

Möglicherweise wurde die Zersetzung durch einen Tropfen Wasser herbeigeführt, der auf die Krystalle von der Pumpe her gekommen sein mag. Ein anderer Theil der Substanz wurde trocken in ein Präparatenglas eingefüllt, das mit einem Kork verschlossen wurde. Nach kurzer Zeit trat unter den oben angegebenen Erscheinungen stürmische Zersetzung ein.

Diese Verbindung scheint wohl zur Darstellung weiterer Derivate des Sulfazides geeignet; möglicherweise dürfte dieselbe auch mit Jod ein Tetrazon:



geben.

Freiburg i./B., den 20. März 1884.

Laboratorium des Herrn Prof. E. Baumann.

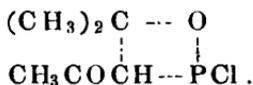
177. A. Michaelis: Ueber Acetonphosphorverbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt von Herrn Tiemann.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Aceton und Phosphorchlorür eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{PCl}$ entsteht, aus der durch Einwirkung von Wasser die Säure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_4$ erhalten wurde. Ich habe jetzt diese Verbindungen und einige Derivate derselben näher untersucht und bin dabei, wie ich gleich hier anführen will zu einer anderen Ansicht über die Constitution derselben geführt, als sie mir in meiner ersten Mittheilung wahrscheinlich schien. In dem Chlorid ist, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, nur noch ein Ketonrest enthalten, während der andere eine moleculare Umlagerung wie im Mesityloxyd erfahren hat und durch ein Phosphor- und Sauerstoffatom eine ringförmige Bindung hergestellt ist, entsprechend der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 1273.

Ich bezeichne jedoch vorläufig diese Verbindungen als Aceton-derivate, ähnlich wie man die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf Aceton als Acetonamine bezeichnet, obgleich sie keine direkten Derivate des Acetons sind.

Diacetonphosphorchlorür, $C_6H_{10}O_2PCl$.

Zur Darstellung dieser Verbindung, des Ausgangspunktes der ganzen Reihe, bin ich im Allgemeinen so verfahren wie früher angegeben, nur dass ich grössere Mengen Material auf einmal verarbeitete. In einem geräumigen Kolben wurden 500 g PCl_3 unter Umschütteln mit dem $2\frac{1}{2}$ fachen Volum reinen Acetons¹⁾ gemischt und nach dem völligen Abkühlen der ziemlich warm gewordenen Mischung 80 g sublimirtes Chloraluminium portionenweise hinzugefügt. Nach jedesmaligem Zusatz des Chloraluminiums bringt man den Kolben an den Rückflusskühler, kühlt sobald die sehr heftige Salzsäureentwicklung beendet durch aufliessendes Wasser und setzt dann wieder Chloraluminium zu. Wenn alles Chloraluminium eingetragen und die spontane Salzsäureentwicklung aufgehört hat, erwärmt man auf dem Wasserbade bis kaum noch Salzsäure entweicht und die Flüssigkeit eine ganz dicke Consistenz angenommen hat. Die fast erkaltete honiggelbe Masse wird nun unter wiederholtem Bearbeiten mit einem Glasstabe mit Petroleumäther ausgeschüttelt, wobei der Rückstand fest und pulverig wird. Die filtrirte ätherische Flüssigkeit wird zuerst aus dem Wasserbade, dann durch direktes Erhitzen bis 130° abdestillirt und der Rückstand auf's Neue mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Es scheiden sich dabei nicht unbeträchtliche Mengen einer theerartigen Flüssigkeit ab, die wie weiter unten angegeben zur Darstellung von Diacetonphosphinsäure vortheilhaft benutzt werden können. Die ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Es geht dabei das Diacetonphosphorchlorür unter einem Druck von 100 mm bei 154° als farblose Flüssigkeit über, die beim Abkühlen erstarrt und durch wiederholtes Abgiessen der flüssig gebliebenen Antheile, zuletzt durch Abpressen mittelst Filtrirpapier rein erhalten wird. Die vollständige Analyse der so erhaltenen Verbindung ergab:

¹⁾ Das käufliche bei 58 bis 60° siedende Aceton mischt sich unter explosionsartigem Aufwallen mit Phosphorchlorür, weil es stets Methylalkohol enthält. Durch mehrmaliges Behandeln mit Chlorcalcium am Rückflusskühler und Rectification gereinigt, mischt es sich mit Phosphorchlorür unter nur schwacher Erwärmung.

	Berechnet	Gefunden
C	39.91	40.00 pCt.
H	5.54	5.40 »
Cl	19.66	19.55 »
P	16.08	15.89 »

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 10 pCt. des angewandten Phosphorchlorürs.

Das reine Diacetonphosphorchlorür bildet eine farblose Krystallmasse, in der einzelne gut ausgebildete Krystalle zu beobachten sind, schmilzt zwischen 35 und 36° und bleibt einmal flüssig leicht überschmolzen. Die Krystalle liessen ihres niedrigen Schmelzpunktes und ihrer Veränderlichkeit an der Luft wegen, keine genauen Messungen zu, doch konnte mir Herr Prof. Arzruni, der die Güte hatte dieselben zu untersuchen, Folgendes darüber mittheilen:

»Die stark doppelbrechenden Krystalle sind meist zonal gebaut. Unter dem Mikroskop erschienen sie als wahrscheinlich triklin, oder auch monoklin, nach einer prismatischen Form tafelförmig entwickelt. Die Abweichung der optischen Axenebene von der Längsrichtung der Krystalle beträgt 51—55°. Aus der tafelförmigen Fläche tritt eine Axe unsymmetrisch aus.«

Das specifische Gewicht des flüssigen Chlorids ist bei 17.5° gegen Wasser von derselben Temperatur = 1.209. Es siedet unter 745 mm Druck bei 235°, unter 100 mm Druck wie schon gesagt bei 154°. An der Luft raucht es nicht, wird aber allmählig davon zersetzt, ebenso von kaltem, schneller von heissem Wasser, indem Diacetonphosphinsäure, $C_6H_{13}PO_4$, und Salzsäure entstehn. Auch in Alkohol löst es sich leicht, indem ein durch Wasser ausfällbarer Ester entsteht, in wasserfreiem Aether, sowie in Petroleumäther ist es ohne Zersetzung löslich. Von Salpetersäure wird es unter heftiger Reaction zersetzt, jedoch ohne dass wesentliche Mengen von Phosphorsäure gebildet werden. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser lässt sich aber leicht aller Phosphor abspalten, so dass letzterer in dieser Weise quantitativ bestimmt werden kann. Mit Zinkäthyl ist das Chlorid völlig ohne Reaction mischbar; bei gelindem Erwärmen erfolgt heftige Einwirkung unter Bildung einer gelben amorphen, ganz indifferenten Substanz, die noch nicht weiter untersucht worden ist.

Diacetonphosphorchlorobromid, $C_6H_{10}O_2PClBr_2$.

Tropft man in eine Lösung von 1 Molekül Acetonphosphorchlorür in wasserfreiem Petroleumäther eine ebensolche Lösung von 1 Molekül Brom unter Abkühlen mit Eiswasser, so scheidet sich eine reichliche Menge einer farblosen Krystallmasse ab, die rasch abfiltrirt und zuerst mit Petroleumäther, dann mit etwas wasserfreiem Aethyläther ge-

waschen werden muss. Durch kurzes Liegen an der Luft getrocknet, hat dieselbe die Zusammensetzung eines Chlorobromids, $C_6H_{10}O_2PClBr_2$, wie aus den unten angeführten Analysen hervorgeht. Sie raucht schwach an der Luft, schmilzt bei 142° und ist in Petroleumäther schwer, leichter in Aethyläther löslich. Von Wasser wird sie nur ganz allmählig und ohne bemerkenswerthe Erwärmung zersetzt und zwar so, dass ganz glatt Mesityloxyd, Chlor und Bromwasserstoff sowie Phosphorsäure entstehen. Diese Zersetzung verläuft vollkommen quantitativ, wie folgende Zahlen ergeben, wobei Brom und Chlor durch Ausfällen mit salpetersaurem Silber, die Phosphorsäure im Filtrat mittelst Magnesiumgemisch bestimmt wurde, nachdem vorher das überschüssige Silber entfernt war:

	Berechnet	Gefunden
P	9.10	8.66 pCt.
Br	46.98	46.72 »
Cl	10.42	10.25 »

4.8 g des Chlorobromides ergaben ferner 1 g Mesityloxyd, das mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, während sich 1.3 g berechnen. Das erhaltene Mesityloxyd siedete nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 130° , war sofort vollkommen farblos und gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	73.47	73.24 pCt.
H	10.20	10.38 »

Die Substanz verband sich nicht mit saurem schwefligsauren Natrium, entsprechend den Eigenschaften des Mesityloxyds.

Diese sehr merkwürdige Zersetzung erfolgt mithin nach der Gleichung:



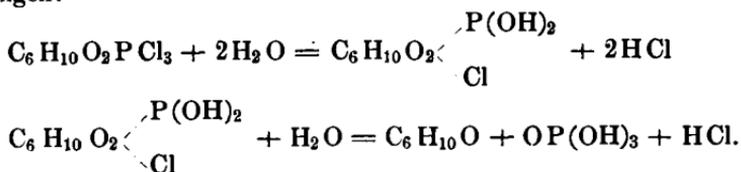
Diacetonphosphortrichlorid, $C_6H_{10}O_2PCl_3$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man in eine abgekühlte Lösung von Diacetonphosphorchlorür in Petroleumäther trocknes Chlor einleitet und die Flüssigkeit darauf in einem trocknen Luftstrom zum Theil verdampfen lässt. Das Trichlorid scheidet sich dann als farblose Krystallmasse aus, die wie das Chlorobromid behandelt wird. Es ist in Petroleumäther (noch mehr in Aethyläther) bedeutend leichter löslich als das Chlorobromid, an der Luft und gegen Wasser beständiger als dieses und schmilzt bei 115° . Versetzt man die wässrige Lösung mit salpetersaurem Silber, so fällt erst $\frac{2}{3}$ des darin enthaltenen Chlors als Chlorsilber nieder, der Rest nur ganz allmählig bei längerem Kochen der Flüssigkeit. Aller Phosphor ist

dann in Phosphorsäure übergeführt und nach Entfernen des überschüssigen Silbers durch Magnesiumgemisch fällbar. Es wurden so folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet		Gefunden	
Cl ₂	28.23	} 42.35	28.06	} 42.13 pCt.
Cl	14.12		14.07	
P	12.32		12.12	

Der organische Rest tritt auch hier als Mesityloxyd aus. Die Zersetzung verläuft demnach in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen:



Diacetonphosphinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

(Isopropylacetylphosphinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{PO(OH)}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$).

Die Diacetonphosphinsäure entsteht leicht durch Zersetzung des Diacetonphosphorchlorürs mit Wasser:



und ist schon in meiner ersten Mittheilung (als diacetylphosphinige Säure) beschrieben. Sie schmilzt bei 63^o¹⁾ und krystallisirt in feinen Nadeln mit 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100 bis 110^o entweicht. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht, etwas schwerer in Aether löslich. Sie wird in ziemlich bedeutenden Mengen als Nebenproduct bei der Darstellung des Diacetonphosphorchlorürs erhalten, indem man die dort angeführte, durch Petroleumäther abgeschiedene, theerartige Flüssigkeit mit Wasser behandelt, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und die beim Eindampfen erhaltenen Krystalle durch Absaugen mit der Pumpe und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die vollständige Analyse der Säure ist schon in meinem ersten Bericht mitgetheilt worden. Der Phosphor ist in der Säure sehr festgebunden und wird auch durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 120^o nicht völlig in Phosphorsäure übergeführt. Leicht und vollständig wird die Säure durch Erhitzen mit Brom und Wasser zersetzt, wobei der organische Rest als schwere, die Augen

¹⁾ Die Angabe (diese Berichte XVII, 1275) 63 bis 54^o beruht natürlich auf einem Druckfehler, es muss heissen 63 bis 64^o.

stark angreifende Flüssigkeit abgeschieden wird, die noch der näheren Untersuchung bedarf. Beim Erhitzen für sich im Röhrchen tritt der unangenehme Geruch eines Phosphins auf, bei der trocknen Destillation mit Natronkalk wurde eine gelbe aromatisch riechende, phosphorfreie Flüssigkeit erhalten, deren Siedepunkt bei der Destillation von 100° bis über 200° ganz allmählig stieg und aus der sich kein einheitlicher Körper isoliren liess.

Die Diacetonphosphinsäure ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze zum Theil sehr gut characterisirt sind.

Diacetonphosphinsaures Kalium. Das saure Salz $C_6H_{11}O \cdot PO_3HK$ wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischen Kali versetzt, den Ueberschuss des letzteren mit Kohlensäure entfernt und das Filtrat verdunsten lässt. Es hinterbleibt ein farbloses Gummi das bei 70 bis 80° getrocknet hart und brüchig wird und dann bei der Analyse 17.74 pCt. Kalium ergab, während obige Formel 17.89 pCt. verlangt. Es ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Setzt man dagegen zu der alkoholischen Säurelösung wenig Kali, so erstarrt das Ganze zu einem Brei von feinen Nadeln des übersauren Salzes: $C_6H_{11}O \cdot PO_3HK + C_6H_{11}OP O_3H_2$ (ber. 9.82 pCt. K, gef. 10.01 pCt.), das in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

Diacetonphosphinsaures Ammonium. Löst man die Säure in wässrigem Ammoniak und lässt auf dem Wasserbade zur Trockne verdunsten, so hinterbleibt das saure Salz $C_6H_{11}O \cdot PO_3HNH_4$ als farblose an der Luft beständige Krystallmasse. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	7.11	7.14 pCt.

Es ist in Wasser leicht, in Alkohol, auch in heissem, schwer löslich. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak, so entsteht sogleich ein dicker weisser Niederschlag, der allmählig krystallinisch wird und das zweidrittelsaure Salz $(C_6H_{11}OPO_3)_2 \cdot \frac{(NH_4)_3}{H} + 2H_2O$ darstellt:

	Berechnet	Gefunden
N	9.39	9.32 pCt.

Das Salz enthält also noch das Krystallwasser der Säure. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol ganz unlöslich und verliert an der Luft allmählig Wasser und Ammoniak.

Diacetonphosphinsaures Baryum. Das saure Salz $(C_6H_{11}OPO_3)_2 \cdot \frac{H_2}{Ba} + 2H_2O$ wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung der Säure mit kohlenurem Baryum kocht, das Filtrat verdampft, mit etwas freier Säure versetzt und mit Alkohol fällt. Unterlässt

man den Säurezusatz, so enthält das Salz etwas neutrales. Die Analyse ergab 7.05 pCt. Wasser, während obige Formel 6.78 pCt. verlangt und der Rückstand 27.35 pCt. Baryum gegen 27.60 als berechnete Menge. Das Salz bildet feine Nadeln und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Das neutrale Salz erhält man durch Zusatz einer heissen filtrirten Lösung von Barythydrat zu einer concentrirten heissen Lösung der Säure in farblosen Krystallblättchen, die 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie erst bei 170° vollständig verlieren. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich und können gut ausgebildet erhalten werden. Herr Prof. Arzruni hatte die Güte die Krystalle näher zu untersuchen und theilte mir darüber Folgendes mit:

»Das Salz krystallisirt in kleinen vollkommen farblosen durchsichtigen tafelförmigen Krystallen des rhombischen Systems.

Der tafelfartige Habitus ist durch das Vorherrschen einer Symmetrieebene, die als (001) gewählt wurde, hervorgebracht. Ausser dieser Gestalt wurden beobachtet: (111) und (012).

Durch Messung wurden in folgender Tabelle zusammengestellte Normalwinkel ermittelt, von denen die mit einem * bezeichneten, als die bestimmten, der Rechnung zugrunde gelegt wurden.

	Gemessen	Berechnet
111.111̄	27° 34'	27° 35'
111.001	* 76° 12½'	—
111.11̄1	* 73° 41½'	—
111.1̄11	99° 35½'	99° 38'
111.012	51° 55'	51° 49½'
001.012	51° 29'	51° 37'
012.012̄	76° 35'	76° 46'

$$a : b : c = 0.7850 : 1 : 2.5252.$$

Die Ebene der optischen Axen fällt mit dem Brachypinakoid (010) zusammen und die erste Mittellinie mit der Verticalaxe *c*. Im verticalen Polarisationsinstrument sieht man durch eine natürliche Platte nach (001) beide Axen am Rande des Gesichtsfeldes, mit einer Dispersion $\rho > v$.

Der Winkel der Axen in Luft ergab sich:

für Lithiumlicht	= 123° 2'
» Natrium »	= 122° 44'
» Thallium »	= 122° 24'

Der Character der ersten Mittellinie wurde mit der $\frac{1}{4}\lambda$ -Glimmerplatte als positiv bestimmt.«

Die Analyse der Krystalle ergab:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	25.53	25.52 pCt.
Ba	43.49	43.31 ¹⁾ »

Versetzt man eine kalte wässrige Lösung des Salzes mit Alkohol, so fällt ein Salz mit $4\frac{1}{2}$ Molekülen Krystallwasser nieder.

Diacetonphosphinsaures Calcium. Das saure Salz, wie das entsprechende Baryumsalz dargestellt, ist sowohl in Wasser wie in Alkohol äusserst leicht löslich. Das neutrale Salz, durch Neutralisiren der Säure mit Kalkmilch erhalten, ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem und scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung als krystallinisches Pulver aus.

Diacetonphosphinsaures Magnesium, C₆H₁₁OPO₃Mg + 6H₂O erhält man durch Schütteln der Säurelösung mit gebrannter Magnesia, Filtriren und Füllen mit Alkohol in glänzenden Blättchen. Es ist wie das Calciumsalz in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	34.84	34.78 pCt.
Mg	11.88	11.87 ¹⁾ »

Diacetonphosphinsaures Silber, C₆H₁₁OPO₃Ag₂, entsteht als weisser Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung:

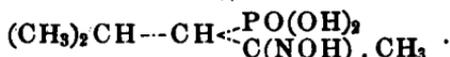
	Berechnet	Gefunden
Ag	54.81	54.70 pCt.
C	18.27	18.50 »
H	2.79	2.81 »

Es ist in Wasser schwer, in Ammoniakflüssigkeit und Salpetersäure leicht löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch unter Schwärzung.

Diacetonphosphinsaures Blei, C₆H₁₁OPO₃Pb, wird als weisser Niederschlag durch Wechselzersetzung zwischen dem Baryumsalz und essigsäuren Blei erhalten. Setzt man zu der Säurelösung essigsäures Blei und Ammoniak, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure und fällt nochmals mit Ammoniak, so erhält man das basische Salz, C₆H₁₁OPO₃Pb + $\frac{1}{2}$ PbO, als weisses Pulver (ber. 62.3 pCt. Pb, gef. 62.21 pCt.).

¹⁾ Im getrockneten Salz.

Oxim der Diacetonphosphinsäure,

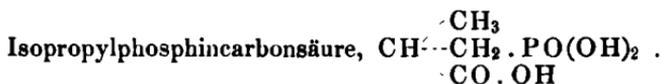


Da es für die Constitution der Diacetonphosphinsäure von Wichtigkeit ist, ob darin ein oder zwei Carbonyle enthalten sind, so habe ich nach der ausgezeichneten Methode von V. Meyer Hydroxylamin darauf einwirken lassen. Zur Darstellung eines Monoxims wurde eine wässrige Lösung von 1 Molekül Säure und 1 Molekül salzsauren Hydroxylamins mit der äquivalenten Menge von Soda versetzt ($\frac{1}{2}$ Molekül Na_2CO_3), sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen. Die beim Verdampfen der letzteren hinterbleibende Masse lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser das reine Oxim:

	Berechnet	Gefunden
N	7.17	7.11 pCt.

Es bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich sind. Auch in Alkohol ist es leicht, etwas schwerer in Aether löslich. Es schmilzt bei 169 bis 170° unter Zersetzung. Beim plötzlichen Erhitzen im Röhrchen geht die Zersetzung unter lebhaftem Zischen und Entwicklung weisser Dämpfe vor sich. Es ist eine starke zweibasische Säure, deren Salze sich leicht erhalten lassen. Das Ammoniumsalz wird aus der alkoholischen Lösung durch alkoholisches Ammoniak gefällt. Ein Dioxim durch Erhitzen von 2 Molekülen salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Sodamenge mit 1 Molekül Säure zu erhalten, gelang nicht. Es bildete sich stets Monoxim und das Natriumsalz und Hydroxylaminsalz desselben.

Oxydation der Diacetonphosphinsäure.



Uebergiesst man die Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure und erwärmt gelinde, so wird sie unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe oxydirt. Beim Verjagen der überschüssigen Salpetersäure auf dem Wasserbade hinterbleibt das Oxydationsprodukt als ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das neben etwas Phosphorsäure wesentlich eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_5$ enthält. Am leichtesten lässt sich das Baryumsalz derselben rein erhalten. Die heisse concentrirte Lösung des Oxydationsproduktes wird mit einer filtrirten gleichfalls heissen Lösung von Barythydrat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und der entstandene Niederschlag mit

heissem Wasser ausgewaschen. Derselbe besteht aus dem Baryumsalz der neuen Säure und aus phosphorsaurem Baryum, während im Filtrat das leicht lösliche Baryumsalz einer zweiten organischen Säure enthalten ist, jedoch in relativ geringer Menge. Der Niederschlag wird mit viel kaltem Wasser behandelt, worin das Baryumsalz der organischen Säure löslich ist, während phosphorsaures Baryum hinterbleibt. Beim Verdampfen der klarfiltrirten Lösung scheidet sich das Baryumsalz in glänzenden, sehr dünnen Blättchen ab, die nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser rein sind. Zur Analyse muss das Salz bei 180° bis 190° getrocknet werden, da es geringe Mengen von Wasser hartnäckig zurückhält. Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel $(C_4H_6PO_5)_2Ba_3$:

	Berechnet	Gefunden
Ba	55.46	55.03 pCt.
C	12.95	13.16 »
H	1.61	1.86 »

Das Salz ist schwer löslich in Wasser und zwar in heissem noch schwerer als in kaltem.

Durch Behandeln mit kohlensaurem Ammonium wurde das Baryumsalz in das Silbersalz übergeführt, welches einen weissen krystallinischen Niederschlag bildet, der in Wasser schwer, in Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich ist. Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_6PO_5Ag_3$:

	Berechnet	Gefunden
Ag	66.2	65.9 pCt.

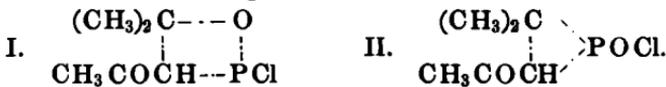
Die freie Säure aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, bildet eine farblose krystallinische Masse, die in Wasser sehr leicht löslich ist, ebenso in Alkohol und in Aether. Da die Säure dreibasisch ist, so muss sie neben dem Phosphinsäurerest noch eine Carboxylgruppe enthalten, also jedenfalls $C_3H_5 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot OH \\ PO(OH)_2 \end{array} \right\rangle$ constituirte sein. Wahrscheinlich ist sie eine Isopropylphosphincarbonsäure oder was dasselbe ist eine Isobuttersäure, in der ein Atom Wasserstoff durch den Phosphinsäurerest $PO(OH)_2$ ersetzt ist.

Die Verbindung bedarf noch einer genaueren Untersuchung, ebenso das oben angeführte leicht lösliche Baryumsalz, das 44.86 pCt. Baryum enthält.

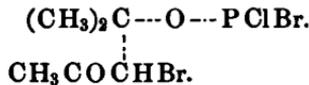
Constitution der beschriebenen Verbindungen.

In meiner ersten Mittheilung habe ich das Chlorid $C_6H_{10}O_2PCl$ als Diacetylphosphorchlorür $(C_3H_5O)_2PCl$ und die Säure $C_6H_{12}PO_4$ als diacetylphosphinige Säure $(C_3H_5O)_2P \left\langle \begin{array}{l} H \\ (OH) \end{array} \right\rangle$ bezeichnet, weil

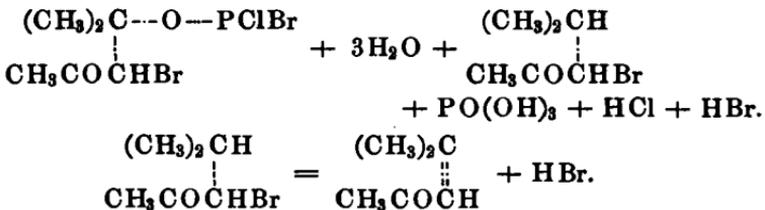
dadurch die Bildung des Chlorides aus Phosphorchlorür und Aceton am einfachsten erklärt und das Verhältniss der Säure zu dem Chloride — ein Atom Chlor ersetzt durch Hydroxyl unter Hinzutritt von 1 Molekül Wasser — am einfachsten ausgedrückt wird. Nach dem geschilderten Verhalten dieser Verbindungen und ihrer Derivate sind diese Formeln jedoch sehr unwahrscheinlich. Die Bildung des Chlorobromides $C_6H_{10}O_2PClBr_2$ und des Trichlorides erklären dieselben noch einfach, jedoch die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindungen durch Wasser unter Bildung von Mesityloxyd und Phosphorsäure ist nach denselben nicht verständlich. Aus einem Chlorid, $(C_3H_5O)_2PCl_3$, sollte eine Phosphinsäure, $(C_3H_5O)_2PO(OH)$, erhalten werden, die mindestens ebenso beständig sein müsste als die phosphinige Säure. Die leichte Abspaltung von Mesityloxyd lässt schliessen, dass in dem Chlorid die Atome schon ähnlich wie in diesem mit einander verbunden sind. Nimmt man von der Formel $C_6H_{10}O_2PCl$ die Elemente des Mesityloxyds fort, so hinterbleibt $POCl$, ein Rest der mit Mesityloxyd in zweierlei Weise verbunden gedacht werden kann.



Von diesen Formeln ist die mit I. bezeichnete bei Weitem am wahrscheinlichsten. Sie erklärt zunächst die Aufnahme von 1 Molekül Brom oder Chlor und das Verhalten dieser Verbindungen leicht. Durch das hinzutretende Halogenmolekül wird die Bindung von Kohlenstoff und Phosphor gelöst, indem 1 Atom Halogen zu dem Kohlenstoff, das andere zu dem Phosphor hinzutritt:

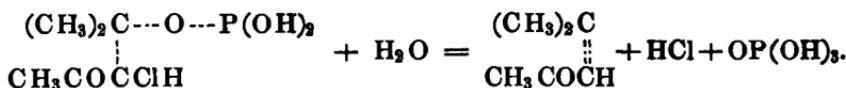


Der Phosphor ist jetzt nur durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, ähnlich wie in einem Aetherchlorid, z. B. in $PCl_2OC_2H_5$, so dass nun die Verbindung durch Wasser leicht gespalten wird, indem neben Chlor und Bromwasserstoff Phosphorsäure und vielleicht zuerst das Bromid $(CH_3)_2CH.CBrHCOCH_3$ entsteht, das dann weiter in Mesityloxyd und Bromwasserstoffsäure zerfällt:

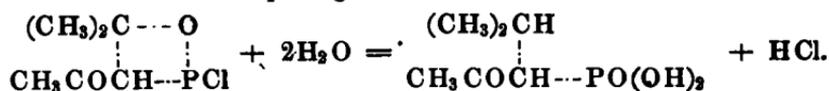


Doch ist auch eine directe Bildung von Mesityloxyd ohne vorhergehendes Zwischenprodukt nicht ausgeschlossen.

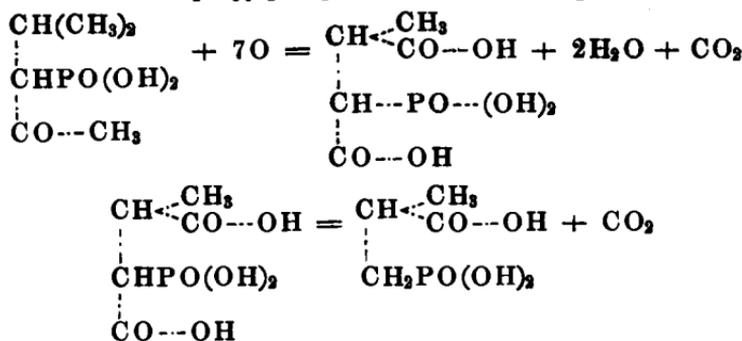
Bei der Zersetzung des Trichlorides durch Wasser, wobei zuerst nur $\frac{2}{3}$ des Chlors in Salzsäure übergeführt wird, entsteht offenbar anfangs eine Verbindung mit dem Rest $O\text{---}P(OH)_2$, die sich dann weiter in Phosphorsäure, Mesityloxyd und 1 Molekül Salzsäure zersetzt:



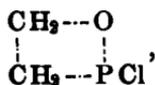
Die Säure $C_6H_{13}PO_4$ bildet sich dann, indem das Chloratom durch Hydroxyl substituiert und durch Hinzutritt von Wasser das an Kohlenstoff und Phosphor gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird.



Damit übereinstimmend bildet die Säure nur ein Oxim und zwar ein Monoxim, indem sie nur ein Carbonyl enthält, während die Formel $(C_3H_5O)_2P\text{---}\overset{H}{\text{C}}\text{---}(OH)_2$ auch ein Dioxim erwarten liesse. Die Oxydation durch Salpetersäure verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass der Acetonrest CH_3CO und eins der Methylene in Carboxyl übergeführt wird und die so entstehende vierbasische Säure unter Abspaltung von Kohlensäure in Isopropylphosphincarbonensäure übergeht:



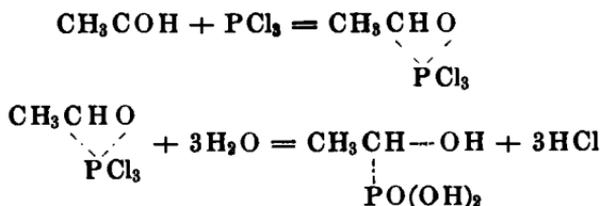
Das Diacetonphosphorchlorür ist das Dimethylacetylderivat des geschlossenen Ringes:



der vielleicht durch Einwirkung von Chloraluminium auf Oxäthylphosphorchlorür $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot O\text{---}P\text{---}Cl_2 \end{array}$ zu erhalten ist. Er ist isomer mit der

Verbindung $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CHO \\ \diagup \quad \diagdown \\ P\text{---}Cl \end{array}$, deren Trichlorid offenbar bei der schönen

Synthese der Oxyphosphinsäuren von Fossek¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aldehyde ursprünglich entsteht:



Mit der weiteren Untersuchung der Acetonphosphorverbindungen bin ich beschäftigt.

Aachen, im März 1885.

**178. Ad. Hesekei: Ueber ein neues Methylpiperidin
(β -Picolinhexahydrür).**

[Vorläufige Mittheilung aus dem neuen chemischen Univers.-Laborat. zu Kiel.]

(Eingegangen am 22. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

E. Zanoni²⁾ hat β -Picolin durch Einwirkung von Acetamid auf Glycerin unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid gewonnen. Ich bediente mich dieser von Zanoni näher beschriebenen Weise zur Darstellung des β -Picolins und machte die Erfahrung, dass man die von ihm angegebene Ausbeute, das ist circa 20 pCt. vom angewandten Acetamid, nur beim Arbeiten in kleinem Maasstabe erhält, während man bei Anwendung eines Vielfachen der von ihm vorgeschriebenen Mengenverhältnisse ein ungünstigeres Resultat erzielt.

Eine grössere Menge der so erhaltenen Base wurde gut getrocknet und fraktionirt; der Siedepunkt lag bei der ersten Fraktion bei 142—144°, die wiederholte liess als solchen 141¹/₂—143¹/₂ (uncorr.) erkennen. Zanoni hat in seiner Arbeit 144—146° angegeben und Weidel³⁾ für das aus dem Knochentheer dargestellte β -Picolin 140.1 gefunden.

¹⁾ Monatshefte für Chemie V, 627.

²⁾ Ann. di Chim. 1882, 13 und diese Berichte XV, 528 Ref.

³⁾ Diese Berichte XII, 2008.