

145. K. Langheld: Über Ester und Amide der Phosphorsäure.

III. Über Dioxyaceton- und Fructose-phosphorsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. März 1912.)

In meiner zweiten Veröffentlichung¹⁾ über Ester und Amide der Phosphorsäure habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Metaphosphorsäure-äthylester auf Alkohole in der Wärme neben den zu erwartenden Diestern beträchtliche Mengen von Phosphorsäuremonoester des angewandten Alkohols entstehen. Ich zeigte an dem Beispiel der Glycerin-phosphorsäure²⁾, daß man diese Reaktion auch zur Darstellung von Phosphorsäure-monoestern mit Erfolg benutzen kann. Die weiteren Untersuchungen haben gelehrt, daß die Bildung von Monoestern eine regelmäßige Erscheinung bei der Anlagerung von Metaestern an Alkohole darstellt und auch in der Kälte stattfindet. Dieser Umstand gestattet, den Prozeß, mit dessen näherer Erforschung ich augenblicklich beschäftigt bin, zur Synthese von Phosphorsäure-monoestern der Zucker heranzuziehen. Es ist mir mit seiner Hilfe gelungen, Phosphorsäureester des Dioxy-acetons und der Fructose zu gewinnen. Bei Gegenwart überschüssigen Zuckers tritt nur ein Molekül Phosphorsäure ein. Im anderen Falle wird, soweit es sich bisher übersehen läßt, noch ein weiteres Molekül addiert. Mehr als zwei Phosphorsäure-Reste scheint aber auch die Fructose nicht aufzunehmen. Die Phosphorzucker wurden durch ihre gut kristallisierenden Bariumsalze und zum Teil auch durch ihre Osazone identifiziert. Es dürfte hiermit zum ersten Mal der Aufbau von Phosphorzuckern mit charakteristischen Derivaten verwirklicht sein, denn von den Neubergschen³⁾ Produkten konnten bisher keine kristallisierten Salze oder Osazone gewonnen werden. Die Aufklärung der Konstitution der dargestellten Stoffe muß weiteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Die von mir gewonnene Fructose-diphosphorsäure könnte vielleicht mit der von Young⁴⁾ und von Lebedew⁵⁾ bei der alkoholischen Gärung des Traubenzuckers beobachteten Hexose-diphosphorsäure identisch sein. Die Bedeutung der von mir erhaltenen Phosphorsäureester in Bezug auf den chemi-

¹⁾ B. 44, 2076 [1911].

²⁾ Das glycerin-phosphorsäure Barium ist inzwischen auch kristallisiert erhalten worden.

³⁾ B. 43, 2015 [1910]. Bio. Z. 23, 515 [1910].

⁴⁾ P. Ch. S. 81, 528 [1909]. ⁵⁾ B. 44, 3035 [1911].

schen Verlauf der alkoholischen Gärung beabsichtigt Hr. Geheimrat Eduard Buchner zu untersuchen.

Experimentelles.

Dioxyaceton-phosphorsäure.

0.9456 g krystallisiertes Dioxy-aceton wurden in wenig Wasser gelöst und dieses wieder im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet, bis das alte Gewicht zurückerhalten war. Der so gewonnene Sirup erstarrte beim Vermengen mit 0.9 g Metaphosphorsäure-äthylester (weniger als 1 Mol.) unter starker Erwärmung, die durch Kühlung gemildert wurde, zu einem festen, amorphen Körper von rein weißer Farbe. Dieses Produkt wurde zur Entfernung von etwa nicht verbrauchtem Metaester wiederholt mit trockenem Chloroform ausgezogen. Der Rückstand löste sich klar in Wasser. Die wäßrige Lösung gab bei der Neutralisation mit Barytlauge einen geringen Niederschlag von Bariumphosphat (weniger als 0.1 g). Nach der Filtration fiel auf Zugabe des gleichen Volumens Alkohol das dioxyaceton-phosphorsaure Barium aus. Es war anfangs amorph, ging aber beim Stehen über Nacht in den krystallisierten Zustand über. Die Bariumbestimmung des ungereinigten Stoffes ergab nach dem Trocknen bei 105°:

0.1342 g Sbst.: 0.1008 g BaSO₄.

C₃H₅O₆PBa. Ber. Ba 45.0. Gef. Ba 44.2.

Zur Reinigung wurde das Bariumsalz in 50 ccn Wasser gelöst und wieder durch Alkohol gefällt. Die Barium- und Phosphorbestimmung ergab jetzt:

0.2134 g Sbst.: 0.1624 g BaSO₄, 0.0751 g Mg₃P₂O₇.

C₃H₅O₆PBa. Ber. Ba 45.0, P 10.1.

Gef. » 44.8, » 9.8.

Das Salz krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, die sich häufig zu Sternchen vereinigen. Es reduziert in der Kälte ammoniakalische Silbernitratlösung, Fehlingsche Lösung aber erst nach kurzem, vorhergehendem Erwärmen mit wenig Salzsäure. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung des Salzes mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade während einer Stunde wurde ein aus wäßrigem Methylalkohol krystallisierender, osazonartiger Körper gewonnen, der bei 143° unter Braunfärbung schmolz. Leider reichte die Substanzmenge nicht zu einer Verbrennung aus. Die Substanz enthielt nach der qualitativen Analyse Phosphor.

Bei der Behandlung von 0.4 g Dioxyaceton mit 2 g Ester in gleicher Weise wurde das Bariumsalz einer Dioxyaceton-phos-

phorsäure gefällt, das äußerlich dem ersten gleich, aber nach der Bariumbestimmung zwei Moleküle Phosphorsäure enthält.

0.1567 g Sbst.: 0.1389 g BaSO₄.

Ber. Ba 52.8. Gef. Ba 52.2.

Fructose-phosphorsäure.

2 g Fructose-Sirup wurden wie das Dioxyaceton mit 1 g Metaphosphorsäure-äthylester behandelt. Bei ungenügender Kühlung nahm die Masse leicht eine braune Färbung an. Die Aufarbeitung geschah nach denselben Prinzipien wie bei dem Dioxyaceton. An ungerinigtem, fructose-phosphorsaurem Barium schied sich 1 g ab. Es fiel zunächst amorph aus, ging aber bald in den krystallinen Zustand über. Beim Umfällen aus 50 ccm Wasser wurde es in glänzenden Blättchen erhalten. Die quantitativen Bestimmungen ergaben an der bei 105° getrockneten Substanz:

0.2563 g Sbst.: 0.1607 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.2134 g Sbst.: 0.0551 g Mg₂P₂O₇, 0.1196 g BaSO₄.

C₆H₁₁O₉PBa + H₂O. Ber. C 17.4, H 3.1, P 7.5, Ba 33.2.

Gef. » 17.1, » 3.2, » 7.2, » 33.0.

Das Salz reduzierte Fehlingsche Lösung in der Wärme. Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat lieferte es ein Osazon, das in feinen, haardünnen Nadeln sehr voluminös ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz es bei 158°. Die quantitative Analyse ergab:

0.2165 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.0987 g H₂O. — 0.3124 g Sbst.: 0.0752 g Mg₃P₂O₇.

C₁₈H₂₃O₇N₄P. Ber. C 49.3, H 5.3, P 7.1.

Gef. » 49.0, » 5.1, » 6.7.

Bei der Behandlung von 2 g Fructose unter sonst gleichen Bedingungen mit 6 g Metaester wurde ein ähnlich aussehendes Bariumsalz gewonnen, das aber die für zwei Phosphorsäurereste nötige Menge Barium enthielt. Die Analyse des umgefällten Produktes ergab:

0.1835 g Sbst.: 0.1350 g BaSO₄.

C₆H₁₀O₁₂P₂Ba₂ + H₂O. Ber. Ba 43.7. Gef. Ba 43.4.