

**241. A. Michaelis und E. Köhler: Ueber eine neue Reihe von Betaïnen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

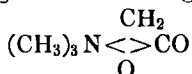
(Eingegangen am 29. Mai.)

Das Triphenylphosphin verbindet sich bekanntlich (im Gegensatz zu dem ganz indifferenten Triphenylamin) leicht mit Alkyljodiden oder auch Benzylchlorid zu sehr gut charakterisirten Phosphonium-Jodiden oder -Chloriden. Wir haben nun gefunden, dass sich auch die Monohalogenderivate der Ketone leicht mit dem genannten Phosphin vereinigen, indem z. B. mit Monochloraceton und mit Monobromacetophenon die Verbindungen  $(C_6H_5)_3P < \underset{Cl}{CH_2} \cdot CO \cdot CH_3$  und

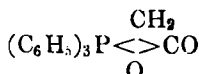
$(C_6H_5)_3P < \underset{Br}{CH_2} \cdot CO \cdot C_6H_5$  entstehen, welche feste, in Wasser schwer

lösliche, gut krystallisirende Körper darstellen. Dieselben verhalten sich jedoch durchaus verschieden von den eigentlichen Phosphoniumverbindungen. Während das Halogen bei diesen nur durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Silbersalzen ersetzbar ist, wird bei den von uns erhaltenen Körpern schon durch Alkali, ja auch ebenso leicht durch Alkalicarbonat das Hydroxyd gebildet. Letzteres von der Zusammensetzung  $(C_6H_5)_3P < \underset{OH}{CH_2} \cdot CO \cdot CH_3$  ist keine zerfliessliche,

alkalisch reagirende Substanz, wie die Phosphoniumhydroxyde, sondern ein gut krystallisirender, neutraler, in Wasser fast unlöslicher, in Aether löslicher Körper, der durch jede, nicht zu schwache Säure in das entsprechende Salz übergeht. Die Verbindung hat danach sowohl physikalisch wie chemisch grosse Aehnlichkeit mit einem Betaïn und wird auch am wahrscheinlichsten als solches aufzufassen sein. Die Betaïne bilden bekanntlich im freien Zustande viergliedrige, durch Sauerstoff geschlossene Ringe:

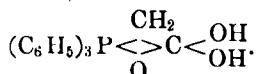


Betaïn

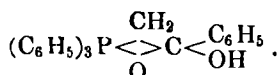
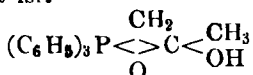


Triphenylphosphorbetaïn.

Denkt man sich in diesen Verbindungen das Carbonylsauerstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, so würde man erhalten:



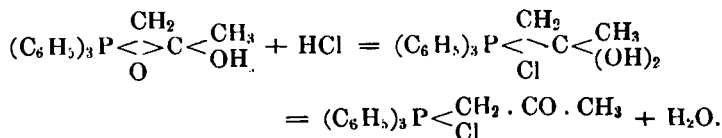
Hiervon leiten sich nun die vorliegenden Verbindungen so ab, dass eine der Hydroxylgruppen durch ein Methyl, Phenyl u. s. w. ersetzt ist:



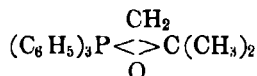
Es ist also in dem isomeren, vielleicht intermediär entstehenden Phosphoniumhydroxyd das Wasserstoffatom der am Phosphor gebundenen Hydroxylgruppe zu dem Ketonsauerstoff hinzugetreten:



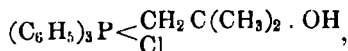
Bei der Salzbildung wird der Ring unter Addition von 1 Mol. Säure und Austritt von 1 Mol. Wasser wieder gesprengt:



Durch Ersatz der letzten Hydroxylgruppe in unserem Betaïn würde eine Verbindung von der Zusammensetzung



entstehen. Die Existenz eines solchen Ringes ist aber nicht wahrscheinlich, da die zugehörigen Salze, etwa



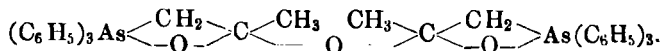
solche eines methylirten Cholins sein würden und die Choline wohl Hydroxyde, aber keine ringförmigen Anhydride bilden, wenigstens sind bis jetzt keine solchen dargestellt.

Ein Phosphorcholin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ , ist von Michaelis und v. Gimborn<sup>1)</sup> erhalten und bildet nach diesen ein wahres Phosphoniumhydroxyd.

Den von uns dargestellten Phosphorbetaïnen ganz entsprechende Körper lassen sich auch in der Arsenreihe z. B. vom Triphenylarsin<sup>2)</sup> erhalten:



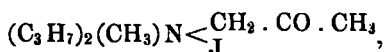
Letztere Verbindung bildet auch durch Erhitzen ein Anhydrid:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 272.

<sup>2)</sup> Dieselben sind von Hrn. Weiss näher untersucht worden.

Dagegen konnten wir in der Stickstoffreihe derartige Körper bis jetzt nicht erhalten. Die Verbindungen der von R. Stoermer<sup>1)</sup> untersuchten Dialkylamidoacetone mit Jodalkylen, z. B.



werden von Natronlauge oder wässrigem Natriumcarbonat nicht verändert, verhalten sich also wie wahre Ammoniumverbindungen. Auch durch Einwirkung von Natronlauge auf die Verbindungen des Bromacetophenons mit Chinolin und Pyridin, welche von Bamberger<sup>2)</sup> untersucht worden sind, scheinen betaïnartige Körper nach den vorliegenden Angaben nicht zu entstehen. Vielleicht würde die Einwirkung von Natriumcarbonat bessere Resultate ergeben.

Die von uns aufgefundenen, neuen Betaïne sollen im Folgenden mit Bezug auf ihren Ursprung als »Ketobetaïne« bezeichnet werden.

### Experimenteller Theil.

#### Triphenylmethylphosphorketobetaïn.

Das salzsaure Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , wird erhalten, indem molekulare Mengen von Triphenylphosphin und Monochloraceton etwa 45 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt werden. Das Triphenylphosphin geht dabei in Lösung, und es scheidet sich allmählich das salzsaure Betaïn in kleinen, warzenförmig angeordneten Krystallen ab. Nach dem Erkalten versetzt man mit Aether, wäscht das abgeschiedene weisse Pulver einigemal mit diesem aus und krystallisirt den Rückstand aus warmem Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser um.

0.1183 g Sbst.: 0.0479 g AgCl.

0.2971 g Sbst.: 0.0965 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{POCl}$ . Ber. Cl 10.01, P 9.22.

Gef. » 10.00, » 9.07.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten der alkoholisch-wässrigen Lösung in feinen Nadelchen aus, die in Wasser und warmem Alkohol leicht, in heissem Benzol etwas schwerer, in Aether unlöslich sind. Die Krystalle schmelzen unter Bräunung bei 237°.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich sofort ein gelbrother Niederschlag des Platindoppelsalzes,  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2\text{PtCl}_4$ , ab. Das-

<sup>1)</sup> R. Stoermer und O. Dzinski, diese Berichte 28, 2220. R. Stoermer und W. Pogge, das. 29, 866.

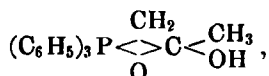
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 3338; vergl. das. 27, Ref. 510.

selbe krystallisiert aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol in fleischfarbenen Blättchen, die bei 198° unter Bräunung schmelzen.

0.1700 g Sbst.: 0.0316 g Pt.

$C_{42}H_{40}P_2O_7PtCl_6$ . Ber. Pt 18.79 Gef. Pt 18.59.

Das freie Triphenylmethylphosphorketobetaïn,



fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Natronlauge oder wässrigem Natriumcarbonat als weisser flockiger Niederschlag aus, welcher entweder mit Aether ausgeschüttelt oder vermittelst der Saugpumpe mit Wasser gewaschen und aus heissem verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird.

0.1601 g Sbst.: 0.4395 g  $CO_2$ , 0.0892 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{21}PO_3$ . Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 74.86, » 6.18.

Das Betaïn krystallisiert besonders leicht und schön in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 201° schmelzen. Es ist ein gegen Lakmusfarbstoff fast neutraler Körper, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol, Aether ziemlich leicht löslich ist. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich als rasch erstarrendes Oel ab. Die Verbindung verhält sich also gegen Lösungsmittel ganz analog dem von Michaelis und v. Gimborn <sup>1)</sup> dargestellten Tri-

phenylphosphorbetaïn,  $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{CO}$ .

Durch Zusatz der entsprechenden Säuren werden leicht Salze gebildet.

Das bromwasserstoffsäure Salz,  $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \end{array}$ , wird durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu der alkoholischen Lösung des Betaïns, Verdampfen auf dem Wasserbade und wiederholtes Ausziehen des Rückstandes mit Wasser erhalten. Es bleibt dann rein zurück und kann aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 226°.

0.1553 g Sbst.: 0.0728 g AgBr.

$C_{21}H_{20}POBr$ . Ber. Br 20.05. Gef. Br 19.94.

Das Pikrat,  $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \end{array}$ , fällt auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. (Ber. N 7.67, gef. 8.05.) Das Salz bildet citronengelbe Kryställchen, die bei 166° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 272.

## Tetraphenylphosphorketobetaïn.

Wir gingen zur Darstellung dieses Betaïns vom Bromacetophenon aus, sodass wir zunächst

das bromwasserstoffsäure Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ ,

erhielten, das man auch als Triphenylphenacylphosphoniumbromid bezeichnen kann. Erwärmt man molekulare Mengen von Triphenylphosphin und Bromacetophenon auf dem Wasserbade, so tritt bald Verflüssigung ein, dann bläht sich das Ganze auf und schliesslich erstarrt alles zu einer harzigen Masse. Diese wird wiederholt mit trockenem Aether zerrieben, sodass ein weisses, körniges Pulver entsteht, und letzteres in viel kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann das bromwasserstoffsäure Tetraphenylphosphorketobetaïn in feinen, farblosen Krystallen in reinem Zustande ab.

0.2380 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{POBr}$ . Ber. Br 17.35. Gef. Br 17.16.

Das Salz schmilzt bei  $273-274^\circ$  und ist in Alkohol, sowie in viel heissem Wasser löslich, in Aether unlöslich.

Versetzt man die heisse wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge oder Natriumcarbonat, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, das reine

Tetraphenylphosphorketobetaïn,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ,

darstellt. Es bildet farblose Krystalle, die bei  $183-184^\circ$  schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether löslich sind.

0.1570 g Sbst.: 0.4505 g  $\text{CO}_2$ , 0.0801 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2534 g Sbst.: 0.0668 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{PO}_2$ . Ber. C 78.39, H 5.78, P 7.78.

Gef. » 78.25, » 5.66, » 7.34.

Die Salze dieses Betaïns können entweder aus diesem und der entsprechenden Säure oder auch aus dem Bromid dargestellt werden.

Das salzsaure Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ , wurde durch

Erhitzen der wässrigen Lösung des Bromides mit überschüssigem Chlorsilber erhalten. Man concentrirt entweder das Filtrat genügend, worauf beim Erkalten das Salz auskrystallisirt, oder man verdampft zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus warmem Alkohol um. Das Salz bildet feine Krystallnadeln, die bei  $254-255^\circ$  schmelzen und in Alkohol, sowie in heissem Wasser löslich sind.

0.2322 g Sbst.: 0.0779 g AgCl.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{POCl}$ . Ber. Cl 8.52. Gef. Cl 8.29.

Das jodwasserstoffsäure Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{J} \end{smallmatrix}$ , wird am besten durch Zusatz von wässriger Jodwasserstoffsäure zu der alkoholischen Lösung des Betaïns erhalten, wobei sich das Salz in der Kälte sofort als hellgelber Niederschlag, oder bei Anwendung einer heissen, alkoholischen Lösung beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Nadeln ausscheidet.

0.1269 g Sbst.: 0.0582 g AgJ.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{POJ}$ . Ber. J 25.00. Gef. J 24.78.

Das Salz schmilzt bei  $256-257^\circ$  unter Bräunung und ist in Alkohol, nicht in Wasser und in Aether löslich.

Das salpetersäure Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ , ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet und wird daher sowohl aus der wässrigen Lösung des Bromides wie Chlorides durch verdünnte Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag gefällt. Derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser, am besten unter Zusatz von etwas Alkohol, umkrystallisirt.

0.1561 g Sbst.: 4.6 ccm N ( $17^\circ$ , 754 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{PO}_4\text{N}$ . Ber. N 3.16. Gef. N 3.39.

Das Salz bildet feine, farblose Nadelchen, die bei  $184-185^\circ$  schmelzen und in Alkohol, in siedendem Benzol und in siedendem Wasser löslich sind.

### Triphenyltolylphosphorketobetaïn.

Das salzsaure Salz dieses Betaïns,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ , wird leicht durch Erwärmen der molekularen Mengen von Triphenylphosphin und Monochlor-*p*-tolylmethylketon,  $p\text{-C}_7\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , erhalten. Aus dem anfangs verflüssigten Gemisch scheidet sich bald das Salz in weingelben Krystalldrusen aus und wird, wie bei den Acetophenonderivaten angegeben, durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

0.2068 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{POCl}$ . Ber. Cl 8.24. Gef. Cl 8.15.

Das in farblosen Nadeln krystallisirende Salz ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die entsprechende Tetraphenylverbindung und schmilzt bei  $231^\circ$ .

Versetzt man die Lösung desselben mit Platinchlorid, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag des Platindoppelsalzes,  $(\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle_3\text{P} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix})_2 \text{PtCl}_4$ , das aus mit Salzsäure versetztem Alkohol in gelbrothen Nadeln krystallisirt (ber. Pt 16.22, gef. 16.13). Es schmilzt bei  $211^\circ$  unter Zersetzung und ist in Wasser unlöslich.

Das freie Triphenyl-*p*-tolylphosphorketobetaïn,  $(C_6H_5)_3P \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \text{C}_7H_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , aus dem Chlorid mittelst Natriumcarbonat in bekannter Weise erhalten, bildet seideglänzende Nadeln, die bei 181° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die beschriebenen Ketobetaïne zeigen.

0.1668 g Subst.: 0.4807 g CO<sub>2</sub>, 0.0901 g H<sub>2</sub>O.

0.3112 g Subst.: 0.0804 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>PO<sub>2</sub>. Ber. C 78.64, H 6.06, P 7.52.

Gef. » 78.59, » 6.00, » 7.21.

Das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure Salz werden in bekannter Weise leicht erhalten und krystallisiren gut. Der Schmelzpunkt des ersteren Salzes liegt bei 261° (ber. Br 16.85, gef. 16.74), der des letzteren bei 265° (ber. J 24.32, gef. 24.05). Das Nitrat ist auch hier schwer löslich und bildet feine, farblose Krystalle, die bei 183—184° schmelzen (ber. N 3.06, gef. 3.12).

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, Mai 1899.

## 242. Fr. Guichard: Ueber die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Während die Chlorphosphine der aromatischen Reihe von Michaelis<sup>1)</sup> und dessen Schülern sehr eingehend untersucht sind, waren bisher die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe wenig bekannt. A. Michaelis<sup>2)</sup> stellte im Jahre 1880 das Aethyl- und das Isopropylchlorphosphin dar, ohne jedoch diese Verbindungen näher zu untersuchen. Die Darstellung grösserer Mengen derselben war deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil diese Chlorphosphine nur durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Quecksilberalkyle erhalten werden und die Darstellung und Handhabung letzterer Verbindungen wegen ihrer Giftigkeit mit Gefahr verbunden ist.

Unter Anwendung der entsprechenden Vorsichtsmaassregeln ist es mir jedoch gelungen, ohne wesentliche Gesundheitsstörungen, ziemlich beträchtliche Mengen von Quecksilber-Aethyl, —-*n*-Propyl, —-*i*-Propyl, —-*i*-Buthyl und —-*i*-Amyl darzustellen, sodass es mir möglich war, meine Absicht auszuführen, die aliphatischen Chlorphosphine einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 293, 193.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 2174.