

gibt keine Erniedrigung mit einem nach W. Hückel<sup>3)</sup> aus dem Diketon XIII dargestellten Diol.

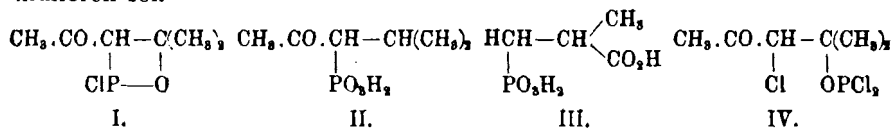
Die gesammelten Mutterlaugen wurden verdampft und der Rückstand mit Essigsäureanhydrid in ein Acetat verwandelt, das nach Umkrystallisieren aus Methanol Prismen vom Schmp. 104—105° bildete. Nach dem Verseifen mit methylalkohol. Kalilauge entstand ein Diol, aus Essigester schöne Prismen vom Schmp. 151°. Mit dem Diol vom Schmp. 145° bis 147° starke Schmp.-Erniedrigung.

### 130. Ludwig Anschütz, Ewald Klein und Georg Cermák: Über das „Diacetonphosphorchlorür“ von Michaelis\*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Deutschen Techn. Hochschule Brünn.]

(Eingegangen am 20. September 1944.)

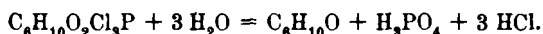
Im Rahmen seiner Arbeiten über phosphorhaltige organische Verbindungen hat A. Michaelis<sup>1)</sup> auch die Umsetzung von Aceton mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht. Dabei erhielt er eine Verbindung  $C_6H_{10}O_2ClP$ , die er zunächst als „Diacetonylphosphorchlorür“,  $(CH_3.CO.CH_2)_2PCl$ , ansah. Das genaue Studium dieses Reaktionsprodukts führte ihn jedoch zu dem Schluß, daß die Verbindung, die er nun Diacetonphosphorchlorür nannte, wie I zu formulieren sei.



Die Richtigkeit dieser Formel I schien uns aus spannungstheoretischen Gründen sehr zweifelhaft, weshalb wir sie nachgeprüft haben.

Michaelis<sup>1)</sup> hat mit dem „Diacetonphosphorchlorür“ aufschlußreiche Umwandlungen durchgeführt:

- 1) Diacetonphosphorchlorür wurde mit Wasser in eine Säure  $C_6H_{10}O_4P + H_2O$  übergeführt. Michaelis nannte sie Diacetonphosphinsäure und teilte ihr obige Formel II zu. Sie bildet ein Oxim und liefert bei der Oxydation mit rauch. Salpetersäure hauptsächlich eine Säure  $C_4H_6O_5P$ , für die er die Formel III annahm.
- 2) Diacetonphosphorchlorür wurde durch Anlagerung von 1 Mol. Chlor in ein Trichlorid verwandelt, dem Michaelis die Formel IV gab. Es zerfällt bei der Hydrolyse quantitativ in Mesityloxyd, Phosphorsäure und HCl.



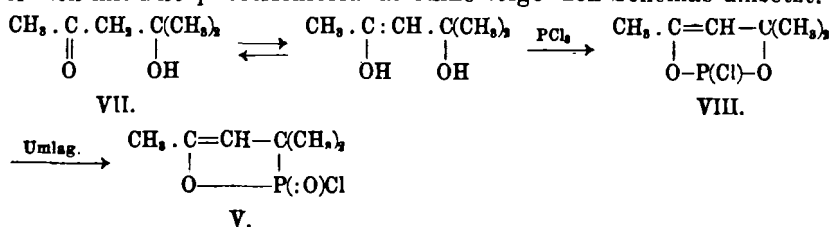
Bei Hydrolyse in der Kälte bei Gegenwart von wäbr. Silbernitrat kann man feststellen, daß zunächst nur 2 Chloratome abgespalten

\*) Vergl. die Diplomarbeiten von E. Klein, Brünn 1943, und G. Cermák, Brünn 1944.

<sup>1)</sup> B. 17, 1273 [1884]; 18, 898 [1885]; vergl. auch B. 19, 1009 [1886].

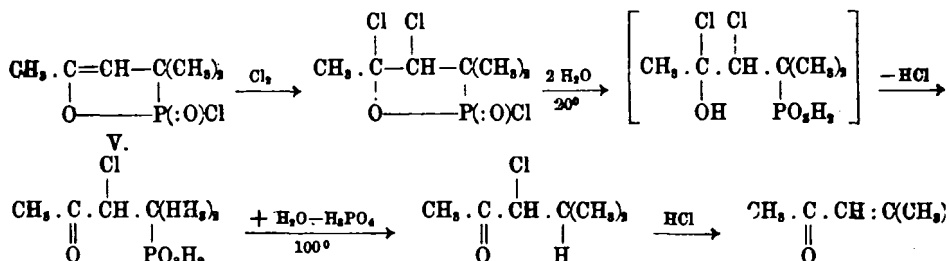


chlorid auf Aceton als erstes Reaktionsprodukt der Diacetonalkohol (VII)<sup>6)</sup>, der sich mit Phosphortrichlorid im Sinne folgenden Schemas umsetzt:

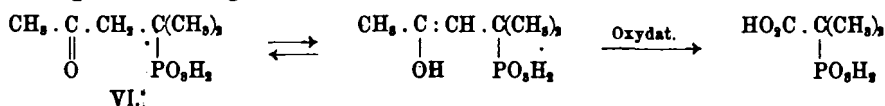


Diese Deutung haben wir durch Umsetzung von Diacetonalkohol und Phosphortrichlorid zu Diacetonphosphorchlorür gestützt, das hierbei in wesentlich besserer Ausbeute entsteht als nach den anderen Verfahren. Die von uns angenommene Umlagerung (VIII → V) würde auf die Neigung des Phosphors zum Übergang in den fünfwertigen Zustand unter Bindung möglichst vieler Valenzen an Sauerstoff zurückzuführen sein. Sie stünde der von A. Arbusow<sup>6)</sup> aufgefundenen Umlagerung  $\text{P}(\text{OR})_3 \rightarrow \text{R} \cdot \text{P}(\text{O}) (\text{OR})_2$  nahe, die sehr verallgemeinerungsfähig ist<sup>7)</sup>. Im übrigen vollzieht sich vielleicht<sup>8)</sup> bei der Umsetzung von Triphenylcarbinol mit Phosphortrichlorid eine völlig analoge Umlagerung wie die von uns angenommene:  $\text{Ar}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{PCl}_2 \rightarrow \text{Ar}_3\text{C} \cdot \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ .

Auch die von Michaelis beobachtete Umwandlung des Diacetonphosphorchlorürs durch Chlor in ein Trichlorid, das bei der Hydrolyse 2 Chloratome leichter abgibt als das dritte, läßt sich unschwer erklären:



Endlich ergibt sich auch für den von Michaelis vollzogenen oxydativen Abbau der Diacetonphosphinsäure zu einer Säure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{P}$  eine zwanglose Deutung:



<sup>6)</sup> Für diese Annahme spricht die Feststellung von M. E. Louise, *Compt. rend. Acad. Sciences* 95, 602 [1882], daß Aceton von Aluminiumchlorid zum größten Teil in Mesityloxyd übergeführt wird.

<sup>7)</sup> *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 38, 687 [1906] (C. 1906 II, 1639).

<sup>8)</sup> Vergl. die bis in die neueste Zeit reichenden Arbeiten von A. Arbusow und Mitarbeitern.

<sup>9)</sup> Vergl. D. R. Boyd u. G. Chignell, *Journ. chem. Soc. London* 123, 818 [1923] (C. 1923 III, 36); A. Arbusow u. B. Arbusow, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 61, 217 [1929] (C. 1929 I, 2979).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Formel V für das Diacetonphosphorchlorür allen an sie zu stellenden Forderungen gut entspricht, mithin ein Zweifel an ihr nicht mehr angebracht erscheint, während andere valenztheoretisch mögliche (teils hier nicht erörterte) Formelbilder die Gesamtheit der Bildungsweisen und Umwandlungsreaktionen dieser Verbindung nicht zu erklären vermögen.

Es wird sich demnach empfehlen, den Namen Diacetonphosphorchlorür durch die Bezeichnung „Diacetonphosphoroxychlorid“ oder den systematischen Ausdruck Anhydro-4-methyl-penten-(2)-ol-(2)-phosphonsäure-(4)-monochlorid zu ersetzen.

#### Beschreibung der Versuche<sup>9)</sup>.

1) Identifizierung des „Diacetonphosphorchlorürs“ von Michaelis mit dem Chlorid von Drake und Marvel (E.K.): Aus 100 g frisch destilliertem Phosphortrichlorid, 135 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Aceton und 16 g gepulvertem Aluminiumchlorid wurden nach der Vorschrift von Michaelis<sup>10)</sup> 12 g „Diacetonphosphorchlorür“ dargestellt (Ausb. 9%). Des weiteren bereitete man das von Drake und Marvel nur als Rohprodukt erhaltene Chlorid aus 35 g Phosphortrichlorid, 30 g Mesityloxyd und 25 g Acetanhydrid durch 5-stdg. Stehenlassen bei 30° und Abtreiben der flüchtigen Bestandteile bei gleicher Temp. unter 12 mm, worauf dem Rückstand das gewünschte Reaktionsprodukt durch dreimalige Extraktion mit Petroläther entzogen wurde. Die weitere Aufarbeitung erfolgte nach den Angaben von Michaelis<sup>10)</sup> für die Reindarstellung des „Diacetonphosphorchlorürs“. Ausb. 10 g Chlorid (etwa 22%). Die auf den beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate zeigten völlig übereinstimmende Eigenschaften; sie gleichen sich insbesondere hinsichtlich des eigenartigen, würzigen Geruchs und des Siedepunkts (Sdp.<sub>12</sub> 105–106°); auch zeigten sie gleiche Schmelzpunkte<sup>11)</sup>. In Bestätigung der Angaben von Michaelis<sup>1)</sup> sowie von Drake und Marvel<sup>2)</sup> lieferten die beiden Chloride bei der Hydrolyse die gleiche Diacetonphosphinsäure (4-Methyl-pentanon-2-phosphonsäure-(4)). Die erhaltenen zwei Präparate schmolzen für sich und miteinander gemischt bei 62–63°; die Schmelze ist bräunlich und erstarrt zu einer glasigen Masse, die nicht wieder krystallisiert.

2) Umsetzung des „Diacetonphosphorchlorürs“ mit Anilin (E.K.): 3.2 g „Diacetonphosphorchlorür“ und 3.2 g Anilin, beide gelöst in je 5 ccm trockenem Äther, wurden miteinander gemischt. Nach 3 Stdn. saugte man von dem ausgeschiedenen Anilinhydrochlorid ab und verjagte den Äther aus dem Filtrat (im Vak.-Exsiccator bei 12 mm). Es blieb eine gelbliche Krystallmasse zurück, die, dreimal aus Dioxan umkrystallisiert, 1 g etwas gelbliche Krystalle vom Schmp. 122–125° lieferte. Das Diacetonphosphoranilid (richtiger Diacetonphosphoroxychlorid)

<sup>9)</sup> Die Beteiligung der Mitarbeiter an den Versuchen ist durch Angabe der Anfangsbuchstaben ihrer Namen hervorgehoben.

<sup>10)</sup> B. 18, 899 [1885].

<sup>11)</sup> Michaelis, B. 18, 900 [1885], gibt den Schmp. 35–36° an; unsere Präparate schmolzen nicht sehr scharf und etwas tiefer (81–85°).

anilid oder Anhydro-4-methyl-penten-(2)-ol-(2)-phosphonsäure-(4)-anilid) ist leicht löslich in Wasser, aus dem es nach dessen Verdunstung unverändert zurückerhalten wird. Natronlauge spaltet das Anilid schon bei Zimmertemp. sofort (es erscheinen ölige Tröpfchen von Anilin auf der alkal. Flüssigkeit).

$C_{12}H_{16}O_2NP$  (237.24). Ber. C 60.75, H 6.80, N 5.90. Gef. C 60.16, H 6.65, N 5.99, 6.08. 11.1, 14.8, 9.9 mg Sbst. in 134.2, 147.6, 121.1 mg Campher (Rast):  $\Delta = 15^\circ, 17^\circ, 18^\circ$ . Ber. Mol.-Gew. 237. Gef. Mol.-Gew. 221, 236, 252.

3) Versuche zur Anlagerung von Schwefel an Diacetonphosphorchlorür (G. Č.): 6 g Diacetonphosphorchlorür wurden mit 1.1 g trockenem, fein gepulvertem Schwefel in einem Kölbchen mit aufgesetztem Calciumchlorid-Röhrchen im Paraffinbade langsam auf  $160^\circ$  erhitzt und bei dieser Temp. 15 Min. belassen. Dabei löste sich ein Teil des Schwefels in dem sich allmählich dunkel färbenden Diacetonphosphorchlorür und schied sich daraus nach dem Erkalten wieder kristallisiert ab. Eine Anlagerungsverbindung entstand nicht.

4) Diacetonphosphorchlorür aus Diacetonalkohol und Phosphortrichlorid (G. Č.): Zu 29 g Diacetonalkohol<sup>12)</sup>, die sich in einem Claisen-Kolben befinden, läßt man 1 Mol. Phosphortrichlorid (35 g) allmählich tropfen und mäßigt die unter starker Wärmeentwicklung und Verharzung eintretende Reaktion durch zeitweiliges Kühlen. Die Umsetzung kann durch 4-stdg. Erhitzen auf  $70^\circ$  zu Ende geführt und das Reaktionsprodukt durch anschließende Vak.-Destillation gewonnen werden. Es läßt sich jedoch die Verharzung verringern und die Ausbeute verbessern (von 30% auf 38%), wenn man die Temperatur auf  $40^\circ$  hält (Dauer dann 3 Tage) und im Hochvak. destilliert. Das Produkt siedet unter 0.01 mm bei  $74^\circ$  (Badtemp.  $83^\circ$ ) und zeigt alle Eigenschaften des Diacetonphosphorchlorürs (vergl. unter 1); bei der Hydrolyse liefert es die gleiche Diacetonphosphinsäure (4-Methyl-pentanon-(2)-phosphonsäure-(4)) wie dieses (Schmp.  $63-64^\circ$ ).

<sup>12)</sup> Darstellung nach „Org. Syntheses“, Sammelbd. I, S. 193 [New York 1932].