

310. R. Knietsch: Erklärung.

(Eingegangen am 16. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der S. 752 dieser Berichte von Hrn. Gnehm veröffentlichten Abhandlung »Ueber Chlorbenzaldehyd und Chlorindigo« findet sich folgender Schlusssatz:

»Vorstehende Arbeiten wurden auf meine Veranlassung in den Laboratorien der Farbenfabrik Bindschedler, Busch & Co. unter Mitwirkung von Hrn. Dr. Knietsch ausgeführt«.

Ich erblicke in dieser beiläufigen und an untergeordneter Stelle erfolgten Erwähnung meines Namens eine Schmälerung meiner Rechte, die ich an die Autorschaft der betreffenden Abhandlung zu haben glaube und erlaube mir dies, wie folgt, zu begründen.

Die Arbeiten wurden, soweit sie die Darstellung des Chlorindigos betreffen, auf Veranlassung des Hrn. Gnehm unternommen und unter steter Einsichtnahme seinerseits ausgeführt.

Meine »Mitwirkung« bei dieser Arbeit dagegen bestand darin, dass sämtliche Verbindungen von mir selbstständig dargestellt, untersucht und analysirt worden sind und ferner darin, dass die Erweiterung, welche die Arbeit durch die Darstellung des *o*-Amidodichlorbenzaldehydes, des grünen Farbstoffes und des Dichlorchinaldins gefunden hat, aus meiner Initiative hervorgegangen ist.

Die Ueberwindung der nicht unbedeutenden experimentellen Schwierigkeiten, welche sich namentlich der Auffindung einer praktischen Methode zur Darstellung des Dichlorbenzaldehydes entgegenstellten, war eine Aufgabe, die ebenfalls von mir gelöst worden ist.

Nach dieser Darlegung glaube ich gleiche Rechte bezüglich der Autorschaft zu genannter Abhandlung wie Hr. Gnehm beanspruchen zu dürfen.

Basel, Mai 1884.

311. A. Michaelis: Ueber Diacetylphosphorchlorür und über diacetylphosphinige Säure.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trägt man in eine Mischung von 1 Volumen Phosphorchlorür und 2 bis 2½ Volumen Aceton Chloraluminium (auf 250 g PCl_3 etwa 40 g käufliches AlCl_3) ein, so beginnt eine sehr lebhafte Reaktion unter stürmischer Salzsäureentwicklung, so dass man den Kolben am Rückflusskühler bringen und von Zeit zu Zeit durch Aufgiessen von

kaltem Wasser kühlen muss. Zuletzt erwärmt man, bis sich kaum noch Salzsäure entwickelt, und schüttelt dann die dicke ölige Flüssigkeit wiederholt mit Petroleumäther aus. Durch Abdestilliren des letzteren aus dem Wasserbade und fraktionirte Destillation des Rückstandes erhält man eine konstant bei 235°, jedoch nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit, deren Untersuchung ergab, dass sie aus Diacetylphosphorchlorür $(\text{CH}_3\text{COCH}_2)_2\text{PCl}$ bestand. Dasselbe ist farblos oder schwach gelb, hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und zersetzt sich mit kaltem Wasser, in dem es unter sinkt, langsam, rascher beim Schütteln, mit heissem Wasser unter heftiger Reaktion. Eine Chlorbestimmung ergab: 0.8752 g Substanz lieferten 0.7100 g Chlorsilber, entsprechend 20.06 pCt. Chlor, während obige Formel 19.66 pCt. verlangt. Verdampft man die wässrige Lösung auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrt, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser leicht schneeweiss erhalten werden. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{P}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

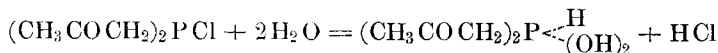
	Berechnet		Gefunden		
C	36.36	36.49	36.56	—	pCt.
H	7.57	7.71	7.64	—	»
P	15.65	—	—	15.64	>

Die Verbindung verwittert an der Luft langsam, über Schwefelsäure im Vakuum schnell. Bei 100 bis 110° verliert sie 1 Molekül Wasser. (Gefunden 9.02 pCt. Gewichtsverlust, berechnet 9.09.) Neutralisirt man die wässrige Lösung mit Ammoniak, so entsteht auf Zusatz von salpetersaurem Silber ein weisser Niederschlag des entsprechenden Silbersalzes, das in überschüssigem Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich ist. Dasselbe hat die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Ag}_2\text{P}\text{O}_4$:

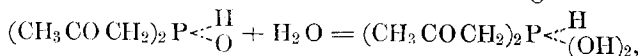
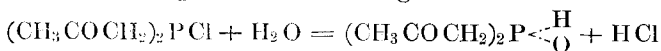
	Berechnet	Gefunden
Ag	54.81	54.7 pCt.

Die Säure ist also zweibasisch. Das Silbersalz ist etwas in heissem Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei grösstentheils unter Schwärzung resp. Reduction von Silber.

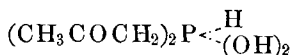
Nach Eigenschaften, Bildung und Zusammensetzung kann die beschriebene Säure nichts anderes sein als diacetylphosphinige Säure $(\text{CH}_3\text{COCH}_2)_2\text{P}\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}(\text{OH})_2$ die aus dem Chlorid nach der Gleichung sich bildet:



Wahrscheinlich geht diese Umsetzung in den beide Phasen vor sich:



d. h. die durch Wechselwirkung mit 1 Vol. Wasser gebildete Substanz ist ein Anhydrid, das, wie alle Anhydride des Phosphors, in wässriger Lösung sich sogleich hydroxyliert. Ich habe in Gemeinschaft mit Gleichmann¹⁾ früher gezeigt, dass sich das Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ durch Wasser oder Alkalien in Diphenylphosphinsäure und Diphenylphosphin zersetzt, das heisst, dass das wahrscheinlich auch hier zuerst entstehende Oxyd $(C_6H_5)_2PHO$ mit Wasser sogleich in dieser Weise zerfällt. Die substituirten Phosphorchlorüre mit sauerstoffhaltigem Radikal, von denen das Diacetylphosphorchlorür der erste Repräsentant ist, verhalten sich also charakteristisch verschieden von denen mit sauerstofffreiem Radikal. Dass die beschriebene Verbindung nicht Diacetylphosphinsäure $(CH_3COCH_2)_2PO.OH$ ist, die in ihrer Zusammensetzung sich von der phosphinigen Säure



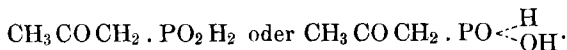
nur um 2 Atome Wasserstoff unterscheidet, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass erstere 1 pCt. Wasserstoff weniger verlangt (6,6, gefunden 7,7 pCt.), als die aufs sorgfältigste ausgeführten Bestimmungen ergaben, und dass dann die Säure einbasisch sein müsste.

Die diacetylphosphinige Säure ist eine leicht darstellbare, schön krystallisirende und sehr beständige Verbindung. Sie kann mit rauchender Salpetersäure auf 120° erhitzt werden, ohne dass sich wesentliche Mengen von Phosphorsäure bilden. Sie schmilzt unter Abgabe von Wasser bei 63 bis 54° . Bromwasser wird allmählich von der wässrigen Lösung entfärbt, ebenso Chamäleonlösung. Beim Erwärmen mit überschüssigem Brom wird Bromaceton gebildet.

Die Säure ladet nach verschiedenen Richtungen zu weiteren Untersuchungen ein. Durch Reduktion mit Natriumamalgam muss man aus derselben Derivate des Isopropylalkohols, durch Blausäure und Salzsäure solche der Oxyisobuttersäure erhalten. Ferner muss es durch die Hydroxylaminreaktion von V. Meyer möglich sein, zwei N.OH-Gruppen einzuführen.

Zum Schluss will ich noch hervorheben, dass die von Mulder²⁾ beschriebene acetonphosphorige Säure $CH_3COCH_3.HPO_2$, die einbasisch ist, in naher Beziehung zu der vorhin beschriebenen Säure steht.

Diese Säure ist nämlich offenbar monacetylphosphinige Säure



Alle derartigen Säuren (z. B. die phosphenyilige Säure $C_6H_5PO \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{array}$

¹⁾ Diese Berichte XV, 801.

²⁾ Jahresb. f. Chem. 1834, 329.

die tolylphosphinige Säure $C_7H_7PO\left\langle\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right\rangle$ sind nach früheren Untersuchungen einbasisch.

Ich bin damit beschäftigt, die beschriebenen Substanzen näher zu untersuchen und auch entsprechende Derivate anderer Ketone und ketonartiger Körper darzustellen.

Aachen, den 15. Mai 1884.

312. A. d. Claus: Ueber α -Nitroanthrachinonsulfonsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 13. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Heft dieser Berichte, 899, finde ich eine aus dem Laboratorium des Herrn Liebermann hervorgegangene Mittheilung: »Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf α -Nitroanthrachinonsulfonsäure und über die Constitution der letzteren«, die mich veranlasst, mein Vorrecht auf die Bearbeitung dieses Gegenstandes geltend zu machen; und zwar sehe ich mich hierzu um so mehr genöthigt, als ich bei der Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung¹⁾ dieses Untersuchungsgebiet ausdrücklich für einen meiner Schüler, Herrn Strumper, vorbehalten hatte.

Aus der schon früher von mir beschriebenen α -Amidoanthrachinonsulfonsäure hat Herr Strumper die entsprechende Oxysäure, theils durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf das Natronsalz, theils durch Umsetzung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung dargestellt. Die Oxysäure, welche in Wasser, Alkohol und Mineralsäuren leicht löslich, in Aether aber fast vollständig unlöslich ist, wird aus diesen Lösungen in mehr oder weniger deutlichen, mikroskopischen, gelben Kryställchen erhalten, welche nicht unzersetzt schmelzbar sind, und beim Erhitzen auf etwa 150° C., unter Ausgabe gelblicher Dämpfe, sich braun färben. Die neutralen Salze sind gelb bis rothbraun gefärbt und in Wasser löslich: das neutrale Barytsalz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen concentrirten Lösung als bräunlichgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver ab — das Silbersalz krystallisirt in kleinen, gelben Nadelchen — Natron- und Kalisalz sind in Wasser sehr leicht löslich.

Die Säure scheint auch basische Salze zu bilden, wenigstens hat Herr Strumper ein in Wasser unlösliches, derartiges Barytsalz (mit

¹⁾ Diese Berichte XV, 1521.