregemisch durch die Einwirkung von Wasserbestandtheilen entstehen kann, ehe die eigentliche Oxydation beginnt.

In dem Augenblick, wo ich die Beobachtung gemacht hatte, dass Salicylsäure und Metaoxybenzoësäure bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch Essigsäure liefern, kam mir der Gedanke, die bei der Oxydation des Eugenols auftretende Essigsäure sei vielleicht in analoger Weise wie bei den genannten aromatischen Oxyssäuren aus dem Benzolkern und nicht, wie ich angenommen hatte, aus dem Radical  $\text{C}_3 \text{H}_5$  hervorgegangen. Ich fand denn auch, als ich Methyleugenol mit Chromsäuregemisch behandelte, dass eine im Verhältniss zur gebildeten Dimethoxybenzoësäure kaum nennenswerthe Menge Essigsäure entsteht, welche gewiss nur von dem Theil des Methyleugenols herrührt, dessen Benzolkern zerstört worden ist.

Dass ich hiernach die Möglichkeit, das Radical  $\text{C}_3 \text{H}_5$  im Eugenol sei Allyl nicht mehr, wie ich es früher gethan, abweisen konnte, war mir klar. Ja ich musste mir gestehen, dass die Begründung der Ansicht, es sei Methyl-Vinyl durch die nur qualitativ nachgewiesene gleichzeitige Bildung von Essigsäure und Aethmethoxybenzoësäure bei der Oxydation von Aethyleugenol auf schwachen Füßen stehe, denn die Essigsäure konnte hier nicht nur aus den Bruchstücken des gesprengten Benzolkerns, sondern auch aus dem Aethyl, das bei dieser Gelegenheit aus seiner Phenetolstellung befreit worden war, entstanden

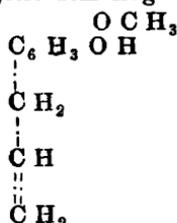
<sup>1)</sup> Tiemann und Nagai haben (diese Berichte X, 212) als Beweis gegen die Richtigkeit dieser Voraussetzung angeführt, dass bei der Oxydation der Acrylsäure Essigsäure gebildet werde. Ich kann diese Art der Essigsäurebildung nicht zugeben, da sie sich nach Versuchen von Linnemann, d. Ber. VI, 1528—80, weder durch Chromsäure noch durch Silberoxyd, noch durch Salpetersäure bewerkstelligen lässt. Freilich wohl giebt derselbe Forscher a. a. O. 1531 an, dass durch Schmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat ebenfalls keine Essigsäure (und Ameisensäure) erzeugt werde. Das ist aber nach Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Fr. Fischer angestellt habe, nicht richtig, denn wir erhielten beim Verschmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat, das ohne Verkohlung des ersteren von Statten geht, sowohl Essigsäure als Ameisensäure.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 273.

sein, da immer nur ein Theil des Aethyleugenols in Aethmethoxybenzoëssäure übergeführt wird, während ein anderer tiefer gehende Zersetzung erleidet.

Da ich die angeführten Versuche mit dem Methyl Eugenol schon vor längerer Zeit angestellt hatte, so war ich auch gar nicht überrascht durch die höchst interessanten Resultate, welche Tiemann und Nagai (diese Berichte X, 202) bei der Oxydation von Acet-eugenol mit Kaliumpermanganat erhalten haben. Die Bildung der Acetalphahomovanillinsäure bei diesem Process lässt sich kaum anders, als mit der Annahme erklären, dass das Radical  $C_3H_5$  im Eugenol die Constitution des Allyls besitzt<sup>1)</sup>.

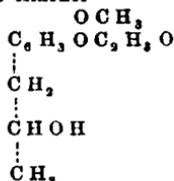
Ich habe die Erklärung, dass ich nicht mehr an meiner früheren Ansicht festhalte, sondern jetzt dem Eugenol die Constitution



zuerkenne, nicht gleich nach dem Erscheinen der oben citirten Abhandlung von Tiemann und Nagai abgegeben, weil ich einige Versuche über die Wirkung des Jodwasserstoffs auf Zimmtalkohol, mit denen ich gerade beschäftigt war, erst vollenden wollte, um zugleich eine frühere Schuld an Herrn Tiemann abtragen zu können.

Ich hatte, d. Ber. IX, 273, die Aeusserung gethan, dass mir die Abhandlungen von Tiemann und seinen Mitarbeitern über das Spaltungsprodukt des Coniferins etc. in vieler Beziehung schwer oder gar nicht verständlich gewesen seien. Ich unterliess es damals, die betreffenden mir dunklen Punkte näher zu bezeichnen weil ich dachte,

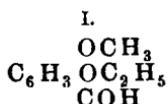
<sup>1)</sup> Wollte man die Annahme, es sei Methyl-Vinyl, festhalten, so müsste man als möglich voraussetzen, dass durch Anlagerung der Wasserbestandtheile an dieses Radical zunächst der secundäre Alkohol



dann aus diesem weiter durch Oxydation Keton und zuletzt die Acetalphahomovanillinsäure gebildet würde. Die hierbei anzunehmende Abspaltung von  $CH_3$  und Substitution desselben durch  $OH$  halte ich aber (obwohl bis jetzt kein Keton der Oxydation unterworfen wurde, in welchem sich zwischen der aromatischen Hauptkette und dem  $CO$  noch  $CH_2$  befindet) nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten der Ketone bei der Oxydation für sehr unwahrscheinlich.

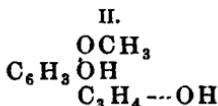
Herr Tiemann würde dieselben vielleicht selbst noch aufklären, zumal da ich ihm zu gleicher Zeit, für einen Theil wenigstens, in meiner Notiz „über die wahrscheinliche Rückbildung von Aldehyd aus Benzolabkömmlingen“ einen Fingerzeig gegeben hatte. Andererseits wollte ich selbst zum Zwecke der Aufklärung einige Versuche ausführen, zu denen ich mir erst das Material verschaffen musste. Deshalb komme ich erst heute zur Erfüllung des von Hrn. Tiemann in diesen Ber. IX, 410 ausgesprochenen Wunsches, die mir unverständlichen Punkte seiner Arbeit näher zu bezeichnen.

Tiemann und Haarmann<sup>1)</sup> beobachteten bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf das Spaltungsprodukt des Coniferins die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure<sup>2)</sup> neben Vanillin. Das war mir schwer verständlich, auch selbst dann, wenn ich, wie die Verfasser es a. a. O. 622 thaten, die Constitution



für die in der That richtige des Spaltungsproduktes gehalten hätte. Da nämlich der Aldehyd gleich Anfangs auftrat, so musste man die Annahme machen, dass das Phenetol eher angegriffen worden sei, als das Aldehydradical CO . H.<sup>3)</sup>

Später nachdem ermittelt war, dass die richtige Constitution des Spaltungsprodukts in der That die folgende ist<sup>4)</sup>



war mir die Bildung von Aethylaldehyd und Essigsäure durch Chromsäuregemisch noch schwerer verständlich. Und ich kann sie auch jetzt nur dann verstehen, wenn ich die Annahme machen darf, dass nicht die ganze Menge des in Reaction gesetzten Coniferylalkohols Vanillin lieferte, sondern ein Theil desselben weiter zersetzt wurde, so dass dessen Benzolkette das Material zur Bildung des Aethylaldehyds und der Essigsäure kann hergeben haben.

Leicht verständlich war mir dagegen das Auftreten von Aethyljodür neben Methyljodür bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Spaltungsprodukt des Coniferins, so lange die oben mit I. bezeichnete Constitutionsformel für die richtige gehalten wurde. Nachdem aber die mit II. bezeichnete als richtige erkannt worden, war

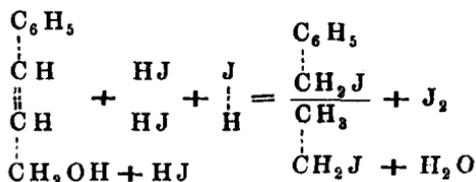
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 614.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 410.

<sup>3)</sup> Vergl. Liebig's Ann. 179, 388.

<sup>4)</sup> Diese Ber. VIII, 1133.

mir die Bildung von Aethyljodür sehr schwer verständlich. Ganz unverständlich aber ist mir noch heute, dass Tiemann nach gewonnener besserer Erkenntnis den Versuch mit Jodwasserstoff nicht wiederholt hat, um das Entstehen von Aethyljodür unter so ungewöhnlichen Verhältnissen zu bestätigen, sondern statt dessen<sup>1)</sup> sich und die Gesellschaft einfach mit den Worten beruhigt: „das bei Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf die Verbindung“ (NB. Coniferylalkohol, nicht Aethylvanillin) „gebildete Jodäthyl kann nur durch Sprengung dieser Seitenkette (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>OH) entstanden sein.“ Dass das Aethyljodür durch Sprengung der Seitenkette des Coniferylalkohols entstanden ist, dünkt mir nicht besonders wahrscheinlich, nachdem ich mich mehrfach vergeblich bemüht habe, aus Zimmtalkohol, der die gleiche — sprengbare — Seitenkette wie der Coniferylalkohol enthält, mit Jodwasserstoff Aethyljodür zu erzeugen. Es wäre ja allenfalls möglich gewesen, dass dieses in folgender Weise daraus hervorginge:



Man müsste gerade die Annahme machen, dass sich entweder die Seitenkette des Coniferylalkohols unter dem Einfluss der beiden noch vorhandenen, sauerstoffhaltigen Seitenketten gegen Jodwasserstoff anders verhält, wie die einzige Seitenkette des Zimmtalkohols, was ich nicht für unmöglich halte oder, dass ein Theil des Coniferylalkohols durch die gemeinschaftliche Wirkung von Wasserbestandtheilen und Jodwasserstoff in seiner noch Sauerstoffradicale enthaltenden Hauptkette gesprengt und so Aethyljodür gebildet werden könnte.

Hieran anschliessend sei noch einer weiteren, mir schwer verständlichen Angabe von Tiemann und Haarmann gedacht. Diese Ber. VII, 622 ist erwähnt, dass durch Jodwasserstoff aus dem Spaltungsprodukt — damals war es nach Aethylvanillin — auch Protocatechusäure (und Brenzcatechin) entstehe. Um diese Säure durch Jodwasserstoff aus Coniferylalkohol hervorgehen zu machen, müsste man seine Zuflucht zu freiem Jod nehmen, (das sich wohl bilden kann, indem sich H<sub>2</sub> aus (JH)<sub>2</sub> an CH = CH anlagert) und müsste zugeben, dass Jod und Wasser im Stande sind, von CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH oder noch unverändertem CH = CH—CH<sub>2</sub>OH zwei Kohlenstoffatome mit ihrem Anhang fortzuschaffen und den Rest (CH<sub>2</sub> oder CH) zu Carboxyl zu oxydiren. Aus dem Zimmtalkohol

<sup>1)</sup> Diese Ber. VIII, 1183.

hätte sich so Benzoesäure bilden sollen, ich habe solche aber bei meinen betreffenden Versuchen nicht nachweisen können.

Man wird nach dem Gesagten zugeben, dass meine „erste Mittheilung“ wie sich Tiemann, d. Ber. IX, 410, ausdrückt, nicht eine rein persönliche, sondern eine rein sachliche gewesen ist. Wenn sich Hr. Tiemann auf eine grosse Zahl von Fachgenossen beruft, von deren Seite er auf keine Unklarheiten in seinen Publicationen aufmerksam gemacht worden sei, so beweist er damit höchstens, dass diese Fachgenossen seine Abhandlungen nicht mit der erforderlichen Aufmerksamkeit gelesen haben, um in der Fülle von interessanten Resultaten die angeführten schwachen Punkte zu erkennen. Dass Hr. Tiemann durch die nochmalige Zusammenfassung<sup>1)</sup> der bis dahin gewonnenen Resultate mir das leichtere Verständniss der mir schwer verständlichen Beobachtungen nicht ermöglicht hat, ist klar; denn zwei von diesen Beobachtungen ignorirt er in seiner Zusammenfassung vollständig und die oben zuerst besprochene erwähnt er so beiläufig, dass man denken könnte, er halte sie noch für ebenso selbstverständlich, wie er und Hr. Haarmann es in der ersten Abhandlung d. Ber. VII, 621 gethan haben.

Ich bin weit entfernt, die Richtigkeit der von Hrn. Tiemann und seinen Mitarbeitern gemachten Beobachtungen zu bezweifeln, wiewohl ich aus eigener Erfahrung weiss, wie leicht man sich verleiten lässt, nicht ganz deutlich sprechende Erscheinungen zu Gunsten einer vorgefassten theoretischen Anschauung zu interpretiren.

In einem solchen Fall handelt man gewiss am meisten in seinem eigenen und im Interesse der Wissenschaft, wenn man die betreffenden Angaben, welche sich an eine frühere theoretische Anschauung vielleicht ungezwungen anpassen liessen mit einer neuen, aber nicht so leicht in Einklang zu bringen sind, durch Wiederholung der früheren resp. durch Anstellung geeigneter neuer Experimente zu verificiren sucht, oder sie ohne Weiteres als Irrthümer eingesteht.

Hätte Hr. Tiemann in dieser Art verfahren, so hätte er sich verschiedene Auseinandersetzungen ersparen können, welche augenscheinlich den Zweck hatten, den Leser möglichst allmählig aus der in der ersten Abhandlung aufgestellten irrthümlichen in die zum Theil durch Einfluss von Aussen veränderte, richtige Anschauungsweise hinüber zu geleiten, von welchen ich aber nicht sagen kann, dass sie zur Erleichterung des Verständnisses beigetragen haben.

Zum Schluss sei es mir gestattet, noch einige Worte über das Radical  $C_3H_5$  im Anethol hinzuzufügen. Ich habe dasselbe bekanntlich früher ebenfalls als Methyl-Vinyl betrachtet und ich habe bis jetzt auch keine genügenden Gründe gefunden, es für etwas Anderes

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 410.

zu halten. Die verhältnissmässig leichte und reichliche Bildung von Anis- und Aethylaldehyd resp. Anissäure und Essigsäure bei der Behandlung des Anethols mit Chromsäuregemisch sprechen mehr für, als gegen Methyl-Vinyl.

Doch will ich nicht eher das letzte Wort darüber sagen, als bis die Quantitäten der Oxydationsprodukte genauer bestimmt sind oder bis es Tiemann und Nagai gelungen sein wird, die Homoanissäure daraus darzustellen.

### 161. E. Erlenmeyer: Notizen.

(Vorgetragen in der Sitzung der math.-phys. Classe der k. bayr. Akademie der Wissenschaften.)

Eingegangen am 29. März.

#### 1) Das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel.

Im Jahre 1867 habe ich mitgetheilt, dass Gährungsmilchsäure durch Erhitzen mit Wasser bei Gegenwart von Schwefelsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure gespalten wird. Das Hydroxyl des Wassers wirkt hierbei oxydirend auf das Radical  $\text{CH}_3\text{---CH.OH}$  und der Wasserstoff wirkt reducirend auf das Radical Carboxyl. Die gleiche oxydirende und reducirende Wirkung des Wassers habe ich bisher bei einer ganzen Anzahl von kohlenstoffreicheren sog.  $\alpha$  Hydroxysäuren zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Da nun, wie ich mich überzeugt habe, auch die Glycolsäure, das der Milchsäure nächst niedere Glied in der Reihe der Hydroxyfett-säuren sich durch Wasser in analoger Weise wie die höheren Glieder spalten lässt, so wage ich den Schluss zu ziehen, dass auch das niederste Glied der Reihe, die Kohlensäure, einer Spaltung fähig ist in die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, die Ameisensäure, und die Hydroxylverbindung des mit dem Carboxyl vereinigten Radicals. Dieses letztere ist in der Kohlensäure bekanntlich ebenfalls Hydroxyl; die Verbindung von Hydroxyl mit Hydroxyl ist aber nicht anderes als Wasserstoffhyperoxyd, das sich bekanntermassen ähnlich wie die Aldehydhydrate sehr leicht unter Abspaltung von Wasser zersetzt. Das Anhydrid, welches hierbei entsteht, ist aber Sauerstoff.

Es dünkt mir sehr wahrscheinlich, dass die angedeutete Spaltung in Ameisensäure und Wasserstoffhyperoxyd, durch Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen bewirkt, die erste Veränderung ist, welche die Kohlensäure in den Pflanzen erleidet. Wenn man die leichte Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds in Sauerstoff und Wasser in Betracht zieht, so lässt sich das Auftreten des freien Sauerstoffs bei dem Lebensprocess der Pflanzen in der angegebenen Weise gewiss am einfachsten erklären. Es ist nicht