

356. Hans von Baeyer und K. A. Hofmann: Acetodiphosphorige Säure.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei Versuchen über die Einwirkung von phosphoriger Säure auf Ammonnitrat erhielt der eine von uns (Hans v. Baeyer) eine schwer lösliche, schön krystallisirte Substanz, die als das Natriumammoniumsalz einer phosphor- und kohlenstoff-haltigen Säure erkannt wurde. Die bei diesen Versuchen verwendete phosphorige Säure war nach gütiger Mittheilung der Firma Schuchardt als Nebenproduct bei der Darstellung von Acetylchlorid erhalten worden und zwar aus Phosphortrichlorid und Eisessig. Nach Béchamp¹⁾ geht hierbei das Phosphorchlorid in phosphorige Säure über, was auch für die erste Phase der Reaction richtig sein dürfte.

Doch fand Menschutkin²⁾, dass Acetylchlorid auf phosphorige Säure bei 120° unter Bildung von acetylpyrophosphoriger Säure $P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$ einwirkt. Ein ähnlicher Vorgang führt nun schon bei niederer Temperatur zur acetodiphosphorigen Säure.

Zur Darstellung lässt man ein kalt bereitetes Gemisch von 100 g Eisessig und 80 g Phosphortrichlorid 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde lang am Rückflusskühler und schliesslich nach dem Abdestilliren des Chlorids noch einige Minuten auf 120—130°.

Um von der noch vorhandenen phosphorigen Säure zu trennen, stellt man am besten das Calciumammoniumsalz dar. Dies geschieht nach dem Uebersättigen mit 7-prozentigem Ammoniakwasser durch Zugabe von Salmiaklösung und soviel Chlorcalcium, dass der anfangs entstandene Niederschlag eben noch verschwindet. Erwärmt man dann auf 60—70°, so tritt nach einiger Zeit die Ausscheidung einer weissen Fällung ein, die bald krystallinisch wird und dann aus dünnen Nadeln von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung besteht. Oefters sind die Nadeln radial vereint, hie und da auch bündelförmig zusammengelagert. Nach dem Absaugen löst man in Salzsäure und fügt so lange Ammoniakwasser hinzu, bis der erst entstandene amorphe Niederschlag sich wieder gelöst hat, filtrirt von einer eventuell gebliebenen Trübung ab und erwärmt. Bei 50° beginnt wieder die Ausscheidung. Man wiederholt das Reinigungsverfahren bis das Salz beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht mehr geschwärzt wird. Zum Unterschiede von der phosphorigen und von

¹⁾ Jahresber. Fortschr. Chem. 1855, 504.

²⁾ Ann. d. Chem. 133, 317.

der acetylpyrophosphorigen Säure reducirt unser Präparat Silberlösung weder in neutraler noch in ammoniakalischer Lösung. Erst auf Zusatz von Natronlauge zu letzterer erfolgt beim Erwärmen allmähliche Abscheidung von Silber.

Ganz dieselbe Substanz erhält man auch durch Kochen von krystallisirter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid und schliessliches Erhitzen auf 120°.

Das reine Calciumammoniumsalz enthält auf Thon getrocknet sehr viel Krystallwasser, womit die schwache Doppelbrechung im Einklange steht. Im Vacuum über Schwefelsäure werden 52.7 pCt. Wasser abgegeben; die Substanz hat dann die Zusammensetzung:



Analyse: Ber. Procente: C 8.63, P 22.30, N 10.01, H 4.32, Ca 14.39.

Gef. » » 8.82, » 22.01, » 9.85, » 5.08, » 14.77.

Trocknet man bei 80° bis zur Gewichtsconstanz, so entweicht Wasser und Ammoniak. Die Analyse ergab für $\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_3\text{CaNH}_4$:

Analyse: Ber. Procente: P 25.51, Ca 16.46.

Gef. » » 24.60, » 16.28.

Zur Phosphor- und Calcium-Bestimmung musste mehrere Stunden lang mit rauchender Salpetersäure auf 200° erhitzt werden, da Salpetersäure und selbst Königswasser beim Kochen kaum angreifen. Demgemäss werden Quecksilberchlorid und selbst Goldchlorid nicht reducirt. Die Trennung von Phosphorsäure und Kalk geschah nach der Molybdänmethode.

Ausser den beschriebenen Calciumammoniumsalzen scheinen noch kalkreichere, aber immer ammoniakhaltige Substanzen zu entstehen, wenn die Menge des Chlorammons vermindert und die des Ammoniaks zur Erzielung einer stark alkalischen Reaction vermehrt wird. Jedenfalls sind diese Verbindungen äusserlich dem analysirten Salz täuschend ähnlich und wie dieses in Wasser kaum löslich.

Beim Digeriren des Calciumdiammoniumsalzes mit überschüssiger Silbernitratlösung entstehen doppelbrechende, farblose oder höchstens schwach gelbliche Stäbchen, die neutral reagiren und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet der Formel $\text{C}_2\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_3\text{CaAg}$ entsprachen.

Analyse: Ber. Procente: Ag 32.43, Ca 12.01.

Gef. » » 31.76, » 11.84.

Auffallenderweise wird demnach das Calcium hier nicht durch Silber verdrängt, sondern es wird ein Ammonium gegen Silber ausgetauscht, während ein Wasser und das zweite Ammoniak austreten. Erst nach wiederholtem Erhitzen mit stets erneuerter, überschüssiger Silbernitratlösung nimmt der Kalkgehalt ab, doch gelingt es nicht, ein kalkfreies Silbersalz auf diesem Wege herzustellen.

Dem Calciumammoniumsals entspricht ein Manganammoniumsals von schwach röthlicher Farbe aber sonst vollkommen gleichem Aeusseren und gleichem Verhalten. Die Stickstoffbestimmung ergab 9.37 pCt. Stickstoff statt 9.44 pCt. wie es die Formel



erfordert.

Erwärmt man das Calciumammoniumsals mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat nach Zusatz von ein wenig Alkali, so wird Ammoniak durch Hydroxylamin ersetzt. Es entstehen radial vereinte Prismen, die in Wasser etwas löslicher sind, als die analoge Ammoniakverbindung und schwach sauer auf Lakmus reagiren. Das Hydroxylamin ist nur salzartig gebunden, da Fehling'sche Lösung sogleich sehr kräftig reducirt wird. Analyse mit vacuumtrockner Substanz: für $\text{C}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 \text{H}_4 \text{Ca} (\text{NH}_3 \cdot \text{OH})_2$.

Ber. Procente: P 20.00, Ca 12.91.

Gef. » » 20.45, » 13.20.

Ist die Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in starkem Ueberschuss, so entsteht infolge der sauren Reaction dieses Salzes die Verbindung $\text{C}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 \text{H}_3 \text{Ca} (\text{NH}_3 \cdot \text{OH})$.

Eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Calciumammoniumsals zeigen die folgenden Natriumammoniumsals sowohl im Habitus als auch in der Löslichkeit.

Zur Darstellung wird die rohe, aus phosphoriger Säure und Acetylchlorid oder aus Phosphortrichlorid und Eisessig erhaltene Säure halbseitig mit Soda neutralisirt, worauf man etwas mehr als die dem Alkali äquivalente Menge Salmiak zufügt und stark einengt. Nach einigen Stunden, bisweilen auch erst nach einigen Tagen, erstarrt die zähe Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Dieser wird von der sauren Flüssigkeit abgesaugt und in heissem Wasser unter Zusatz von soviel Ammoniak, dass nur noch ganz schwach saure Reaction vorhanden ist, gelöst, event. filtrirt und nach dem Abkühlen auf $+10^\circ$ mit starkem Ammoniakwasser versetzt. Es fällt ein Niederschlag, der aus farblosen, winzigen Nadeln besteht, die dem Calciumammoniumsals sehr ähnlich sehen, sich aber in reinem Wasser nicht unbeträchtlich lösen. Diese Löslichkeit wird erhöht durch Zusatz von etwas Ammoniak und Erwärmen, aber vermindert durch Zusatz von starkem Ammoniakwasser. Dieses Lösen und Fällen muss so oft wiederholt werden, bis durch Silbernitratlösung keine Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Trocknet man das reine Salz im Vacuum über Schwefelsäure, so geht ausser Krystallwasser etwas Ammoniak fort.

Analyse: Ber. für $\text{C}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 \text{H}_3 \text{Na}_2 (\text{NH}_4)_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: P 19.43, C 7.50, Na 14.37, N 13.12, H 5.31.

Gef. » » 19.31, » 7.92, » 13.89, » 11.05, » 5.07.

Das Deficit im Stickstoff beweist den Ammoniakverlust, der vermieden werden kann, wenn man über Aetzkalkali in einer Ammoniakatmosphäre trocknet. Solche Substanz gab beim Destillieren mit Natronlauge 12.88 und 12.71 pCt. Ammoniak, sowie 35.4 pCt. Gewichtsabnahme bei 110° statt 12.94 pCt. Ammoniak und 36.1 pCt. Abnahme für das Dinatriumtriammoniumsals mit 6 Mol. Wasser.

Beim Erhitzen auf 110° entweichen zwei Moleküle Ammoniak, denn der Rückstand enthält nur noch 6.82 pCt. Stickstoff. Silbernitratlösung giebt mit so vorbereitetem Salz farblose stickstofffreie Stäbchen, die in Wasser sich spurenweise lösen und auf Lakmus schwach sauer reagieren. Dies letztere weist auf das Vorhandensein freier Säurehydroxyle hin zum Unterschiede von dem S. 1974 erwähnten Calciumsilbersalz, das um ein Molekül Wasser ärmer ist und neutral reagiert.

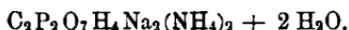
Analyse: Ber. für $C_2P_2O_7H_5Ag_3$.

Procente: Ag 61.54, C 4.54, H 0.95.

Gef. » » 61.56, » 4.56, » 1.09.

Fällt man die Lösung des Dinatriumtriammoniumsalses mit Silbernitrat, so entsteht eine amorphe Substanz, deren Silbergehalt etwas tiefer liegt, als einem quaternären Silbersalz entspräche.

Leitet man in die heiss bereitete, gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalses Kohlensäure ein, so scheidet sich allmählich ein ziemlich schwer lösliches Dinatriumammoniumsals aus, das doppeltbrechende flache Nadeln von gerader Auslöschung bildet und ziemlich stark sauer auf Lakmus reagiert. Nach fünfständigem Trocknen im Vacuum führte die Analyse zur Zusammensetzung



Ber. Procente: N 8.69, Verlust bei 110° 22.05 pCt.

Gef. » » 8.92, » » 110° 22.11 •

Der Verlust bei 110° setzt sich zusammen aus dem Krystallwasser, einem Molekül Constitutionswasser und einem Ammoniak, das auch hier Dinatriummonoammoniumsals zurückbleibt.

Mononatriummonoammonsals entsteht beim Krystallisieren der vorhergehenden Substanzen aus deutlich saurer Lösung; wiederum von ähnlichem Aussehen wie die anfangs beschriebene Calciumverbindung. Doch ist es in Wasser leichter löslich, als die mehr Base enthaltenden Salze und reagiert auf Lakmus stark sauer. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_2P_2O_7H_5NaNH_4$.

Procente: P 25.30, NH_3 6.93.

Gef. » » 25.42, » 6.47.

In Wasser sehr leicht löslich und darum schwer zu reinigen sind das ammoniakfreie Natrium- und Kalium-Salz.

Durch längeres Erhitzen der Natriumammonverbindung mit Natronlauge wird alles Ammoniak ausgetrieben, allerdings langsamer, als dies sonst bei Ammonsalzen der Fall ist; es krystallisirt schliesslich $C_2P_2O_7H_3Na_3 + 3H_2O$ in kugelig vereinten, feinen Nadeln von stark alkalischer Reaction.

Analyse: Ber. Procente: P 16.75, Na 31.10.
Gef. » » 15.91, » 31.49.

Das ähnlich krystallisirende, ebenfalls leicht lösliche Kaliumsalz besitzt eine analoge Zusammensetzung.

Aus diesen Salzen geht hervor, dass unsere Säure fünfbasisch ist. In welcher Oxydationsstufe der Phosphor vorliegt, liess sich durch Titration nicht mit Sicherheit ermitteln. Löst man etwa das Calciumammoniumsalz in verdünnter Schwefelsäure und fügt dann Permanganatlösung hinzu, so erfolgt zunächst keine Entfärbung. Erst beim Kochen wird Permanganat reducirt, aber dann unter gleichzeitiger Braunsteinbildung, so dass doppeltes Zurücktitriren mit Oxalsäure und dann wieder Permanganatlösung erfordert wird. Der Sauerstoffverbrauch betrug etwas mehr, als zwei Atome Sauerstoff auf 2 Atome Phosphor, so dass dieser wahrscheinlich im Oxydationsgrade der phosphorigen Säure sich vorfindet. Zudem ist zu beachten, dass bei der Darstellung unserer Säure aus phosphoriger Säure und Acetylchlorid keine Phosphorsäure und auch keine niedrigen Oxydationsproducte des Phosphors nebenher gebildet wurden.

Beim Oxydiren mit Permanganat in kochender, verdünnt schwefelsaurer Lösung tritt Essigsäure auf, woraus hervorgeht, dass die Methylgruppe intact geblieben ist.

Die Spaltung der Säure gelingt nur sehr schwierig. Durch 8-stündiges Erhitzen mit 5-procentiger Natronlauge auf 170° war nur ein Theil zersetzt worden. Es war im Rohre Druck vorhanden, wohl von abgespaltenem Wasserstoff, und konnte Phosphorsäure nachgewiesen werden, was auf eine Zersetzung von phosphoriger Säure hinweist.

15-procentige Schwefelsäure zersetzt erst nach 16 Stunden bei 170° den grössten Theil der Substanz in phosphorige Säure und Essigsäure. Daneben trat auch Phosphorsäure und wahrscheinlich Aldehyd auf, denn das bei Wasserbadtemperatur erhaltene Destillat reducirte ammoniakalische Silberlösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge sehr schnell.

Das Auftreten von Aldehyd und Phosphorsäure zeigt, dass bei der Spaltung neben dem normalen Zerfall in Essigsäure und phosphorige Säure eine Oxydation der letzteren auf Kosten jener stattgefunden hat.

Die grosse Beständigkeit unserer Säure zeigt sich auch darin, dass selbst salpetersaure Molybdänlösung beim Erhitzen keine Spur eines Niederschlages giebt und dass kein Edelmetall reducirt wird.

Diese Thatsachen sprechen für die Annahme, dass beide Phosphoratome direct an Kohlenstoff gebunden sind, denn eine P—O—C-Bindung sollte leicht verseifbar sein.

Die Bildung der Säure verläuft demnach wohl in zwei Phasen. Zuerst entsteht acetylphosphorige Säure $H_3CCO \cdot PO(OH)_2$ ¹⁾, indem das direct an Phosphor gebundene Wasserstoffatom der phosphorigen Säure²⁾ durch Acetyl ersetzt wird. An die Carbonylgruppe lagert sich dann weitere phosphorige Säure an, vielleicht unter Bildung einer ähnlichen, aber viel beständigeren Bindung wie zwischen Ketonen oder Aldehyden und Bisulfit.

Die so entstandene Formel $H_3CC(OH)[PO(OH)_2]_2$ steht mit den bis jetzt beobachteten Thatsachen in gutem Einklang; doch werden wir nicht ermangeln, durch eine genaue Untersuchung der aus Benzoylchlorid und Eisessig entstehenden analogen Verbindung weiteres Material zu beschaffen.

357. F. Röhmann: Zur Kenntniss der bei der Trypsinverdauung aus dem Casein entstehenden Producte. I.

[Aus dem chem. Laboratorium des physiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bekanntlich ist in der Bauchspeicheldrüse (Pancreas) ein Eiweiss verdauendes Ferment, das Trypsin, enthalten, unter dessen Wirkung, ähnlich wie beim Kochen mit Säuren, aus dem Eiweiss neben peptonartigen Körpern krystallinische Producte — Amidosäuren und Säureamide der fetten und aromatischen Reihe — entstehen.

Für das Studium der Eiweisszersetzung besitzt das Trypsin gegenüber dem Kochen mit Säuren zunächst den Vortheil, dass die Zersetzung anscheinend (vgl. R. Cohn, Z. f. physiol. Chem. 22, 153) nicht so tiefgreifend ist, wie bei diesem, dass stets eine bestimmte, beschränkte Anzahl von Verdauungsproducten entsteht und secundäre Reactionen ausgeschlossen erscheinen.

Die bei der Trypsinwirkung aus dem Eiweiss entstehenden Producte sind bisher nur wenig eingehend untersucht worden. Ein Weg zur systematischen Trennung der Amidosäuren ist kaum vorhanden.

Im Folgenden sollen zunächst einige Beobachtungen, die zur Auffindung einer einfachen und sicheren Methode zur Darstellung des Leucins (α -Amidoisobutylelessigsäure) führten, beschrieben werden.

¹⁾ Menschutkin, Ann. d. Chem. 133, 317; Wedensky, Ber. russ. chem. Ges. 20, 31.

²⁾ Michaelis und Becker, diese Berichte 30, 1003.