

Im Gegensatz zu den Angaben Ephraim's¹⁾ stellt das (α)-Aminochinolin eine aus Wasser sehr gut krystallisirende Substanz dar, es ist sublimirbar und schmilzt bei 129° (corr.). Ephraim giebt den Schmelzpunkt 114° an. Es scheint jedoch, dass Ephraim ein unreines Product und auch dieses nur in geringer Menge in Händen hatte; denn in seiner Abhandlung finden sich als einzige analytischen Angaben nur eine Stickstoffbestimmung des Pikrates, sowie eine Platinbestimmung des Chloroplatinats. Durch eine Wiederholung der Ephraim'schen Versuche fand ich meine Beobachtung über das Verhalten und den Schmelzpunkt des (α)-Aminochinolins bestätigt. Dasselbe ist in Wasser löslich im Verhältniss 1:50 und kann aus den wässrigen Mutterlaugen, welche noch ca. 1 pCt. Aminochinolin enthalten, durch concentrirte Natronlauge krystallinisch gefällt werden. In Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Ligroin. Das Hydrochlorat ist in Wasser sehr leicht löslich; das Nitrat krystallisirt bei längerem Stehen der schwach salpetersauren Lösung in Nadeln, das in kalter verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Sulfat in flachen Spiessen. Das Chloroplatinat stellt vielfach verzweigte Nadelchen dar, das Pikrat, schwer löslich in Alkohol, flache Stäbchen, welche bei 250–253° (corr.) sich zersetzen.

218. A. Klages und Paul Allendorff: Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure.

(Eingegangen am 14. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Gelegentlich von Versuchen, aus dem Methylphenylcarbinol Wasser abzuspalten, machten wir die Beobachtung, dass ein solcher, vermeintlich reiner Alkohol mit syrupöser Phosphorsäure Krystalle lieferte. Dieselben wurden analysirt und zeigten einen Phosphorgehalt, der annähernd auf die Formel eines sauren Phosphorsäureesters stimmte. Die erhaltene Substanzmenge war jedoch nur sehr klein und gestattete zunächst keine weitere Untersuchung. Wir stellten daher eine grössere Menge Carbinol aus Acetophenon her und behandelten dasselbe mit Phosphorsäure. Wir erhielten keine Spur der Krystalle, dagegen trat schon in der Kälte Abspaltung von Wasser und Bildung von Styrol ein, das sich leicht durch seinen Siedepunkt erkennen liess. Ein Theil des Styrols wurde bei dieser Reaction sofort zu Metastyrol polymerisirt.

¹⁾ Diese Berichte **24**, 2819.

Dieses negative Resultat brachte uns auf die Vermuthung, dass die erhaltenen Krystalle garnicht aus dem Carbinol entstanden waren, sondern einer Verunreinigung desselben ihre Existenz verdankten. Und diese Ansicht wurde sofort bestätigt durch das Verhalten des Acetophenons gegen Phosphorsäure. Reines Acetophenon erstarrte unter lebhafter Erwärmung beim Vermischen mit syrupöser Phosphorsäure zu einem festen Krystallbrei.

Ohne Zweifel enthielt das früher benutzte Carbinol unverändertes Acetophenon.

Die entstandene Phosphorsäureverbindung konnte nun genau untersucht werden. Sie besass die Zusammensetzung:



bestand sonach aus 1 Mol. des Ketons und 1 Mol. Orthophosphorsäure.

Wie das Acetophenon, so verhalten sich auch andere aromatische Ketone, welche die Acetylgruppe enthalten. Das Aceto-*p*-Xylol und Aceto-*m*-Xylol lieferte eine Doppelverbindung, und ebenso verhielt sich das Acetopseudocumol. Auch das Acetothiënon vereinigt sich mit Phosphorsäure unter Erwärmung.

Ob die Bildung derartiger Additionsproducte der Acetylgruppe eigen ist, oder auch anderen Fettsäureresten zukommt, muss noch entschieden werden.

Benzophenon liefert keine Doppelverbindung mit Phosphorsäure.

Was die Charakteristik der Verbindungen anbelangt, so sind es lockere Additionsproducte, die durch Wasser leicht in die Componenten zerlegt werden. Ebenso wirkt Alkohol; in wasserfreiem Aether sind die Verbindungen dagegen mehr oder weniger löslich und können daraus umkrystallisirt werden. Sie krystallisiren ausgezeichnet, sind wenig hygroskopisch, dunsten aber an der Luft das Keton allmählich ab. Bei der trocknen Destillation wird dasselbe ebenfalls abgespalten.

Eine Structurformel für diese Doppelverbindungen können wir z. Z. nicht geben. Anhaltspunkte über ihre Bindungsverhältnisse liessen sich nicht erhalten, da die Verbindungen mit der grössten Leichtigkeit in ihre Componenten zerfallen. Man betrachtet sie daher wohl am besten als lockere Additionsproducte.

Es sind auch in der Literatur eine ganze Reihe von Fällen bekannt, bei denen man von der Aufstellung einer Constitutionsformel Abstand genommen hat. Dahin gehören die Verbindungen von Chloral mit Phenolen¹⁾, das Additionsproduct von Salicylid und Chloroform²⁾, die Verbindungen aus Pikrinsäure und Kohlenwasserstoffen u. s. w.

In die Kategorie dieser Substanzen wollen wir auch die Doppelverbindungen der Ketone mit Phosphorsäure einstellen.

¹⁾ G. 13, 272.

²⁾ Diese Berichte 25, 3512.

Die Doppelverbindungen der Ketone können entweder in der Weise erhalten werden, dass man krystallisierte Orthophosphorsäure schmilzt, die überschmolzene Lösung abkühlt und das Keton hinzusetzt, oder aber einfacher, indem man annähernd molekulare Mengen syrupöser Phosphorsäure und Keton mischt. Es findet dann zunächst Auflösung des Ketons statt und darauf beginnt unter Erwärmung die Abscheidung der Doppelverbindung. Wir haben die Doppelverbindung mit einem Ueberschuss von Keton dargestellt, die feste Krystallmasse mit Aether ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und nach 12 Stunden analysirt.

Die Phosphorsäureverbindung des Acetophenons krystallisirt aus Aether beim Verdunsten desselben in langen Nadeln. Sie ist in Aether ziemlich leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei $88-90^{\circ}$.

$C_8H_8O \cdot H_3PO_4$. Ber. P 14.2. Gef. P 14.1.

Destillirt man die Doppelverbindung oder erhitzt dieselbe längere Zeit unter Rückfluss, so tritt in geringer Menge Benzoësäure auf. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden.

Doppelverbindung des Aceto-*p*-xylols.

Das Aceto-*p*-xylol wurde nach der Methode von Friedel-Crafts gewonnen. Es siedet unter 18 mm Druck bei 112° , bei gewöhnlichem Druck bei $224-225^{\circ}$. Chinolin unter denselben Bedingungen siedete bei $229-230^{\circ}$ (statt 238° bei 760 mm). Der corr. Siedepunkt des Ketons liegt also bei $232-233^{\circ}$ bei 760 mm.

Die Phosphorsäureverbindung ist in Aether in der Kälte schwer löslich. Sie schmilzt bei $82-83^{\circ}$.

$C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$. Ber. P 12.6. Gef. P 12.6.

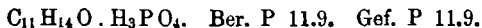
Wird diese Doppelverbindung 6—8 Stunden über freier Flamme erhitzt, so tritt in geringem Umfange eine Abspaltung der Acetylgruppe ein. Durch Destillation mit Wasserdampf liess sich aus dem Reactionsproduct ein Kohlenwasserstoff abscheiden, welcher durch seinen Sdp. $130-140^{\circ}$ und besonders durch die Darstellung seiner Trinitroverbindung mit Sicherheit als *p*-Xylol erkannt wurde.

Dieselbe wurde leicht erhalten durch kurzes Kochen des Kohlenwasserstoffes mit einem Gemisch von 1 Volumen rauchender Salpetersäure (D. 1.5), 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Eisessig unter Rückfluss.

Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab, die abgesogen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Sie zeigten einen Schmp. 139° , sind demnach 2,3,6-Trinitro-*p*-xylol¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 19, 145.

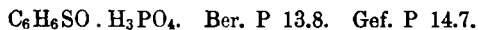
Die Doppelverbindung des Acetopseudocumols schmilzt bei 132—133°.



Sie ist in kaltem Aether ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus der warmen Lösung beim Erkalten ab.

Auch das Acetothiënon vereinigt sich mit grösster Leichtigkeit mit Phosphorsäure zu einer Doppelverbindung.


Dieselbe schmilzt nicht scharf von 92—96°. Sie ist in Aether ziemlich leicht löslich.



Der Phosphorsäuregehalt wurde etwas zu hoch gefunden. Ohne Zweifel hatte sich ein Theil des Ketons verflüchtigt, da die Verbindung erst nach 3-tägigem Stehen im Exsiccator analysirt wurde.

Keine Doppelverbindungen mit Phosphorsäure liefern das Acetomesitylen und eine Anzahl methylierter Acetophenone, die die Methyl- in *o-o*-Stellung zur Acetylgruppe enthalten, die also Ketone vom



Typus:  sind.

Es gewinnt dadurch die Bildung der Doppelverbindungen an Interesse und tritt in Beziehung zu der Beobachtung von Hantzsch und Victor Meyer ¹⁾, dass *o-o*-substituirte Ketone nicht im Stande sind, Oxime und Hydrazone zu bilden. Die Ursache dieser Erscheinung erblickt Victor Meyer in der Raumerfüllung der beiden orthoständigen Substituenten, die eine Vergrösserung des mittelständigen Atomcomplexes hindern.

Auch die Bildung der Doppelverbindungen scheint durch solche sterische Verhältnisse beschränkt zu sein. Es seien kurz die Fälle angeführt, in denen keine Doppelverbindungen erhalten wurden; es sind dies das Acetomesitylen, das Diacetomesitylen, das Acetodurol, Diacetodurol und Acetoisodurol, also Ketone, in denen die beiden Orthostellen zur Acetylgruppe durch Methyl- ersetzt sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Baum, Dissert. Heidelberg 1896.