

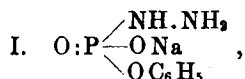
produkt in unlöslichem Zustand ab und kann zwecks jodometrischer Bestimmung vom Wasserstoffsperoxyd getrennt werden. Da die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate wesentlich physiologisches Interesse besitzen, soll über sie, sowie auch über die genauere Methodik an anderer Stelle berichtet werden.

84. Fritz Ephraim: Versuche zur Darstellung optisch aktiver Phosphorverbindungen.

(Eingegangen am 20. Februar 1911.)

Die im vorletzten Hefte dieser Berichte erschienene Abhandlung von Meisenheimer und Lichtenstadt¹⁾ über die Spaltung des Methyl-äthyl-phenyl-phosphinoxyds veranlaßt mich zur Mitteilung der folgenden Untersuchungen, die allerdings noch nicht als abgeschlossen gelten können.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über anorganische Säurehydrazide wurden Salze und andere Derivate der Hydrazidophosphorsäure, $\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, gewonnen, über die demnächst berichtet werden wird. Unter diesen befand sich auch die Verbindung I,



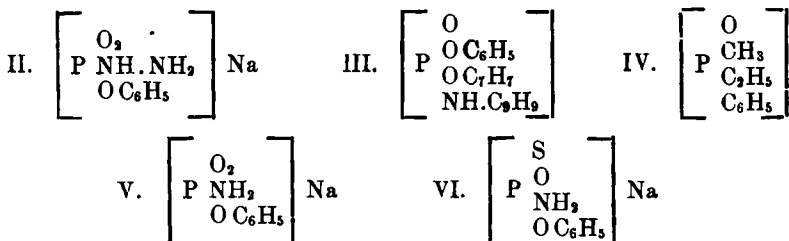
die am Phosphoratom vier verschiedene Reste enthält, also die Möglichkeit einer Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten voraussehen läßt. Die folgenden Versuche wurden nun aus Ersparnisgründen nicht mit dem erwähnten Hydrazid, sondern mit dem analogen Amid, $\text{PO}(\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{OC}_6\text{H}_5)$, vorgenommen. Diese Versuche führten ebensowenig zu einem Resultat, wie diejenigen von Caven²⁾, der Körper wie $\text{PO}(\text{OH})(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)$ zu spalten versuchte, und wie diejenigen von Luff und Kipping³⁾, die mit der Spaltung von Verbindungen wie $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_7\text{H}_7)(\text{OH})$ negativen Erfolg hatten. Obgleich alle diese Verbindungen vier verschiedene Radikale am Phosphoratom enthalten, wenn man sie mit den üblichen Konstitutionsformeln schreibt, kann ihre Nichtspaltbarkeit verständlich

¹⁾ B. 44, 356 [1911].

²⁾ Soc. 81, 1362 [1902].

³⁾ Soc. 95, 1993 [1909].

scheinen, wenn man den ionogenen Komplex als selbständiges Ganzes betrachtet. Nach diesen Anschauungen muß nämlich die obige Konstitutionsformel I in Formel II:



umgeändert werden, und es ist sofort ersichtlich, daß das Phosphoratom in diesen Fällen keinen asymmetrischen Charakter haben kann. Im gleichen Falle sind alle diejenigen Verbindungen, deren Spaltung die genannten Autoren vergeblich versuchten. Nur zwei machen davon eine Ausnahme, nämlich das Hydrindamid der Formel III und das analoge Menthylamid von Luff und Kipping. Gerade bei diesen beiden scheint aber die Spaltung geglückt zu sein (wenigstens sind Luff und Kipping dieser Ansicht), obgleich Meisenheimer und Lichtenstadt mit Recht hervorheben, daß ein abschließendes Urteil infolge der sehr kleinen beobachteten Drehungsunterschiede kaum gefällt werden kann. Bemerkenswert ist aber, daß Meisenheimer und Lichtenstadt die Spaltung an einem Molekül durchgeführt haben, das auch nach der Wernerschen Schreibweise unsymmetrisch sein muß (IV.). Derartige Moleküle hatte übrigens bereits früher Michaelis¹⁾ erhalten und zu spalten versucht, doch war die Spaltung an dem Mangel krystallisierter Derivate, also an einem äußeren Umstand, gescheitert.

Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, habe ich, nachdem sich die Verbindung V als unspaltbar erwies, die schwefelhaltige Verbindung VI dargestellt. Aber leider gelang bisher auch bei dieser die Spaltung nicht; es muß allerdings hinzugefügt werden, daß die Anzahl der unternommenen Versuche bisher noch zu gering ist, um ein definitives Urteil zu erlauben, und es soll in der hier ange deuteten Richtung fortgearbeitet werden, denn ein endgültiges Resultat ist von großer Bedeutung für die Auffassung der Konstitution derartiger Verbindungen und für die Beurteilung der komplexen Verbindungen.

¹⁾ A. 315, 58 [1901].

Versuche.

Amido-phosphorsäure-diphenylester, $OP(O_6H_5)_2(NH_2)$.

Diese Verbindung ist bereits von Stokes¹⁾ beschrieben. Es ist zunächst zu bemerken, daß man eine viel bessere Ausbeute des als Ausgangsmaterial dienenden Chlorids erhält, wenn man, statt nach Stokes berechneten Mengen von Phosphoroxychlorid mit Phenol umzusetzen, einen Überschuß von etwa einem Viertel der berechneten Menge Phosphoroxychlorid nimmt, da diese Substanz sich mit den reichlich entweichenden Salzsäure-Dämpfen verflüchtigt. Auch ist es nicht vorteilhaft, das so erhaltene Rohprodukt von Chlorphosphorsäure-diphenylester direkt mit Ammoniak umzusetzen, sondern es ist entgegen den Angaben von Stokes entschieden vorzuziehen, dieses Rohprodukt einigermaßen durch Destillation zu fraktionieren. Man kann das bei 23 mm Druck zwischen 215 und 245° Übergehende benutzen. Andererseits ist es unnötig, wie Stokes es tut, alkoholisches Ammoniak zur Umsetzung zu benutzen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak, so erhält man keine schlechtere Ausbeute.

Bariumsalz des Amido-phosphorsäure-monopbenylesters,
 $PO(O_6H_5)(O\text{ba})(NH_2), 0.5 H_2O$.

Man trägt 5 g des Diphenylesters in eine fast siedende Lösung von 5 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 100 ccm Wasser ein, schwenkt um, bis die Substanz fast gelöst ist, ohne aber weiter zu erhitzen, da sonst weitere Zersetzung eintritt. Nach einigen Minuten filtriert man die geringen Mengen noch unveränderter Substanz ab.

Enthielt die Amidoverbindung noch etwas Triphenylester, so bildet sie eine schmierige Masse in dem Maße, wie sich diese schwerer verseifbare Verbindung im ungelösten Rückstand anreichert. Man kann nach dem Abfiltrieren diese Masse auf Ton streichen und das hierbei zurückbleibende Amid von neuem verarbeiten.

Aus dem Filtrat fällt man das überschüssige Bariumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure, filtriert und dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krusten des Bariumsalzes abzuschneiden beginnen. Da diese die weitere Verdunstung hemmen, sind sie durch fleißiges Umrühren zu zerstören. Schließlich saugt man das auskrystallisierte Bariumsalz ab, kann aber aus der Mutterlauge noch weitere Mengen davon gewinnen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in heißem Wasser nur wenig mehr als in kaltem. Auf Ton getrocknet, ist es schön perlglänzend, schuppig, unter dem Mikroskop beobachtet man kleine, sternförmig gruppierte Nadeln.

0.1716 g Sbst.: 9.35 ccm N (16°, 721 mm). — 0.3460 g Sbst.: 0.1508 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.3262 g Sbst.: 0.1537 g $BaSO_4$.

¹⁾ Am. 15, 198 [1893].

$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{O ba})(\text{NH}_2), \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 5.61, P 12.41, Ba 27.51.
Gef. » 5.87, » 12.14, » 27.72.

Cinchoninsalz des Amido-phosphorsäure-monophenyl-
esters, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OH}, \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})(\text{NH}_2)$.

Eine wäßrige Lösung des Bariumsalzes wurde mit der berechneten Menge einer gleichfalls wäßrigen Lösung von Cinchoninsulfat versetzt. Das Filtrat des abgeschiedenen Bariumsulfates wurde allmählich verdunstet. Bei Anwendung von 2.8 g des Bariumsalzes trat beim Kratzen mit dem Glasstabe langsam Krystallisation ein, als die Lösung nur noch ein Volumen von etwa 50 ccm einnahm. Diese Lösung war aber schon stark übersättigt, und es krystallisierte im Laufe einiger Stunden nunmehr etwa die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Menge des Cinchoninsalzes, nämlich 2.4 g. Die Krystalle ballten sich zu käsigen Klumpen zusammen, die unter dem Mikroskop als Konglomerate von Nadeln erschienen. Abgesaugt waren sie kreideähnlich. Sie schmolzen bei etwa 194°. — Bei weiterem Verdunsten krystallisierten aus dem Filtrat kleine, flache Prismen, die bereits mit bloßem Auge als Krystalle erkennbar waren und nach dem Absaugen perlgänzend erschienen. Die Ausbeute nach Eindunsten auf etwa 8 ccm betrug 2.0 g. Der äußere Unterschied der beiden Fraktionen erwies sich aber nur als von der Krystallisationsgeschwindigkeit bewirkt. Das optische Drehungsvermögen war nämlich bei beiden Anschüssen das gleiche.

Eine 3.289-proz. Lösung des ersten Anschusses drehte im Dezimeterrohr um 3.78°; hieraus errechnet sich $[\alpha]_D = 11.49^\circ$. Eine 4.181-proz. Lösung des zweiten Anschusses drehte unter gleichen Verhältnissen um 4.78°. Hieraus ergibt sich der Wert für $[\alpha]_D = 11.45^\circ$. Eine Spaltung war also nicht gelungen. Zum Überfluß wurde noch die ganz konzentrierte Lösung der Salze mit Natriumsulfatlösung versetzt, das ausfallende Cinchoninsulfat abfiltriert und das Filtrat auf Drehungsvermögen untersucht. Die ganz unbedeutende Drehung um wenige Minuten, die es zeigte, war zweifellos auf Rechnung der geringen Mengen von Cinchoninsulfat zu setzen, die noch darin gelöst waren.

0.1005 g Sbst.: 0.0240 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1018 g Sbst.: 0.0243 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
 $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2)(\text{OH}, \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})$. Ber. P 6.64. Gef. P 6.65, 6.65.

Sulfophosphorsäure-diphenylester-chlorid, $\text{SP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt leicht durch Addition von Schwefel an das Chlorid des Phosphorsäure-diphenylesters, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Dieser Ester löst die berechnete Menge Schwefel beim Erhitzen zu einer gelben Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen wieder unveränderter Schwefel krystallisiert. Erhitzt man die Lösung aber

höher, so tritt bei 230° ein Farbumschlag ein, sowie eine weitere Temperatursteigerung bis 300°, und die Addition des Schwefels hat sich vollzogen. Beim Abkühlen krystallisiert die Masse sehr leicht und schön und erstarrt schließlich fast ganz. Ist der entstehende Kuchen gelb gefärbt, so krystallisiert man ihn wiederholt aus etwa $\frac{2}{3}$ seines Gewichts absolutem Alkohol um und wäscht die abgeseugten Krystalle mit etwas kaltem Alkohol aus. Die Verbindung bildet sehr schöne, stark glänzende, mehrere Millimeter lange Krystallnadeln von rein weißer Farbe. Sie ist äußerst leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigester, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in heißem. Gleiches Verhalten wie Alkohol zeigt Äther, woraus die Substanz gleichfalls gut umkrystallisierbar ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 68°, die Schmelze erstarrt in langen Nadeln. Der Körper ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich auch bei kurzem Kochen damit nicht.

0.3096 g Sbst.: 0.2474 g BaSO₄, 0.1165 g Mg₂P₂O₇. -- 0.5359 g Sbst.: 0.2057 g Mg₂P₂O₇.

PS(O C₆H₅)₂ Cl. Ber. S 11.25, P 10.89.

Gef. » 10.98, » 10.48, 10.69.

Amido-sulfophosphorsäure-diphenylester,
PS(O C₆H₅)₂(NH₂).

Man löst das beschriebene Chlorid unter Erwärmen in etwa dem doppelten Volumen absolutem Alkohol und fügt tropfenweise konzentrierte, wäßrige Ammoniaklösung zu, bis die alkalische Reaktion nicht mehr schnell verschwindet. Ein Überschuß von Ammoniak würde auf den Ester verseifend wirken. Läßt man nun erkalten, so krystallisiert das Amid in weißen, sehr dünnen Schuppen sehr schön aus, die unter dem Mikroskop als ganz dünne Blättchen von rhombischem Umriß erscheinen. Sie sind abgeseugt prachtvoll glimmerglänzend. Weitere Mengen der Substanz kann man noch durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser in etwas weniger reinem Zustande erhalten. Die Verbindung ist aus Alkohol und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierbar, in Äther löst sie sich schwierig, in Wasser ist sie unlöslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei 112°.

0.3256 g Sbst.: 0.1412 g Mg₂P₂O₇, 0.2835 g BaSO₄.

PS(O C₆H₅)₂(NH₂). Ber. P 11.70, S 12.08.

Gef. » 12.08, » 11.97.

Natriumsalz des Amido-sulfophosphorsäure-monophenylesters, PS(O C₆H₅)(O Na)(NH₂), 2 H₂O.

Die Verbindung PS(O C₆H₅)₂(NH₂) kann man nicht durch Erwärmen mit konzentrierter, wäßriger Natronlauge verseifen. Es wird nämlich hierbei

Schwefelwasserstoff abgespalten, und es entweicht zum Teil auch Ammoniak. Die Verseifung gelingt aber mit alkoholischer Natronlauge.

Man löst 30 g des Diphenylesters in 200 ccm absolutem Alkohol, erwärmt bis fast zum Sieden und fügt eine gleichfalls heiße Lösung von 15 g Ätznatron in 200 ccm Alkohol hinzu. Die Temperatur steigt hierbei etwas, die Flüssigkeit färbt sich etwas gelblich, und es scheidet sich eine geringe Menge eines Niederschlages ab, der nach dem Abfiltrieren verworfen wird. In das Filtrat leitet man Kohlendioxyd, saugt von dem abgeschiedenen Natriumcarbonat ab und dunstet die Lösung im Vakuum stark ein. Es hinterbleibt meist ein Öl, da ein Teil des Di-esters der Verseifung entgangen ist. Dies Öl schüttelt man mit Wasser aus, wobei der Di-ester zurückbleibt, und verdunstet die wäßrige Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsiccator; da das Natriumsalz einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt hat, so ist es vorteilhaft, die Krystallisation nicht auf dem warmen Wasserbade vor sich gehen zu lassen; man würde das Salz sonst als Öl erhalten. Die wäßrige Lösung neigt sehr zur Übersättigung; sie krystallisiert meist erst nach starkem Reiben plötzlich.

Das Natriumsalz löst sich leicht in Alkohol wie in Wasser, im letzteren unter Abkühlung. Beim Umkrystallisieren aus Wasser kriecht es stark an den Gefäßwänden empor. Nach dem Trocknen auf Ton bildet es seidenglänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop den Krystallen des Di-esters stark ähneln.

0.2008 g Subst.: 0.1894 g BaSO₄, 0.0892 g Mg₂P₂O₇.

PS(O C₆H₅)(O Na)(NH₂), 2 H₂O. Ber. P 12.76, S 13.17.

Gef. » 12.37, » 12.96.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitrat einen dicken, weißen Niederschlag, der in heißem Wasser unlöslich ist und sich beim Kochen etwas bräunt. — Mit Bleiacetat gibt das Natriumsalz einen dicken, flockigen Niederschlag, der sich bald zu Boden setzt. Ist die Lösung sehr verdünnt, so daß der Niederschlag erst nach einiger Zeit entsteht, so bildet er durchsichtige, mikroskopische Krystallkugeln. Kocht man ihn in der Mutterlauge, so entsteht eine eigentümlich opalisierende Flüssigkeit. — Kupfersulfat gibt einen Niederschlag von weißer (nicht blauer) Farbe, also ein komplexes Salz; beim Kochen tritt Zersetzung dieser Verbindung ein. — Mercurisalze geben erst beim Kochen eine dicke, weiße Fällung. — Ferrichlorid fällt nicht. — Erdalkalisalze fallen gleichfalls nicht. Man kann durch Verseifen des Di-esters mit wäßrigem Bariumhydroxyd, Ausfällen des überschüssigen Hydroxyds mit Kohlensäure und Eindunsten des Filtrats ein fettglänzendes, aus dünnen Blättchen bestehendes Bariumsalz erhalten, in dem aber beide Phenylreste abgespalten sind. Die Reindarstellung dieses Salzes gelang allerdings nicht, stets blieb ihm ein wenig des nicht völlig verseiften Salzes beigemischt.

Cinchoninsalz des Amido-sulfophosphorsäuremonophenylesters, PS(O C₆H₅)(OH, C₁₉H₂₂N₂O)(NH₂).

Das Natriumsalz wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung der genau berechneten Menge von Cinchoninsulfat, gleichfalls in Al-

kohol, versetzt. Das ausfallende Natriumsulfat wurde nach einigem Stehen abfiltriert und das Filtrat verdunstet. Das Cinchoninsalz hinterblieb aber hierbei nur in Form eines klebrigen Sirups, der an der Luft zu einem Glase eintrocknete. Eine Fraktionierung ließ sich insofern durchführen, als die alkoholische Lösung bis zur gerade beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und dann langsam an der Luft verdunstet wurde. Da das Cinchoninsalz im Wasser recht schwer löslich ist, so fiel es allmählich aus, da der Alkohol zuerst wegduunstete. Die Lösung wurde milchig weiß, und das Salz schied sich in Form eines Öles ab, das bisher nicht krystallisierte. Immerhin wurden die einzelnen Fraktionen des Öles auf ihr Drehungsvermögen untersucht; alle ergaben die gleichen Werte, so daß eine Spaltung nicht stattgefunden hatte. Das Öl wurde abgehebert und im Vakuum getrocknet, wobei es zu einer völlig glasklaren, spröden Masse eintrocknete.

0.2040 g Sbst.: 0.0956 g BaSO_4 .

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{SP}$. Ber. S 6.63. Gef. S 6.42.

Von der ersten Fraktion drehte eine 1.628-proz. alkoholische Lösung im-Dezimeterrohr die Ebene des polarisierten Lichtes um 1.80° ; von der letzten Fraktion drehte eine 3.376-proz. Lösung um 3.72° . Im ersten Fall beträgt $[\alpha]_D = 11.06^\circ$, im letzten Fall beträgt es 11.02° . Es war also keine Spaltung eingetreten. Zur Vorsicht wurde noch aus der Lösung des Cinchoninsalzes das Bleisalz gefällt, dies mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Mutterlauge nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids untersucht. Sie drehte polarisiertes Licht nicht.

Die wenigen, hier angeführten Versuche berechtigen natürlich noch nicht zu dem Schluß, daß die Verbindung wirklich nicht spaltbar ist; weitere Untersuchungen sollen hierüber Gewißheit schaffen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

85. R. Stoermer: Über die Umlagerung der stabilen Stereoisomeren in labile durch ultraviolettes Licht (II).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Februar 1911.)

Vor nicht langer Zeit habe ich mitgeteilt, daß es gelingt, die hochschmelzenden stabilen Formen zahlreicher stereoisomerer Äthylenverbindungen durch Bestrahlung mit dem an ultravioletten Strahlen reichen Licht der Schottschen Quecksilberlampe in die niedrighschmelzenden labilen Formen umzulagern¹⁾, ein Verfahren, das bekanntlich bisher nur ausnahmsweise direkt zu verwirklichen war, während der umgekehrte Vorgang in unzähligen Fällen beobachtet werden konnte. Daß es sich bei der genannten Reaktion, die von mir hauptsächlich

¹⁾ B. 42, 4865 [1909].