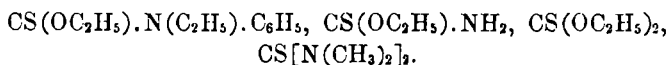


Geruch. Die übrigen, die um so schwächer reagieren, je größer das Molekulargewicht ist, riechen angenehm ätherisch.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen, die sich für die Autoxydation der Dialkylxanthogenamide als die vorteilhaftesten erwiesen hatten, wurden noch eine Anzahl anderer Thiocarbonylverbindungen auf ihre Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbieren, geprüft. Es konnte jedoch in keinem Fall eine nachweisbare Absorption beobachtet werden. Untersucht wurden:



Tetramethyl-thioharnstoff, dargestellt aus Thiophosgen und Dimethylamin, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Äther wenig lösliche Krystalle vom Schmp. 73.8°.

Unter den genannten Substanzen wird von Hrn. Delépine nur Diäthylthiocarbonat als sehr schwach rauchend und phosphoreszierend beschrieben.

Neuchâtel, Chem. Laboratorium der Universität.

290. K. Langheld: Über Metaphosphorsäure-äthylester und dessen Anwendung in der organischen Chemie.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

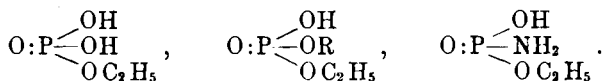
(Eingegangen am 11. Juni 1910.)

Die Auffindung eines Phosphorsäureesters der Cholsäure in der Rindergalle¹⁾ veranlaßte mich, Versuche zu seiner synthetischen Darstellung anzustellen. Da sich die bekannten Methoden²⁾ als für meine Zwecke nicht brauchbar erwiesen, habe ich nach einem neuen Hilfsmittel zur Darstellung von organischen Orthophosphorsäureestern Umschau gehalten und glaube, in dem Äthylester der Metaphosphorsäure ein solches gefunden zu haben. Wenn sich die Versuche zurzeit auch noch in den Anfängen befinden, so möchte ich doch schon jetzt besonders mit Rücksicht auf Wahrung der Priorität darüber Mitteilung machen.

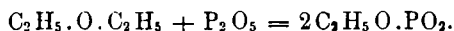
¹⁾ Über die neueren Resultate meiner Gallen-Forschung werde ich demnächst berichten. S. auch diese Berichte 41, 378 [1908].

²⁾ Literatur s. Victor Meyer und Paul Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Aufl., Alkylester B. I. I. 312; Glycerinphosphorsäuren B. I. II. 131 und 154. S. auch über Rohrucker-phosphorsäure, C. Neuberg, Biochem. Ztschr. 23, 515 [1910].

Der Ester hat gleich der zugehörigen Säure das Bestreben, durch Anlagerung in Derivate der Orthosäure überzugehen. Das Additionsvermögen ist nicht auf Wasser beschränkt, sondern äußert sich auch gegenüber Alkoholen und Aminen. Soweit sich zurzeit übersehen läßt, entstehen dabei Monoester, Diester oder Esteramide der Orthophosphorsäure von den allgemeinen Formeln



Den Metaphosphorsäureäthylester habe ich anfänglich durch Einwirkung von Äthyljodid auf entwässertes metaphosphorsaures Silber gewonnen. Als Ausgangsmaterial diente nach den Angaben von v. Knorre¹⁾ durch Schmelzen von Dinatriumphosphat mit Ammoniumnitrat dargestelltes Natriummetaphosphat. Dieser Weg ist umständlich, und die Ausbeuten lassen häufig zu wünschen übrig. Als ich mit Versuchen zur Ausgestaltung des Verfahrens beschäftigt war, machte mich Hr. Prof. von Braun darauf aufmerksam, daß beim Trocknen ätherischer Lösungen mit Phosphorpentoxyd häufig phosphorhaltige Schmierer entstehen, die vielleicht additionelle Verbindungen zwischen Phosphorpentoxyd und Äther sein könnten. Ich habe diese Beobachtung weiter verfolgt und festgestellt, daß man Phosphorpentoxyd durch dreitägiges Kochen mit überschüssigem, über Natrium getrocknetem Äther in einen ätherunlöslichen, dickflüssigen Sirup überführen kann, der sich ganz ähnlich wie der über das Silbersalz erhaltene Metaphosphorsäureester verhält. Der Prozeß findet seinen Ausdruck in der Gleichung



Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Acetou und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Es kann durch Aufnehmen mit Chloroform und Fällen mit Äther gereinigt werden.

Der Phosphorgehalt eines ungereinigten Produktes betrug 27.60% (I). Er stieg nach einmaliger Fällung auf 27.99% (II), nach zweimaliger Umlösung auf 29.08% (III), während für Metaphosphorsäureäthylester sich 28.70% berechnet.

I. 0.3524 g Sbst.: 0.3495 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — II. 0.3584 g Sbst.: 0.3603 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — III. 0.2839 g Sbst.: 0.2965 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

In Wasser löst sich der Ester unter Erwärmung. Durch sehr verdünnte gekühlte Natronlauge wird er leicht verseift. Die Lösung gibt nach dem Neutralisieren durch Salpetersäure mit Silbernitrat einen

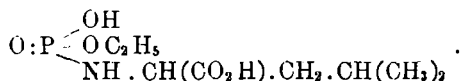
¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **24**, 369 [1900].

weißen Niederschlag und koaguliert, mit Essigsäure angesäuert, Eiweiß. Mehrstündiges Kochen mit absolutem Alkohol führt den Sirup in leichter bewegliche, ätherlösliche Stoffe über, deren Verseifungsprodukte Eiweiß nicht mehr zum Gerinnen bringen. Sie sind wahrscheinlich ein Gemisch von viel Diäthyl- mit wenig sekundär entstandenem Triäthylphosphorsäureester. Durch Destillation im Vakuum konnte eine kleine Menge (3 g von 20 g) des Triesters abgetrennt werden, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Voegeli¹⁾ unter gewöhnlichem Druck bei 215—216° siedete. Der Rest war nicht unzersetzt flüchtig. Nach Cavalier²⁾ ist der Diäthylphosphorsäureester nicht destillierbar. Die Spaltung soll noch näher untersucht werden.

Zur Probe, ob sich der Metaester auch mit in wasserfreien, organischen Lösungsmitteln unlöslichen Stoffen wie Zuckern in Reaktion bringen läßt, wurden 5 g feinst gepulverte Glucose in einer Lösung von 8 g Ester in 100 ccm Chloroform aufgeschlämmt und 20 Stunden gekocht. Der Zucker färbt sich während der Behandlung schwach gelb und ballt sich zusammen. Er wurde vom Chloroform getrennt und mit 100 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Der Rückstand bestand aus unverändertem Traubenzucker und einem Körper, der in Wasser schwer löslich ist und eigentümliche Quellungserscheinungen, ähnlich wie die Lecithine, zeigt. Er wurde durch wiederholtes Waschen mit Wasser von der Glucose getrennt. In seiner Asche sind beträchtliche Mengen Phosphorsäure enthalten, die sich im unzersetzten Körper weder durch Ammoniummolybdat noch Magnesiumsulfat nachweisen lassen, sich also in fester, organischer Bindung befinden müssen. Die Substanz reduziert außerdem Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und bildet ein Osazon. Sie ist in Ammoniak, Natronlauge und Barytwasser löslich. Ein undeutlich krystallinisches Bariumsalz konnte durch Fällen seiner wäßrigen Lösung mit Alkohol erhalten werden. Aus dem alkoholischen Extrakt des ursprünglichen Reaktionsprodukts konnte ferner durch fraktioniertes Fällen mit Äther ein zweiter mikrokrystallinischer, phosphorhaltiger Körper von ähnlichen Eigenschaften wie der erste gewonnen werden, von dem er sich nur durch seine leichte Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Er reduziert gleichfalls Fehlingsche Lösung in der Wärme und gibt ein Osazon. Er wurde durch Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt und dieses durch Fällen mit Alkohol isoliert. Eine genauere Untersuchung der beiden Phosphorverbindungen konnte noch nicht durchgeführt werden. Es scheint aber sehr wahrscheinlich, daß hier Phosphorsäureester der Glucose vorliegen.

1) Ann. d. Chem. 69, 180 [1849]. 2) Bl. [3] 19, 883 [1898].

Das Additionsvermögen des Metaphosphorsäureesters gegenüber Aminen läßt sich am einfachsten mit Hilfe von Aminosäuren nachweisen. Kocht man z. B. eine Aufschlammung von 1 g Leucin mit einer Lösung von 2 g Ester in 50 ccm Chloroform kurze Zeit, so geht das Leucin in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung eines Körpers der Formel



Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dicker ozonidartiger Sirup, der außer in Chloroform in absolutem Alkohol löslich ist. Die Substanz wird durch schwaches Ammoniak außerordentlich leicht unter nahezu quantitativer Rückbildung des Leucins (0.85 g statt 1 g) verseift. Zur Phosphorbestimmung wurde das Esteramid durch mehrstündiges Kochen der Chloroform-Esterlösung mit überschüssigem Leucin dargestellt und aus dem Filtrat von der unveränderten Aminosäure durch Fällung mit Äther abgeschieden.

0.2233 g Sbst.: 0.1063 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NPO}_5$. Ber. P 12.97. Gef. P 13.25.

Ob diese neuen Derivate der Aminosäuren bei der Trennung von Aminosäure-Gemischen mit Erfolg werden Anwendung finden können, wird die systematische Untersuchung ergeben. Vielleicht läßt sich die verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung und Verseifung der Diester und Esteramide zu einer Scheidung von Oxyaminosäuren und Aminosäuren ausnutzen.

Der Metaphosphorsäureester scheint außerdem als Wasser bzw. Ammoniak entziehendes Mittel unter Umständen gute Dienste leisten zu können. Aceton zeigt nach einstündigem Stehen mit dem Ester Geruch nach Mesityloxyd. Benzaldehyd und Dimethylanilin bilden unter seinem Einfluß schon bei schwachem Erwärmen Malachitgrün. Propionaldehyd-phenylhydrazon geht beim Erhitzen mit dem Ester in Skatol über.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.