

Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei 20° war 1.4026 und das spez. Gew. bei 20° 0.8180 und bei 25° 0.8135: die Molekularrefraktion folglich 38.2. Haller erhielt den Sdp. 133—134°, spez. Gew. bei 25° 0.80536, Br.-Ind. für Natriumlicht bei 25° 1.40513 und also die Molekularrefraktion 38.96. Der berechnete Wert ist 39.1. Meine Werte stimmen also, wie zu erwarten war, nicht gut.

Von Pentamethylacetessigester versuchte ich, in derselben Weise wie früher Phenyl-tertiärbutyl-methyl-pyrazolon, Phenyl-tertiärbutyl-dimethylpyrazolon darzustellen. Nach achtstündiger Erhitzung in Metallbade konnte ich nur mit Schwierigkeit das Reaktionsprodukt durch Reiben in feste Form bringen. Ausbeute weniger als 20% der berechneten. Die Substanz, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wurde bei Umkrystallisation aus verdünntem Methylalkohol teilweise verharzt und darum nie analysenrein. Schmp. 107—108°. Sie ist in Alkali unlöslich.

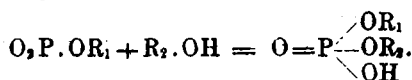
Upsala, Universitätslaboratorium.

272. K. Langheld: Über Ester und Amide der Phosphorsäuren II. Über Versuche zur Darstellung den Lecithinen verwandter Körper.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Breslau und Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juni 1911.)

Vor einiger Zeit habe ich kurz berichtet¹⁾, daß Metaphosphorsäure-Äthylester Alkohole und Amine wahrscheinlich unter Aufbau von Abkömmlingen der Orthophosphorsäure addiert. Die weiteren Untersuchungen haben meine Annahme bestätigt. Metaphosphorsäure und ihre Ester scheinen ganz allgemein die Fähigkeit zu besitzen, Alkohole unter Bildung der entsprechenden Phosphorsäuremono- oder -diester anzulagern²⁾. Der Prozeß findet in folgender Formel seinen Ausdruck:

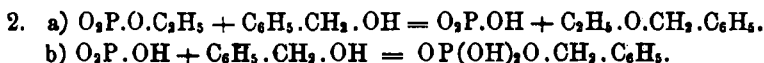
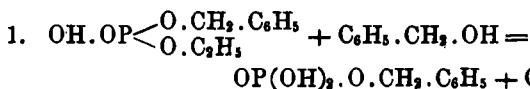


Flüssige Alkohole vereinigen sich quantitativ mit den Metaestern schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man molekulare Mengen der Komponenten 4—5 Tage aufeinander einwirken läßt. Die An-

¹⁾ B. 43, 1857 [1910].

²⁾ Vergl. von Richter, Organische Chemie, 10. Aufl., B. I, S. 558 [1903].

lagerung kann durch Titration mit Barytlauge leicht in ihrem Verlauf beobachtet werden. Feste Alkohole, wie Zucker, werden langsam addiert. Es ist eigentümlich, daß bei der Reaktion Derivate der Pyrophosphorsäure bisher nicht isoliert werden konnten und wahrscheinlich überhaupt nicht entstehen, während nach meinen Versuchen bei der Hydratisierung von Metaphosphorsäureäthylester zunächst der Diäthylester der Pyrophosphorsäure gebildet wird. Läßt man die Zusammenlagerung bei höherer Temperatur (Wasserbad) vor sich gehen, so treten als Nebenprodukte der Phosphorsäuremonoester des angewandten Alkohols (bis 15 %) und gemischte Äther auf. Ich vermute einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Produkten. In Analogie der Ätherbildung¹⁾ durch Schwefelsäure könnte der Aufbau der Monoester und Äther nach einer der beiden oder den beiden folgenden Gleichungen stattfinden:



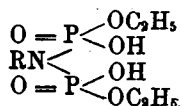
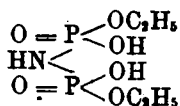
Aus der erheblichen Zahl der dargestellten Phosphorsäureester möchte ich hervorheben:

1. den Phosphorsäure-äthyl-cholinester, der das Cholin in der für die Lecithine angenommenen Bindung enthält;

2. den Phosphorsäure-allyl-chloräthyl-ester, gewonnen aus Silbermetaphosphat, Äthylenchlorhydrin und Allyljodid, der als Ausgangsmaterial für die Synthese der Lecithine dienen soll und

3. den Glycerin-phosphorsäureester²⁾, dessen Struktur aber wegen Zeitmangels noch nicht aufgeklärt werden konnte.

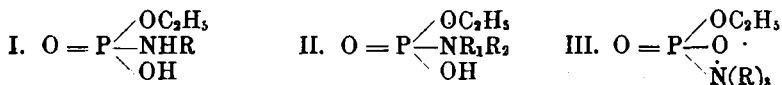
Die Anlagerung von Ammoniak und seinen Derivaten geht nach der Natur der Amine in verschiedener Weise vor sich. Soweit meine bisherigen Erfahrungen am Metaphosphorsäureäthylester Schlüsse zulassen, entstehen aus Metaphosphorsäureester und Ammoniak bzw. primären Aminen Derivate der Imidopyrophosphorsäure von den Formeln:



¹⁾ Williamson, A. 77, 37 [1851]; 81, 73 [1852]. Vergl. auch Boullay und Gilberts, A. 44, 270 [1813].

²⁾ Vergl. hierzu Willstätter und Lüdecke, B. 37, 3758 [1904].

Sekundäre Amine und primäre Basen mit stark sauren Gruppen im Molekül (Harnstoff, Monoaminocarbonsäuren) addieren Metaphosphorsäureester unter Bildung von Abkömmlingen der Amido-orthophosphorsäure (Formel I und II).



Tertiäre Basen geben mit Metaphosphorsäureester innere Salze vom Schema III.

Säureamide verhalten sich gegen Metaphosphorsäureester indifferent. Aus Metaphosphorsäure selbst konnten entsprechende Derivate nicht erhalten werden. Bei starken Basen entstehen an Stelle der Säure die normalen Salze. Die dargestellten Verbindungen sind ohne Ausnahme durch Wasser leicht spaltbar. Interessant ist das ungleichartige Verhalten der Aminosäuren gegen Metaphosphorsäureäthylester, das sich vielleicht zu ihrer Trennung benutzen läßt. Es reagieren in der Kälte beim Schütteln mit einer Chloroformlösung des Metaphosphorsäureäthylesters nur die Monoamino-monocarbonsäuren unter Bildung löslicher Produkte. Die Dicarbonsäuren vereinigen sich dagegen unter diesen Bedingungen nicht mit dem Ester. Serin lagert als Oxyaminosäure drei Moleküle Metaester an, von denen sich zwei leicht abspalten lassen, während das dritte, wohl an die Hydroxylgruppe gebundene schwieriger abzutrennen ist.

Die zu den Versuchen nötigen Metaester kann man durch Einwirkung von Silbermetaphosphat¹⁾ 2) auf die entsprechenden Jodkörper gewinnen. Metaphosphorsäureäthylester stellt man einfacher durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf absoluten Diäthyläther dar, wie ich schon früher mitgeteilt habe³⁾. Metaphosphorsäureester scheinen sich außerdem beim Erhitzen von Diorthophosphorsäureestern, die eine Äthylgruppe enthalten, im Vakuum auf etwa 70° unter Abspaltung von Äthylalkohol zu bilden.

¹⁾ Die zu den Versuchen nötige Metaphosphorsäure wie das Silbermetaphosphat wurden durch Erhitzen von krystallisierter Phosphorsäure bzw. eines molekularen Gemenges von krystallisierter Phosphorsäure und Silbernitrat auf 320° im Vakuum erhalten. Über die Darstellung von Pyro- und Metaphosphaten aus den entsprechenden orthophosphorsäuren Salzen durch Erhitzen im Vakuum, sowie über Versuche zur Feststellung des Molekulargewichtes der verschiedenen Metaphosphorsäuren mittels der Ester werde ich alsbald berichten.

²⁾ Vergl. Carius, J. 1861, 586; L. Jawein und A. Thillot, B. 22, 654 [1889]; Tanatar, C. 1898, II, 257.

³⁾ l. c.

Die beschriebenen Reaktionen zeigen zum erstenmal gangbare Wege zur Darstellung von Metaphosphorsäureestern¹⁾, gemischten Diestern der Orthophosphorsäure²⁾ und Amidoestern³⁾ der Pyro- und Orthophosphorsäure. Sie dürften aber auch eine wertvolle Ergänzung der alten Verfahren⁴⁾ bilden, von denen (mit Ausnahme der Prozesse, die sich des Phosphorpenoxyds bedienen) sie sich dadurch unterscheiden, daß sie vollständig unter Ausschluß von Wasser verlaufen und in ihrer Wirkung milder sind. Man kann sie außerdem nicht nur zur Veresterung von flüssigen Produkten anwenden, sondern auch mit festen Stoffen (Glucose)⁵⁾ erfolgt Reaktion. Ich hoffe, daß das Studium der jetzt leichter zugänglichen Phosphorsäureester wertvolle Fingerzeige für die Erforschung der physiologisch wichtigen natürlichen Phosphorsäure-Verbindungen⁶⁾ geben wird.

Eine ausführliche Besprechung meiner hier kurz referierten Versuchsergebnisse soll gemeinsam mit dem nur im Auszug wiedergegebenen experimentellen Material alsbald an anderer Stelle erfolgen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Metaphosphorsäureestern.

A. Metaphosphorsäure-äthylester aus Äthyljodid und Silbermetaphosphat.

9.4 g Silbermetaphosphat wurden mit einer Lösung von 8 g Äthyljodid in dem vierfachen Gewicht wasserfreien Chloroforms 5 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Man filtrierte darauf vom gebildeten Silberjodid und dunstete das Chloroform und etwa unverändertes Äthyljodid im Vakuum ab. Es hinterblieb ein wasserklarer, in Äther unlöslicher Sirup, der auch unter vermindertem Druck nicht destilliert werden konnte. Die Ausbeute betrug 5 g. Zur Reinigung wurde der Ester wiederholt aus Chloroform mit Äther gefällt. Die P-Bestimmung ergab:

0.2346 g Sbst.: 0.2372 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_2P$. Ber. P 28.7. Gef. P 28.2.

Der Ester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig unlöslich. Unzersetzt bleibt er nur im Chloroform, während er mit Al-

¹⁾ Vergl. Fußnote 2, S. 2078. ²⁾ Lossen, A. 262, 209 [1891];

³⁾ Schiff, A. 101, 306 [1857]; A. 102, 334 [1857];

⁴⁾ Literatur siehe B. 43, 1857 [1910].

⁵⁾ B. 43, 1857 [1910].

⁶⁾ Abderhalden, Lehrbuch der Physiologischen Chemie, II. Aufl., S. 150 [1909].

kohol Di-ester bildet und auf Aceton und Eisessig unter Wasserentziehung einwirkt.

B. Metaphosphorsäureäthylester aus Phosphorpentoxyd und Diäthyläther.

200 g Phosphorpentoxyd wurden mit überschüssigem, über Natrium getrocknetem Äther solange gekocht, bis sich das Pentoxyd in einen schwer flüssigen Sirup verwandelt hatte, was nach ca. 60 Stunden der Fall war. Diesen trennte man vom überstehenden Äther, nahm ihn mit 400 ccm Chloroform auf und filtrierte. Die Lösung wurde darauf 5 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich der in Chloroform schwer lösliche Teil des Esters abschied. Man trennte von dem Bodensatz und fällte den Ester durch Zugabe der doppelten Menge absoluten Äthers. Ausbeute ca. 100 g.

0.5138 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.2195 g H₂O. — 0.7485 g Sbst.: 0.7429 g Mg₂P₂O₇.

C₂H₅O₂P. Ber. C 22.2, H 4.6, P 28.7.

Gef. > 21.0, > 4.7, > 27.7.

Die Substanz war demnach so rein, wie es unter den gegebenen Umständen möglich war. Sie zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie der Ester aus Silbermetaphosphat. Mehrfache Umfällung läßt den Phosphorwert höher steigen¹⁾.

Der unlösliche Teil des Esters gab folgenden P-Wert:

0.5737 g Sbst.: 0.5658 g Mg₂P₂O₇.

C₂H₅O₂P. Ber. P 28.70. Gef. P 27.46.

Auch der in Chloroform-Äther lösliche Anteil des Esters war noch in der Hauptsache Meta-ester. Er schien durch kleine Mengen Pyro-ester verunreinigt.

0.2786 g Sbst.: 0.2576 g Mg₂P₂O₇.

C₂H₅O₂P. Ber. P 28.7.

(C₂H₅)₄P₂O₇. Ber. P 21.4. Gef. P 25.7.

Zur Phosphorsäure-Bestimmung wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr aufgespalten, da die sonst gebräuchlichen Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung versagten.

C. Metaphosphorsäureäthylester aus Orthophosphorsäurediäthylester.

10 g über das Bariumsalz gereinigten Diäthylesters wurden im Vakuum vorsichtig (Ölbad) bis auf ca. 80° erhitzt. Der Kolbeninhalt begann dabei Blasen zu werfen, und es destillierte eine geringe Menge einer phosphorfreien

¹⁾ B. 43, 1857 [1910].

Substanz über, die sich bei näherer Untersuchung (Siedepunkt) als Äthylalkohol erwies. Die Erwärmung wurde solange fortgesetzt, wie Dampfbildung zu beobachten war. Bei Untersuchung des Kolbenrückstandes ergab sich, daß er nicht mehr wie zuvor in Äther löslich war, sondern nur noch von Chloroform aufgenommen wurde. Nachdem er dreimal mit Äther aus Chloroform gefällt war, ergab seine Phosphorbestimmung:

0.4070 g Sbst.: 0.3905 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_3P$. Ber. P 28.7.

$C_4H_{11}O_4P$. " » 20.1. Gef. P 26.7.

Die Abspaltung war also noch nicht ganz quantitativ verlaufen. Im übrigen zeigte das Produkt alle für Meta-ester geforderten Anlagerungsreaktionen. Bei höheren Wärmegraden (160°) liefen neben der Alkoholabgabe noch andere Prozesse parallel. Man erhielt bis zu einem Drittel des Gewichts des angewandten Esters Triäthylphosphat, das sich durch den Siedepunkt von 215° identifizieren ließ.

II. Darstellung von Pyrophosphorsäurediäthylester und Orthophosphorsäure-mono- und -diestern.

A. Mit Hilfe von Metaphosphorsäure.

a) Mono- und Diäthylphosphat.

8 g Metaphosphorsäure wurden mit überschüssigem, absolutem Alkohol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Darauf wurde die Reaktionsmasse in Wasser gegeben und mit Baryhydrat genau neutralisiert. Bei Zusatz des gleichen Volumens Alkohol fiel das Bariumsalz des Monoesters aus. Es war zunächst amorph, ging aber allmählich in den kristallinischen Zustand über. Zur Reinigung wurde es gemäß den Angaben von Pelouze¹⁾ in kaltem Wasser gelöst und durch Erwärmen gefällt.

0.2617 g Sbst.: 0.2173 g $BaSO_4$.

$C_2H_5O_4PBa + H_2O$. Ber. Ba 49.1. Gef. Ba 48.9.

Das Filtrat vom Bariumsalz des Monoesters wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und mit etwa 80-proz. Alkohol ausgekocht. Dabei ging nur das Diäthylphosphat in Lösung, das beim Abkühlen auskristallisierte.

0.2044 g Sbst.: 0.1065 g $BaSO_4$.

$C_4H_{10}O_4Pba$. Ber. Ba 30.9. Gef. Ba 30.7.

Das Gewichtsverhältnis der entstehenden Mengen von Mono- und Di-ester war wechselnd.

¹⁾ A. 6, 129 [1833].

B. Darstellung von Pyro- und Orthophosphorsäureestern mit Hilfe von Metaphosphorsäureestern.

a) Monoäthyl-phosphat und Diäthyl-pyrophosphat.

Metaphosphorsäureäthylester gibt beim Stehen mit überschüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Diäthylpyrophosphat, bei längerem Kochen dagegen Orthophosphorsäureäthylester.

2.2369 g, 2.5801 g Ester verbrauchten nach 36-stündigem Stehen mit 100 ccm Wasser 48.9 ccm, 66.2 ccm einer Bariumlösung (2.77 l Lösung enthielten ein halbes Molekül Bariumhydroxyd) zur Neutralisation, während berechnet ist für Diäthylpyrophosphat 49.7 ccm, 66.1 ccm und für Monoäthylphosphat 99.4 ccm, 132.2 ccm.

2.6728 g Ester verbrauchten nach 12-stündigem Kochen mit 100 ccm Wasser 129 ccm Barytlösung statt berechnet 137.1 ccm.

Das Bariumsalz des Pyrophosphorsäurediäthylesters ist in Wasser schwer löslich und kann durch Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zur Lösung völlig ausgefällt werden. Es wurde bisher nur im amorphen Zustand erhalten und konnte nicht weiter gereinigt werden. Die Bariumbestimmung ergab:

0.1567 g Sbst.: 0.0995 g BaSO₄.

C₄H₁₀O₇PBa. Ber. Ba 37.1. Gef. Ba 37.4.

Das Bariumäthylphosphat nach II. A. a) behandelt gab:

0.1815 g Sbst.: 0.1513 g BaSO₄.

C₂H₅O₄PBa + H₂O. Ber. Ba 49.1. Gef. Ba 49.1.

b) Diäthyl- und Äthyl-chloräthyl-phosphat.

Molekulare Gemische von Metaphosphorsäureäthylester und Alkohol bzw. Äthylchlorhydrin geben bei 3—4-tägigem Stehen quantitativ die entsprechenden Di-ester.

0.8282 g Meta-ester, mit 0.4 g absolutem Alkohol angesetzt, brauchten 19.7 ccm Barytlauge zur Neutralisation statt berechnet 21.2 ccm.

1.0878 g Meta-ester, mit 0.8 g Äthylchlorhydrin vermengt, brauchten 28.9 ccm Barytlauge zur Neutralisation statt berechnet 27.9 ccm.

Die Bariumsalze wurden durch Einengen der Lösungen erhalten und nach II. A. a) gereinigt.

0.1715 g Sbst.: 0.0900 g BaSO₄.

C₄H₁₀O₄Pba. Ber. Ba 30.9. Gef. Ba 30.9.

0.3220 g Sbst.: 0.1436 g BaSO₄. — 0.2281 g Sbst.: 0.1302 g AgCl.

C₄H₉O₄ClPba. Ber. Ba 26.6, Cl 13.7.

Gef. • 26.2, > 13.5.

Meta-ester mit überschüssigem Äthylchlorhydrin auf dem Wasserbade erwärmt gab neben dem Di-ester Monochloräthylester. Er wurde von dem Di-ester über sein in 50-proz. Alkohol schwer lösliches Bariumsalz getrennt.

0.2124 g Sbst.: 0.1553 g BaSO₄. — 0.3156 g Sbst.: 0.1407 g AgCl.
 C₇H₇O₄ClPBa + H₂O. Ber. Ba 43.7, Cl 11.2.
 Gef. » 43.3, » 11.0.

c) Monobenzyl- und Äthyl-benzyl-phosphat.

10.8 g Benzylalkohol wurden mit dem gleichen Gewicht Äthylmetaphosphat und 50 ccm Chloroform so lange unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, bis auf Zusatz von Äther keine Trübung von Metaester mehr auftrat. Dann wurde das Chloroform im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Man schüttelte darauf den Äther mit Barytwasser zur Überführung der Phosphorsäureester in ihre Bariumsalze. Die Salzlösung wurde zur Trennung der Mono- und Di-ester mit gleichem Volumen Alkohol versetzt, wobei das Bariumsalz des Monoesters ausfiel. Die ätherische Lösung wurde eingedunstet und das zurückbleibende phosphorfreie Öl bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der größte Teil siedete bei 185°, ein kleinerer über 290°. Da Benzylalkohol selbst bei 206° kocht, kann es sich nicht um unverändertes Ausgangsmaterial handeln, und ich möchte diese Stoffe als Benzyläthyl- bzw. Dibenzyläther ansprechen, deren Siedepunkte bei 185° resp. 296° liegen. Das niedrig siedende Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1678 g Sbst.: 0.4916 g CO₂, 0.1275 g H₂O.
 C₉H₁₂O. Ber. C 79.4, H 8.8.
 Gef. » 79.9, » 8.5.

Die nach obigen Angaben erhaltenen Rohbariumsalze waren noch nicht rein, sie enthielten noch Salze des Monoäthyl- bzw. Diäthylesters. Das Derivat des Monoesters wurde zur Reinigung in viel Wasser gelöst und soviel Alkohol hinzugefügt, daß gerade eine Trübung entstand. Es fiel unter diesen Bedingungen fast nur Monoäthylphosphat aus. Der Benzylkörper wurde durch weiteren Zusatz abgeschieden. Das Salz, bis zur Gewichtskonstanz im Toluolbad getrocknet, gab folgende Werte:

0.1725 g Sbst.: 0.1118 g BaSO₄. — 0.2560 g Sbst.: 0.0790 g Mg₂P₂O₇.
 C₇H₇O₄PBa + 2H₂O. Ber. Ba 38.1, P 8.6.
 Gef. » 37.9, » 8.5.

Das Rohbariumsalz des Di-esters wurde mit gewöhnlichem Alkohol ausgekocht. Das Diäthylphosphat blieb dabei ungelöst.

0.2356 g Sbst.: 0.0987 g BaSO₄. — 0.2102 g Sbst.: 0.0850 g BaSO₄. —
 0.2492 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.0851 g H₂O.
 C₉H₁₂O₄Pba. Ber. Ba 24.2, C 38.1, H 4.2.
 Gef. » 24.6, 23.9, » 37.8, » 3.8.

d) Äthyl-cholinphosphat.

5 g Barium-äthylchloräthylphosphat wurden auf Milligramme genau abgewogen, in 50 ccm Wasser gelöst und das Barium durch Zusatz der berechneten Menge von $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure ausgefällt. Das Bariumsulfat wurde durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und drei-

mal ausgewaschen. Die vereinigten Wässer wurden im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur eingedunstet, und der Rückstand mit einer 33-prozentigen alkoholischen Lösung von Trimethylamin im Überschuß 24 Stunden lang gekocht. Man dampfte darauf das Reaktionsgemisch zur Trockne und wiederholte dies Verfahren nach Zusatz von neuem Alkohol zweimal, um das überschüssige Trimethylamin möglichst zu entfernen. Jetzt wurde das Ganze mit absolutem Äther, der etwas Salzsäure enthielt, aufgenommen und von dem abgetrennten salzsauren Trimethylamin filtriert. Bei Abdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine hygroskopische, glasig erstarrende Masse, die Stickstoff als Bestandteil enthielt und mit Ausnahme von Aceton in allen organischen Lösungsmitteln löslich war. Da mir bisher nur eine kleine Menge von ihr (nicht ganz 2 g) zu Gebote stand, habe ich ihre Reindarstellung zunächst zurückgestellt. Zur quantitativen Untersuchung wurde sie in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es fiel ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der bei der Analyse folgende Werte lieferte.

0.2567 g Sbst.: 0.0651 g Pt. — 0.2145 g Sbst.: 0.0523 g $Mg_2P_2O_7$. —
0.2413 g Sbst.: 0.1867 g CO_2 , 0.0927 g H_2O .

Ber. Pt 23.5, P 7.4, C 20.2, H 4.5.

Gef. » 25.4, » 6.8, » 21.1, » 4.3.

Wenn die einzelnen Werte auch mit der Theorie noch nicht genügend übereinstimmten, so zeigten sie doch, daß der gewünschte Körper entstanden war.

e) Glycerin-phosphorsäure.

Glycerinphosphorsäure wurde durch 5-stündiges Erwärmen von überschüssigem trockenem Glycerin mit Metaphosphorsäureäthylester auf dem Wasserbade erhalten. Die Anarbeitung der Reaktionsmasse geschah wieder über das Bariumsalz. Es fiel als flockiger, schwer filtrierbarer Niederschlag aus, der am einfachsten durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und in gleicher Weise 4—5-mal mit 50-proz. Alkohol gewaschen wurde. Das so behandelte Produkt wurde in viel Wasser gelöst und durch fraktionierte Fällung mit Alkohol von geringen Mengen Äthylphosphorsäure befreit. Das noch feuchte Salz wurde in den Vakuumexsiccator gebracht. Die letzten Reste vom Wasser bis auf ein halbes Molekül entfernte man durch Erwärmen im Toluolbad.

0.1915 g Sbst.: 0.1412 g $BaSO_4$. — 0.2567 g Sbst.: 0.0891 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_2H_5O_6PBa + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. Ba 43.4, P 9.8.

Gef. » 42.9, » 9.6.

f) Allyl-chloräthyl-phosphat.

Allyljodid, durch das doppelte Volumen Chloroform verdünnt, gab, mit äquimolekularen Mengen von Silbermetaphosphat und Äthylchlorhydrin

10 Stunden lang an der Maschine geschüttelt, neben Allylphosphat, Allylchloräthylphosphat. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse war die gleiche wie bei Äthylbenzylphosphat. Die Bariumverbindung des Di-esters war eine aus gewöhnlichem Alkohol gut krystallisierende Substanz, die die Eigenschaften eines ungesättigten Körpers zeigte. Sie entfärbte Permanganat und addierte Brom.

0.2236 g Sbst.: 0.0959 g BaSO₄. — 0.2412 g Sbst.: 0.1317 g AgCl.

C₅H₉O₄ClPba. Ber. Ba 25.6, Cl 13.1.

Gef. » 25.2, » 13.5.

III. Darstellung von Esteramiden der Phosphorsäuren.

A. Anlagerungsprodukte von Metaphosphorsäureäthylester an Ammoniak, Mono-, Di- und Triäthylamin.

Metaphosphorsäureäthylester in Chloroformlösung mit überschüssigem Ammoniak, Mono-, Di- und Triäthylamin behandelt, lagerte diese Basen unter starker Erwärmung an. Das Ammoniakderivat fiel dabei aus, die anderen Additionsprodukte hinterblieben beim Verdunsten des Chloroforms unter vermindertem Druck in allen Fällen als wasserklare Sirupe, die im Vakuumexsiccator glasig erstarrten. Sie waren löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, in anderen Solvenzien unlöslich. Durch Alkalien wurden sie leicht in Monoäthylphosphat und Basen gespalten. Salzsäure in alkoholischer Lösung wirkte auf die Stoffe nicht ein. Zur quantitativen Untersuchung wurden die Körper aus den organischen Basen 5-mal mit Äther aus Chloroform gefällt. Das Ammoniakderivat reinigte man durch Fällung mit Äther aus seiner alkoholischen Lösung.

Ammoniak. 0.1833 g Sbst.: 24.1 ccm N (20°, 757 mm).

C₄H₁₉O₆N₃P₂. Ber. N 15.7. Gef. N 15.0.

Monoäthylamin. 0.4026 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.3090 g H₂O. — Sbst.: 21.7 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₀H₃₁O₆N₃P₂. Ber. C 34.2, H 8.8, N 11.97.

Gef. » 34.5, » 8.6, » 12.20.

Diäthylamin. 0.1856 g Sbst.: 0.3176 g CO₂, 0.1672 g H₂O. — Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₀H₂₇O₅N₂P. Ber. C 47.4, H 10.2, N 11.0.

Gef. » 46.7, » 10.1, » 11.4.

Triäthylamin. 0.1964 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₃H₃₀O₃NP. Ber. N 6.7. Gef. N 6.2.

B. Anlagerungsprodukt von Metaphosphorsäureäthylester an Harnstoff.

Wurde Harnstoff mit einer Chloroformlösung von überschüssigem Metaäthylester gekocht, so schied sich nach einiger Zeit die sirupöse Masse eines

Additionsproduktes ab. Sie wurde von dem Chloroform getrennt und zur Entfernung etwa anhaftenden Harnstoffs wiederholt mit Chloroform aus Alkohol gefällt.

0.3722 g Sbst.: 0.3077 g CO₂, 0.1773 g H₂O. — 0.2900 g Sbst.: 0.1862 g Mg₂P₂O₇.

C₈H₉O₄N₃P. Ber. C 21.4, H 5.3, P 18.4.

Gef. » 22.5, » 5.3, » 17.9.

Beim Kochen mit Wasser zerfiel das Produkt in Harnstoff und Phosphorsäureäthylester; zur Trennung der Komponenten neutralisierte man mit Baryhydratlösung und fällte das Bariumäthylphosphat durch Alkoholzusatz. Beim Eindunsten des Filtrats hinterblieb Harnstoff vom Schmp. 132—133°.

C. Anlagerungsprodukte von Metaphosphorsäureäthylester an Aminosäuren.

1. Derivate des Alanins, Valins und Leucins.

Alanin, Valin und Leucin gingen beim Kochen oder Schütteln mit einer Chloroformlösung von wenig überschüssigem Meta-ester in Lösung unter Bildung von Imidopyrophosphorsäurediäthylester. Die beim Abdampfen des Chloroforms zurückbleibenden Körper erstarrten glasig. Sie waren in Chloroform, Wasser und Alkohol löslich, in anderen Solvenzien unlöslich. Beim Kochen mit Wasser zerfielen sie in Monoäthylphosphorsäure, wenig Phosphorsäure und Aminosäuren. Die Trennung der Spaltprodukte konnte entweder durch vorsichtiges Fällen der Phosphorsäure und ihres Monoesters mit Bleiacetat und nachheriges Eindunsten geschehen oder durch Kochen der Lösung mit Bleicarbonat. Nach der letzten Methode wurden aus 1.7 g Leucinverbindung 0.5 g Leucin gegen 0.65 g der Theorie zurückgewonnen. Zur Analyse wurden die Substanzen 5-mal aus Chloroform mit Äther gefällt.

Alanin. 0.3700 g Sbst.: 0.2610 g Mg₂P₂O₇.

C₇H₁₇O₈NP₂. Ber. P 20.3. Gef. P 19.7.

Valin. 0.2684 g Sbst.: 0.3277 g CO₂, 0.1630 g H₂O.

C₉H₂₁O₈NP₂. Ber. C 32.5, H 6.3.

Gef. » 33.3, » 6.8.

Leucin. 0.3244 g Sbst.: 0.4059 g CO₂, 0.1828 g H₂O. — 0.4722 g Sbst.: 0.2943 g Mg₂P₂O₇.

C₁₀H₂₃O₈NP₂. Ber. C 34.5, H 6.6, P 17.8.

Gef. » 34.1, » 6.3, » 17.3.

Behandelte man Leucinimidopyrophosphorsäurediäthylester in Chloroformlösung mit überschüssigem Diäthylamin, so wurden entsprechend den drei sauren Gruppen drei Moleküle der Basen gebunden.

0.2130 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 756 mm).

C₂₂H₅₆O₈N₄P₂. Ber. N 9.8. Gef. N 9.2.

2. Derivate der Asparagin- und Glutaminsäure.

Asparagin- und Glutaminsäure reagierten nur langsam beim Kochen mit einer Chloroformlösung von Metaphosphorsäureäthylester. Es bildete sich

dabei eine glasige, in Chloroform unlösliche Masse. Sie wurde von der Lösung getrennt, mit Alkohol aufgenommen, filtriert und durch Äther aus der Lösung wieder gefällt. Fünfmal so gereinigte Substanzen gaben bei der Analyse Zahlen, die nur angenähert mit der Theorie übereinstimmten, aber erkennen ließen, daß äquimolekulare Mengen mit einander in Reaktion getreten waren.

Asparaginsäure. 0.2178 g Sbst.: 0.2303 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1976 g Sbst.: 0.0965 g Mg₂P₂O₇.

C₆H₁₂O₇NP. Ber. C 29.8, H 4.9, P 12.8.
Gef. » 28.8, » 4.7, » 13.6.

Glutaminsäure. 0.2246 g Sbst.: 0.1089 g Mg₂P₂O₇.

C₇H₁₄O₇NP. Ber. P 12.1. Gef. P 13.5.

3. Derivate des Serins.

2 g Serin wurden mit einer Lösung von 6.5 g (etwas über 3 Mol.) Metaphosphorsäureäthylester in 50 ccm Chloroform so lange gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Dann dunstete man den größten Teil des Chloroforms ab und fällte mit Äther. Der noch viermal in gleicher Weise gereinigte Körper zeigte bei der Phosphorbestimmung, daß 3 Moleküle Ester sich an das Serin angelagert hatten.

0.1807 g Sbst.: 0.1350 g Mg₂P₂O₇.

C₉H₂₂O₁₂NP₃. Ber. P 21.6. Gef. P 20.8.

0.8 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm Wasser bei Gegenwart von Bleicarbonat 10 Minuten lang gekocht, dann filtriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von gelöstem Blei befreit. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum hinterblieb ein Sirup, der Phosphor in organischer Bindung enthielt, aber nicht Monoäthylphosphat war, da er keine Fällung mit Bleiacetat gab. Die Unlöslichkeit [der Substanz in Chloroform zeigte weiter, daß der ursprüngliche Körper völlig zerstört war. Der Phosphorrest läßt sich nur durch eine höhere Beständigkeit des Phosphoresters der Hydroxylgruppe des Serins erklären. Leider reichte die vorhandene Substanzmenge nicht zu einer näheren Untersuchung aus. Sie soll nach Darstellung größerer Mengen Serins ausgeführt werden.