

eine Verbindung mit Kohlensäure,  $(C_6H_6O)_8$ ,  $CO_2$ , Hölzer<sup>1)</sup>  
 eine solche mit schwefliger Säure, und Claparède und Smith<sup>2)</sup>  
 eine solche mit Oxalsäure,  $(C_6H_6O)_2$ ,  $H_2C_2O_4$ .

Freiburg i/B. den 11. April 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

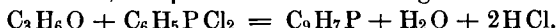
## 214. A. Michaelis: Ueber Acetonphosphorverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

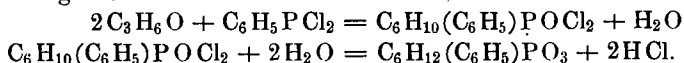
[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

In meiner letzten Mittheilung<sup>3)</sup> habe ich eine Säure  $C_6H_{13}PO_4 + H_2O$  beschrieben, die durch Einwirkung von Wasser auf Diacetonphosphorchlorür entstand. Durch eine einfache Reaction habe ich jetzt eine Reihe von Säuren erhalten, die sich als Phenyl-, Tolyll- u. s. w. Derivate jener Säure betrachten lassen und sich in der Weise von derselben ableiten, dass ein Hydroxyl durch einen der genannten aromatischen Reste ersetzt ist. Diese Säuren entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf ein Gemisch von Aceton und Phenyl- oder Tolylphosphorchlorür und Behandeln des Productes mit Wasser<sup>4)</sup>. Auf diese Weise hoffte ich ursprünglich ein Phosphorchinolin zu erhalten, entsprechend der Gleichung:



Es entweicht jedoch bei der Reaction keine Salzsäure und es tritt nicht ein, sondern es treten 2 Moleküle Aceton und 1 Molekül Phosphenchlorid in Wechselwirkung, so dass man die Reaction durch die Gleichung ausdrücken kann:



1) Journ. f. pr. Chem. XXV, 462.

2) Diese Berichte XVI, 2517.

3) Diese Berichte XVIII, 898.

4) Ich will bei dieser Gelegenheit anführen, dass auch auf Aldehyde Phosphenchlorid leicht einwirkt. Mischt man z. B. 1 Molekül Benzaldehyd mit 1 Molekül Phosphenchlorid, so entsteht unter schwacher Erwärmung eine Flüssigkeit, die sich in verdünntem Alkali fast völlig löst. Auf Zusatz von Salzsäure wird in reichlicher Menge eine Säure ausgefällt, die offenbar das Phenylderivat der Oxybenzylphosphinsäure ist und also zu der von Fossek dargestellten Klasse von Oxyphosphinsäuren gehört.

Diacetonphenylphosphinsäure,  $C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + H_2O$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung mischt man 20 g Phosphenylchlorid mit 30 g reinen Acetons und trägt allmählich und unter Abkühlen etwa 35 g Phosphorpentoxyd ein, so dass ein dicker Brei entsteht. Bei jedesmaligem Eintragen des Phosphorpentoxyds erhitzt sich die Mischung zum lebhaften Sieden, indem das weisse Pentoxyd in eine braune, schmierige Masse übergeht. Nachdem die ganze Flüssigkeit breiartig geworden und auf erneuten Zusatz von Pentoxyd keine Erwärmung mehr eintritt, übergiesst man die Masse mit Wasser, worauf nach kurzer Zeit eine heftige Reaction eintritt, die durch Abkühlen des Gefässes gemässigt wird. Man fügt dann noch etwas mehr Wasser hinzu, erhitzt einige Zeit unter lebhaftem Umrühren zum Sieden und filtrirt durch ein feuchtes Filter, wobei ein dunkles, dickflüssiges Oel zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt die fast reine Säure in reichlicher Menge beim Erkalten in weissen Blättchen aus. Aber auch das dunkle Oel enthält noch ziemlich viel derselben neben öligen Condensationsproducten des Acetons. Man übergiesst zur Gewinnung der Säure das Oel mit Ammoniakflüssigkeit, worin es sich mit gelblicher Farbe löst, schüttelt die trübe Lösung zweimal mit Aether aus, um die genannten Condensationsproducte zu entfernen, verjagt durch Erwärmen den in der nunmehr völlig klaren Flüssigkeit gelösten Aether, erhitzt zum Sieden und übersättigt mit Salzsäure. Es scheidet sich dann die Diacetonphenylphosphinsäure in noch unreinem Zustande aus; beim Kochen mit viel Wasser geht ein grosser Theil derselben in Lösung und aus dem Filtrat krystallisirt die Säure in reinem Zustande. Den Rest gewinnt man, indem man das beim Kochen mit viel Wasser nicht weiter gelöste Oel mit wässrigem Ammoniak behandelt, die Lösung auf dem Wasserbade verdampft, die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrende dunkelbraune Masse in möglichst wenig Alkohol löst und mit viel Aether versetzt. Es scheidet sich dann das Ammoniumsalz der Säure nach kurzem Stehen in farblosen Blättchen aus, die abfiltrirt, mit einem Gemisch von 1 Theil Alkohol und 5 Theilen Aether gewaschen, getrocknet und dann in Wasser gelöst werden. Aus dem fast farblosen Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die reine Verbindung in weissen Blättchen aus. Schliesslich wird die bei allen diesen Operationen gewonnene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse ergab dann:

für $C_6H_{12}(C_6H_5)PO_3 + H_2O$	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	55.81	55.91	55.94	55.86	— pCt.
H	7.36	7.29	7.46	7.19	— »
P	12.01	—	—	—	11.79 »

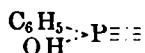
Bei 100° getrocknet ergab die Substanz ferner 7.10 und 7.11 pCt. Gewichtsverlust, während obige Formel für das Entweichen von 1 Molekül Wasser 6.97 pCt. verlangt.

Die Diacetonphenylphosphinsäure bildet lange, schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Sie wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmilzt bei 86°. Bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur, schneller bei 100°, verliert sie 1 Molekül Krystallwasser. Die dann erhaltene wasserfreie Säure bildet eine glasige Masse, die in Aether leicht löslich ist. Versetzt man eine solche Lösung mit ganz wenig Wasser und schüttelt, so nimmt die Säure wieder Wasser auf und es scheidet sich dann die in Aether schwer lösliche wasserhaltige Säure in Blättchen in so reichlicher Menge aus, dass die ganze Flüssigkeit breiartig erstarrt. Die Diacetonphenylphosphinsäure ist einbasisch und bildet ein in Wasser leicht lösliches Silbersalz, so dass eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber keinen Niederschlag giebt. Durch Kochen der Säure mit Wasser und Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats erhält man das Silbersalz als farblose, krystallinische Masse, welche bei der Analyse 31.10 pCt. Silber lieferte, während die Formel

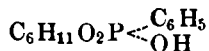


31.12 pCt. verlangt.

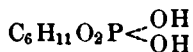
Da die Verbindung einbasisch ist und ihrer Entstehung nach das Phenyl an das Phosphoratom gebunden ist, so muss die Gruppe



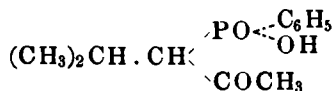
mit dem Rest verbunden sein. Die dann erhaltene Formel



stimmt mit der eines Phenylderivates der zweibasischen Diacetonphosphinsäure,



überein, in welcher ein Hydroxyl durch Phenyl ersetzt ist. Unter Zugrundelegung der früher abgeleiteten Constitutionsformel der Diacetonphosphinsäure würde also die Constitution der vorliegenden Verbindung durch die Formel



ausgedrückt werden.

**Diacetontolylphosphinsäure,  $C_6H_{12}(C_7H_7)PO_3$ .**

Ein Gemisch von *p*-Tolylphosphorchlorür und Aceton reagirt mit Phosphorpentoxyd ebenso wie ein solches unter Anwendung von Phenylphosphorchlorür. In der gleichen Weise, wie oben angegeben, erhält man aus dem Reactionsproduct Diaceton-*p*-tolylphosphinsäure in schmalen, glänzenden Blättchen, die bei 102—103° schmelzen und wasserfrei sind, also keine Gewichtsabnahme bei 100° zeigen. Die Verbindung ist in heissem Wasser etwas leichter löslich als die Phenylverbindung, leicht löslich in Alkohol und, da sie wasserfrei ist, auch in Aether. Die Analyse führte zu der Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	61.41	61.29 pCt.
H	7.48	7.43 „

Das Silbersalz der Säure  $C_6H_{11}Ag(C_7H_7)PO_3$  wird erhalten, indem man die verdünnte Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak mit salpetersaurem Silber versetzt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft. Das Salz scheidet sich dann schon aus der heissen Flüssigkeit in feinen, glänzenden Nadeln aus, die mit wenig kaltem Wasser abgewaschen werden können.

Die weitere Untersuchung dieser so schön krystallisirenden und recht beständigen Klasse von Verbindungen, namentlich die Oxydation derselben, wird auch wohl zu einer sicheren Ansicht über die Constitution der einfachen Säure, aus der sie sich ableiten, führen.

Aachen, im April 1886.

**215. A. Polis: Ueber aromatische Siliciumverbindungen.**

[Zweite Mittheilung.]

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. April.)

In meiner ersten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich eine Reihe aromatischer Siliciumverbindungen beschrieben, die sich leicht nach der Reaction von Michaelis und Reese<sup>2)</sup> erhalten lassen. Ich habe jetzt die physikalischen Eigenschaften derselben näher untersucht und einige Derivate des Tetraphenylsiliciums dargestellt, die im Nachfolgenden beschrieben werden sollen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1542.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 296.