

2. Bei Abwesenheit von Silbersalzen tritt diese Oxydation nicht ein.

3. Alkalipersulfat oxydirt in alkalischer Lösung freies Ammoniak auch ohne Katalysator schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich glatt zu Salpetersäure.

4. (nach Marshall¹⁾. Alkalipersulfat oxydirt in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Silbersulfat Ammoniak ausschliesslich zu elementarem Stickstoff.

691. Joachim Biehringer: Ueber Cetyl-phosphorsäure

(Eingegangen am 27. November 1905.)

Für die Fähigkeit der Alkohole, Phosphorsäureester zu bilden, kommen zwei Factoren in Betracht. In erster Linie ist es die Werthigkeit der Alkohole, welche auf ihre Veresterung Einfluss hat. Die niedrigen einwerthigen Alkohole werden sehr leicht verestert; auch Glycerin giebt beim Vermischen mit dem Anhydrid oder dem ersten Hydrat der Phosphorsäure unter lebhafter Wärmeentwicklung viel Glycerinphosphorsäure²⁾, während die höherwerthigen Alkohole Erythrit³⁾, Mannit⁴⁾, Dulcit⁵⁾, viel langsamer verestert werden als die einwerthigen Alkohole und unter gleichzeitiger Wasserabspaltung Ester des Erythrins, Mannids, Dulcids liefern. In der Reihe der mehrwerthigen Alkohole selbst nimmt die Veresterungsfähigkeit mit der Zahl der Hydroxylreste ab. Erhitzt man gleichmolekulare Mengen Alkohol und Säure unter Atmosphärendruck auf 125°, so geschieht die Esterbildung beim Glycerin⁶⁾ viel rascher und in höherem Betrage als bei Erythrit³⁾ und Mannit⁴⁾ und führt bei Ersterem bis zur Bildung geringer Mengen Tri-Esters, bei den beiden anderen nur bis zum Di-Ester. Durch Erhitzen unter vermindertem Druck wird die Veresterung in allen Fällen sehr beschleunigt, nimmt aber auch hier vom Glykol⁷⁾ zum Glycerin⁶⁾, zum Mannit⁴⁾, zum Dulcit⁵⁾ ab; sie führt bei Glykol und Glycerin ebenfalls bis zur Bildung geringer Mengen von Tri-Ester, welche bei Letzterem durch Anwendung eines mittels einer Quecksilberluftpumpe erzeugten Vacuums von 0.01 mm und 250-stündiges Erhitzen auf 115° bis auf 98.8 pCt. der angewandten Phosphorsäure gesteigert werden konnten⁶⁾.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Pelouze, Ann. d. Chem. 60, 321 [1846].

³⁾ P. Carré, Compt. rend. 136, 456 [1903].

⁴⁾ P. Carré, ebenda 306; vergl. auch Berthelot, Ann. chim. phys. [3] 47, 304 [1856].

⁵⁾ P. Carré, Compt. rend. 139, 637 [1904].

⁶⁾ P. Carré, Compt. rend. 137, 1070 [1903].

⁷⁾ P. Carré, Compt. rend. 138, 374 [1904].

Ein anderer Factor, welcher bei der Veresterung der einwerthigen Alkohole eine Rolle spielt, ist die Grösse des Alkoholradicals. Die Veresterung des Aethyl-¹⁾ und *i*-Amyl-Alkohols²⁾ beginnt schon beim Mischen mit syrupdicker Phosphorsäure unter bedeutender Wärmenentwicklung; desgleichen löst sich krystallisirte Phosphorsäure in Allylalkohol unter Erwärmung, giebt aber, selbst bei mehrstündigem Erwärmen auf 100°, nur eine kleine Menge Monoallylphosphorsäure³⁾. Statt der Säure selbst verwendet man besser ihr Anhydrid. Letzteres lässt sich in Aethylalkohol direct eintragen, wobei es unter Zischen und Klumpenbildung langsam zerfliesst⁴⁾, während Allylalkohol dabei fast völlig verkohlt wird⁵⁾. Einfacher ist es, Methyl- oder Aethylalkohol in Dampfform auf das Anhydrid einwirken zu lassen⁶⁾ oder den Alkohol mit dem gleichem Volumen wasserfreien Aethers zu verdünnen und das Anhydrid unter Kühlung allmählich zuzusetzen, wodurch die Reaction gemässigt wird und sehr regelmässig verläuft⁷⁾. Beim Methyl-⁸⁾, Aethyl-⁹⁾, Allyl-Alkohol⁸⁾ entsteht neben dem Mono auch der Di-Ester. Als weitere Einwirkungsproducte von Phosphorsäure auf Aethylalkohol sind beobachtet der Aether⁹⁾¹⁰⁾ und das ölbildende Gas, welches Letzteres bei Anwendung eines Ueberschusses syrupdicker Phosphorsäure¹⁾ oder ihres Anhydrids¹¹⁾ sich bildet.

Nur im letzteren Sinne, d. h. Wasser abspaltend, verläuft die directe Einwirkung des Phosphorperoxyds auf Cetylalkohol. Bei der Destillation eines Gemisches beider geht Ceten¹²⁾ über, dessen Einheitlichkeit von Elissafof¹³⁾ bezweifelt, von Lasarenko¹⁴⁾ aber bestätigt ward. Die Anwesenheit einer Cetylphosphorsäure vermuthet Tütscheff¹⁵⁾ in der syrupartigen Flüssigkeit, welche bei Destillation von Cetylalkohol mit Phosphorpentachlorid nach dem Uebergehen

1) Pelouze, Ann. d. Chem. 6, 132 [1833].

2) F. Guthrie, Ann. d. Chem. 99, 57 [1856].

3) J. Cavalier, Compt. rend. 121, 69 [1895].

4) F. Voegeli, Pogg. Ann. 75, 292 u. ff. [1848].

5) W. Lossen und A. Köhler, Ann. d. Chem. 262, 209 [1891].

6) J. Cavalier, Chem. Centralblatt 70, I, 20 [1899].

7) J. Cavalier, Compt. rend. 126, 1214 [1898].

8) J. Cavalier, Compt. rend. 124, 91 [1897].

9) J. L. Lassaigne, Ann. chim. phys. [2] 13, 294 [1820].

10) J. F. G. Boullay, Gilb. Ann. 44, 270 [1813]; Pelouze, Ann. d. Chem. 6, 132 [1833]

11) F. Kuhlmann, Ann. d. Chem. 33, 217 [1840].

12) J. Dumas und E. Péligot, Ann. chim. phys. [2] 62, 8 [1836].

13) Elissafof, diese Berichte 6, 1176 [1873].

14) Lasarenko, diese Berichte 7, 125 [1874].

15) Tütscheff, Jahresber. 1860, 405.

des Cetylchlorids zurückbleibt und eine kleine Menge einer phosphorhaltigen organischen Säure enthält.

Versuche, welche ich gemeinsam mit Hrn. Dr. A. Busch anstellte, haben nun ergeben, dass sich der Monocetylphosphorsäureester sehr glatt und in guter Ausbeute darstellen lässt, wenn man Cetylalkohol in absolut-ätherischer Lösung mit Phosphorsäureanhydrid längere Zeit erwärmt. Der Aether spielt hier eine ganz andere Rolle als bei der Veresterung der niedrigen einwerthigen Alkohole. Während er dort nur zugesetzt wird, um die Heftigkeit der Einwirkung des Anhydrids auf den Alkohol zu mässigen¹⁾, ist er hier für das Zustandekommen der Reaction direct nothwendig; Cetylalkohol und Phosphorpentoxyd wirken bei so niedriger Temperatur, wie sie dem Siedepunkt des Aethers entspricht, überhaupt nicht aufeinander ein.

Zur Darstellung der Estersäure löst man 25 Th. Cetylalkohol (Schmp. 50°) in 100 Th. absoluten Aethers, trägt 15 Th. Phosphorsäureanhydrid auf einmal ein und erhitzt das Ganze 24 Stunden lang zu gelindem Sieden, wobei das Anhydrid allmählich grösstentheils in Lösung geht. Aus der abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt beim Verdunsten die Cetylphosphorsäure aus; sie wird durch mehrfaches Umlösen in Aether gereinigt. Man erhält sie so als ein schneeweisses, krystallinisches Pulver, welches ausserordentlich hygroskopisch ist. (Ausbeute 35 Th. = 95 pCt.) Bei etwa 60° erweicht sie und schmilzt um 74°. Sie wurde bei 100–110° getrocknet.

0.5244 g Sbst.: 0.1769 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.11488 g P_2O_5 .

$C_{16}H_{33}O.PO(OH)_2$. Ber. P_2O_5 22.05. Gef. P_2O_5 21.9.

Sie ist in Holz- und Wein-Geist, Aether, Aceton, Chloroform, Ligroin leicht löslich und krystallisirt aus den meisten dieser Lösungsmittel bei längerem Stehen.

Um ihre Basicität festzustellen, wurden 4.0118 g Cetylphosphorsäure, welche nach einer gleichzeitig ausgeführten Feuchtigkeitsbestimmung 3.8606 g trockner Substanz entsprachen, in 250 ccm Alkohol gelöst und rasch abgekühlt. Ebe noch Abscheidung eintrat, wurden je 10 ccm der Lösung = 0.1544 g Estersäure nach Zusatz von Phenolphthalein mit einer alkoholischen Kalilauge titirt, von welcher 1 ccm gemäss der Bestimmung mit titrirter Schwefelsäure 0.01988 g Kaliumhydroxyd enthielt.

Verbraucht: 2.6 ccm Kalilauge = 0.0517 g Kaliumhydroxyd. Berechnet für 2 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol. Estersäure 0.0537 g.

Die Cetylphosphorsäure ist also eine zweibasische Säure.

¹⁾ Vögeli's Angabe (a. a. O.), dass auch der Aether mit syrupdicker Phosphorsäure oder Phosphorpentoxyd unter Bildung von Aethylphosphorsäure reagire, konnten wir nicht bestätigen. Wahrscheinlich ist sie auf einen Alkoholgehalt des von ihm benützten Aethers zurückzuführen.

Methylorange ist für die Titration nicht anzuwenden, weil letztere in alkoholischer Lösung ausgeführt werden muss, in welcher ein Farbumschlag überhaupt ausbleibt. Es sei dazu bemerkt, dass die sämtlichen bekannten Monoestersäuren der einwertigen Alkohole, wie auch der mehrwertigen Alkohole, des Glykols, Glycerins, Erythrits und Mannits, sich in wässriger Lösung genau verhalten wie die Phosphorsäure selbst; sie geben auf Zusatz von 1 Mol.-Gew. Alkali die neutrale Reaction mit Methylorange, auf Zusatz von 2 Mol.-Gew. Alkali die Neutralreaction mit Phenolphthaleïn. Lakmüstinctur liefert bei Cetylphosphorsäure keine brauchbaren Ergebnisse, was mit dem Verhalten der Phosphorsäure selbst übereinstimmt¹⁾.

Salze der Cetylphosphorsäure: Um das Natriumsalz der Ester-säure darzustellen, destillirt man aus der bei der Darstellung der Letzteren erhaltenen ätherischen Lösung den Aether ab, behandelt das zurückbleibende Gemenge von Cetylphosphorsäure und Orthophosphorsäure mit schwacher Sodalösung und fügt nach dem Filtriren concentrirte Kochsalzlösung hinzu, worauf das Natriumsalz als weisser, flockiger Niederschlag sich abscheidet. Das Lithiumsalz wird erhalten, wenn man 32 Th. Cetylphosphorsäure in Weingeist aufnimmt, in die Lösung 7.4 Th., d. h. etwas weniger als die berechnete Menge, kohlensauren Lithiums einträgt und bis zum Aufhören der Gasentwicklung kocht. Der Rückstand wird noch mit Alkohol und Aether ausgewaschen; er stellt ein weisses Pulver vor. Die beiden Alkalisalze sind in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Die Salze der alkalischen Erden sind schwer löslich. Das Ferrisalz, durch Doppelumsetzung des Natriumsalzes mit Eisenchlorid erhalten, bildet eine schwach gelbe, voluminöse Masse, welche sich, in Form einer Paste aufbewahrt, beim Stehen allmählich entfärbt. Beim Trocknen wird es stark gelbroth. Das Bleisalz, mittels essigsauren Bleis dargestellt, ist ein weisser Niederschlag. Das Silbersalz, auf Zusatz von salpetersaurem Silber zum Natriumsalz ausfallend, ist weiss und flockig, zersetzt sich aber beim Stehen unter Abscheidung von metallischem Silber.

Analysen dieser Salze führten zu keinem Ergebniss, weil das Natriumsalz durch Salzlösungen leicht abgeschieden und von den Niederschlägen mit niedergerissen wird, aus denen es sich schwer auswaschen lässt. So zeigte das Bleisalz einen Mindergehalt von 6pCt. Blei und einen Mehrgehalt von 1.3pCt. Phosphorsäureanhydrid gegenüber den berechneten Werthen.

Braunschweig, Herzogl. Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

¹⁾ s. a. H. Imbert und J. Pagès Jahresber. für 1898, 975.