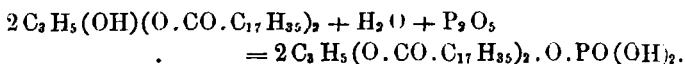


Wir haben schließlich zum Vergleich das α, α' -Diphenyl-pyron nach den Angaben von Perkin¹⁾ und von Feist²⁾ aus Chlor-dehydro-benzoylessigsäure und auch durch direkte Spaltung der Dehydro-benzoyl-essigsäure dargestellt. Unterschiede zwischen diesen und unseren Präparaten aus Dibenzal-aceton haben sich bei dem Vergleich nicht ergeben. Die von Feist beschriebene Schmelzpunkts-Anomalie (Sintern bei 128°, Schmelzen bei 139°) beruht nach unseren mikroskopischen Beobachtungen auf Verunreinigungen, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser zum Verschwinden bringen lassen, so daß der Schmelzpunkt scharf wird.

445. Ad. Grün und F. Kade:
Zur Kenntnis der Diglycerid-phosphorsäuren.

(Eingegangen am 13. November 1912.)

Für Versuche zur Synthese von Phosphatiden benötigten wir größere Mengen von Phosphorsäureestern der Diglyceride. Wir suchten die primären Ester der Ortho-phosphorsäure nach der Methode von Hundeshagen³⁾ aus Distearinen (α, α' - und α, β -Verbindung) und Phosphorpentoxyd darzustellen, sowie nach der Modifizierung dieses Verfahrens von Ulzer und Batik⁴⁾ durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Phosphorpentoxyd und Wasser auf die Diglyceride im Sinne der Gleichung:



Wir erhielten anfänglich sehr wechselnde Resultate, meistens Substanzen von niedrigerem Phosphorgehalt als dem für die primären Ester berechneten. Nach vielen Versuchen gelang es uns erst durch genaueste Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen und sehr schnelles Aufarbeiten der Produkte die primären Ortho-phosphorsäureester nahezu quantitativ darzustellen; wir konstatierten, daß die Methode an sich vollkommen zuverlässig ist und primär immer die gesuchten Verbindungen entstehen, diese jedoch eminent labil sind und sehr schnell eine Reihe von intramolekularen Reaktionen erfolgt, deren Produkte wir bei unseren ersten Versuchen in Händen gehabt hatten. Wurden die Präparate vom primären Ester nach kurzem Stehen umkrystallisiert oder auch nur sofort nach der Darstellung mit heißen Lösungsmitteln behandelt, so schlug sich freie Phosphorsäure

¹⁾ Soc. 47, 278, 292.

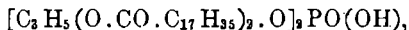
²⁾ a. a. O.

³⁾ J. pr. [2] 28, 219 [1883].

⁴⁾ D. R.-P. 193189, Kl. 120; C. 1908, I, 997.

an den Gefäßwänden nieder und aus den Lösungen krystallisierten neben Distearin die phosphorsäure-ärmeren Substanzen.

Bei fast allen Analysen solcher Produkte wurden Werte gefunden, die für die gleichaltrigen Präparate sehr gut übereinstimmten und bestimmte stöchiometrische Verhältnisse zwischen Phosphor und Kohlenstoff ergaben; es entstanden also einheitliche Verbindungen, und die Umwandlungen gingen bei den Präparaten gleichmäßig vor sich und erfolgten gleichsam sprunghaft. Der Phosphorpentoxyd-Gehalt betrug je nach dem Alter der primären Reaktionsprodukte im Zeitpunkt des Umkrystallisierens statt der ursprünglichen 10% rund 5½, 3½ und schließlich 2%. Die Substanz mit 5½% Phosphorpentoxyd identifizierten wir als den sekundären Distearin-phosphorsäureester,



die 3½% Phosphorpentoxyd enthaltende Verbindung als den tertiären Ester $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35})_2 \cdot \text{O}]_3\text{PO}$.

Bezüglich der Konstitution des stabilen Endproduktes der Umwandlung mit 2% Phosphorpentoxyd (welcher Gehalt einem Verhältnis von 5 Distearyl-Radikalen zu einem Atom Phosphor entspricht) hatten wir eine falsche Voraussetzung, bis Hr. Prof. Willstätter — gelegentlich einer Diskussion in der Züricher Chemischen Gesellschaft — die Ansicht aussprach, daß in dieser Verbindung der quintäre Distearylester des hypothetischen Phosphorsäurehydrats, $\text{P}(\text{OH})_5$, vorliegen könnte¹⁾. Wir zweifeln nicht daran, daß die eingehendere Untersuchung der Verbindung, der wir uns bis jetzt noch nicht zuwenden konnten, die Richtigkeit dieser Auffassung bestätigen wird, für welche sowohl die Eigenschaften der Substanz wie insbesondere ihre genetischen Beziehungen sprechen.

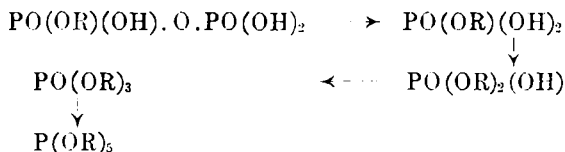
Die Resultate unserer Untersuchungen sind kurz zusammengefaßt die folgenden:

Wirkt Phosphorpentoxyd auf Distearin ein, so tritt bei Temperaturen über 100° oder beim Arbeiten in absolut trockner Atmosphäre auch schon unter 100° Verkohlung ein. Ist die Atmosphäre genügend wasserhaltig oder wird, besser, zum Gemisch von Distearin und Phosphorpentoxyd direkt die nötige Menge Wasser gegeben, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen und den übrigen von uns eingehaltenen Reaktionsbedingungen der Ester der Pyrophosphorsäure oder der primäre Orthophosphorsäureester. Der Pyrophosphorsäureester spaltet sich bald in Phosphorsäure und den primären Orthosäureester, und dieser geht über den sekundären und den

¹⁾ Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure sind bekannt, P. Lemoult, C. 1904, II, 763; 1906, I, 333.

tertiären Ester in das stabile Endprodukt über, das aller Wahrscheinlichkeit nach das Penta-distearyl-phosphat ist. Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist, besonders bei den ersten Reaktionen, sehr groß. Neben diesen Estern fanden wir als Reaktionsprodukte auch freie Phosphorsäure und Distearin.

Wahrscheinlich bilden sich bei den einzelnen Phasen der Umwandlung noch andere Zwischenprodukte, als die von uns aufgefundenen Ester, vielleicht Derivate der Metaphosphorsäure. Darüber kann mangels genauerer Beobachtungen nichts ausgesagt werden. Die Umwandlungsreaktionen versinnbildlicht folgendes Schema, das wohl keines Kommentars bedarf:



Experimentelles.

Allgemeine Angaben: Das Ausgangsprodukt für die meisten Versuche, α,β -Distearin, wurde nach der Methode von Guth¹⁾ durch Erhitzen von α,β -Glycerin-dibromhydrin mit einem geringen Überschuß von scharf getrocknetem Kaliumstearat dargestellt, durch fraktionierte Extraktion im Soxhletschen Apparat isoliert und durch wiederholtes Umfällen aus ätherischer Lösung mit Ligroin und Umkrystallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt von 75–76° gereinigt.

0.1440 g Sbst.: 0.3940 g CO₂, 0.1609 g H₂O. — 0.7224 g Sbst.: 0.12852 g KOH.

C₃H₇₆O₅. Ber. C 74.93, H 12.27, Vers.-Zahl 177.90.

Gef. » 74.80, » 12.40, » 179.82.

Wurde das Distearin mit der äquivalenten Menge Phosphorperoxyd auf 110° erhitzt, so trat — wie schon Lüdecke²⁾ beobachtete — Verkohlung ein. Wie wir später fanden, erhält man die normalen Reaktionsprodukte ohne Zersetzung, wenn die Temperatur 100° nicht übersteigt, oder wenn der Körper aus der Atmosphäre soviel Wasser anzieht, daß sich Metaphosphorsäure bilden kann.

Vorerst versuchten wir aber die Einwirkung von Phosphorperoxyd und Wasser auf Distearin entsprechend der Vorschrift von Ulzer und Batik (loc. cit.), die bessere Ausbeuten ergeben soll. Doch liegen keine Angaben über die Isolierung und event. nötige Reinigung vor. Die angegebenen Daten, Säure- und Verseifungszahl des Reaktionsgemisches, sagen nichts über die Ausbeute und den Reinheitsgrad aus, da die Säurezahl und die Ver-

¹⁾ Z. B. 44, 1, 98.

²⁾ Inaugural-Dissertation, München 1904.

seifungszahl eines Gemisches von Distearin und Phosphorsäure dieselben sind wie die betreffenden Zahlen für Distearin-phosphorsäureester. Zudem liegen die Werte für Säure- und Verseifungszahl von möglichen Nebenprodukten sehr nahe.

Es wurde nicht genau nach der Vorschrift verfahren; wir gaben das Wasser, um die sehr geringe Menge leichter dosieren zu können, in ätherischer Lösung zu; die nötige Menge wurde unter der Annahme berechnet, daß Äther etwa 2% Wasser aufnimmt. Wir begnügten uns auch nicht damit, das Rohprodukt zu analysieren, sondern versuchten, nach dem Umkrystallisieren und Fraktionieren durch genaue Phosphorsäure-Bestimmung, sowie durch Elementaranalyse die effektive Ausbeute an Ester und den Reinheitsgrad der erhaltenen Körper festzustellen.

Zur Phosphorsäure-Bestimmung verfahren wir nicht nach dem gebräuchlichen Verfahren, da sich dies bei der Durchführung sowohl als zu umständlich, als auch zu unsicher erwies. Die Substanz reagiert nämlich beim Zerstören mit rauchender Salpetersäure öfters unter heftiger Explosion, vielleicht infolge der Bildung von Nitraten des Glycerins. Die eingewogene Menge wurde mit einem Gemisch von Soda und Pottasche überschichtet und zuerst langsam, dann stärker erhitzt, die so entstandene Schmelze in kaltem, salpetersäure-haltigem Wasser gelöst und die Phosphorsäure in dieser Lösung nach Woy als $[P_2O_5, 24MoO_3]$ gefällt.

Primärer α, β -Distearin-ester der Pyrophosphorsäure,
 $C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2.O.P_2O_6H_3$.

Die Modifizierung der Hundeshagenschen Synthese von Orthophosphorsäureestern ließ sich auch zur Darstellung des Pyrophosphorsäure-esters anwenden.

10 g Distearin wurden auf dem Wasserbade geschmolzen und in diese Schmelze ein kleiner Überschuß der berechneten Menge Phosphorpentoxyd eingetragen. Nach kurzer Einwirkungsdauer, während welcher die Mischung vom Wasserbade weggenommen worden war, wurde die zur Bildung des Pyroesters nötige, dem Überschuß an Phosphorpentoxyd entsprechende Menge Wasser zugegeben. Es wurde so eine klare Schmelze erhalten, in der sich braune Teilchen von aus dem überschüssigen Phosphorpentoxyd gebildeter Phosphorsäure befanden. Beim Auflösen in Alkohol, Äther oder Ligroin, was unter Erwärmen geschehen mußte, trat Zersetzung ein; das auskrystallisierende Produkt enthielt wenig Phosphor, während die Mutterlauge stark phosphorsäurehaltig war. Hingegen ließ sich die Verbindung aus Schwefelkohlenstoff leicht umkrystallisieren und von Phosphorsäure frei erhalten.

0.1158 g Sbst.: 0.5277 g P_2O_5 , 24 MoO_3 .

$C_{39}H_{78}O_{11}P_2$. Ber. P_2O_5 18.11. Gef. P_2O_5 17.97.

Die Verbindung ist eine weiße, krystallinische Substanz von fettiger Konsistenz. Es gelingt nur sehr schwer, sie vollständig rein und

trocken zu erhalten, da bis zur völligen Austreibung des Lösungsmittels inzwischen Zersetzung unter Abspaltung von Phosphorsäure erfolgt. Eine bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Probe schmolz unscharf bei 65°. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff leicht, in Äther dagegen, besonders in kaltem, nur sehr schwer löslich, die Lösung reagiert stark sauer.

Die Darstellung wurde nun in der Weise variiert, daß bei sonst gleichem Verfahren eine noch größere (1½-fache) Menge von Phosphorpentoxyd in die Schmelze eingetragen wurde. Dementsprechend mußte nun auch eine größere Menge Wasser beigegeben werden. Es resultierte jedoch ein Produkt von gleicher Zusammensetzung.

0.1312 g Sbst.: 0.2864 g CO₂, 0.1184 g H₂O. — 0.0924 g Sbst.: 0.4212 g P₂O₅, 24 MoO₃.

C₃₃H₇₈O₁₁P₂. Ber. C 59.69, H 9.95, P₂O₅ 18.11.

Gef. » 59.95, » 10.10, » 17.98.

Es wurde schließlich untersucht, ob sich der Pyroester auch bei Anwendung einer geringeren Phosphorsäuremenge bildet.

Auf 10 g Distearin wurde die zur Bildung des Orthophosphorsäureesters nötige Menge Phosphorpentoxyd ohne weitere Wasserbeigabe bei Wasserbadwärme ca. ½ Stunde lang einwirken gelassen. Dabei konnte der Körper allerdings aus der Atmosphäre etwas Wasser aufnehmen.

Die Substanz wurde in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, vom Ungelösten filtriert und der Schwefelkohlenstoff vertrieben. Der Rückstand enthielt ungefähr soviel Phosphorpentoxyd, als der angewendeten Menge entsprach.

0.1544 g Sbst.: 0.3364 g P₂O₅, 24 MoO₃.

Gef. P₂O₅ 8.59.

Als aber das Reaktionsprodukt mit Äther ausgiebig gewaschen wurde (die Operation mußte sehr rasch neben der eben angegebenen Bestimmung ausgeführt werden), ging ein großer Teil der Fraktion, der sich als Distearin erwies, in Lösung. Der Rückstand wurde sofort analysiert.

0.0924 g Sbst.: 0.4212 g P₂O₅, 24 MoO₃.

Ber. P₂O₅ 18.11. Gef. P₂O₅ 17.99.

Es hatte sich also auch bei dieser Operation der Pyrophosphorsäure-ester gebildet, während ein entsprechender Teil des angewandten Distearins unverändert blieb.

Primärer Distearin-orthophosphorsäureester,

(C₃H₅.O.CO.C₁₇H₃₅).O.PO(OH)₂.

Als Zersetzungsprodukte verschiedener Präparate von Pyroester wurden des öfteren Körper isoliert, die einen Phosphorpentoxyd-Gehalt von ungefähr 10% aufwiesen.

I. 0.1191 g Sbst.: 0.3110 g P₂O₅, 24 MoO₃ = 10.30% P₂O₅. — II. 0.1546 g Sbst.: 0.3786 g P₂O₅, 24 MoO₃ = 9.66% P₂O₅. — III. 0.4808 g Sbst.:

0.1970 g P_2O_5 , 24 MoO_3 = 9.82% P_2O_5 . — Für primären Orthophosphorsäure-ester ber. 10.08%.

Die Präparate stimmten mit denen von direkt dargestelltem Orthophosphorsäure-ester, die wir nach folgendem Verfahren erhielten, überein.

In die eben noch flüssige Schmelze von 10 g Distearin wurde etwas weniger als die berechnete Menge, nämlich 1.05 g Phosphorpentoxyd eingetragen und nach inniger Vermischung 0.14 g Wasser in ätherischer Lösung vorsichtig tropfenweise zugegeben. Die erstarrende Masse kneteten wir bis zum völligen Hartwerden durch und erwärmten sie dann im Luftbad eine Stunde lang auf 80°.

Hierauf wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, von geringen Mengen Phosphorsäure abfiltriert und das Filtrat über Öl scharf evakuiert. Die Lösung trübte sich bald und erstarrte binnen kurzem zu einem Krystallbrei, der keinen Schwefelkohlenstoff mehr abgab. An der Luft schmolz die feste Masse aber wieder zu einer klaren Flüssigkeit. (Es muß sich hier wohl ein Additionsprodukt des Schwefelkohlenstoffs an den Ester bilden, die interessante Erscheinung konnte jedoch nicht weiter untersucht werden.)

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde nach kurzem Stehen wieder evakuiert, wobei die erwähnte Erscheinung nicht mehr auftrat; der Schwefelkohlenstoff verdampfte und es hinterblieben Krystalle, die durch Waschen mit Äther von beigemengtem Distearin befreit wurden.

0.1031 g Sbst.: 0.2507 g CO_2 (nasse Verbrennung). — 0.0738 g Sbst.: 0.2017 g P_2O_5 , 24 MoO_3 .

$C_{39}H_{77}PO_5$. Ber. C 66.47, P_2O_5 10.08.

Gef. » 66.39, » 10.52.

Die Verbindung erscheint in Form weißer, mattglänzender, verfilzter Kryställchen, die nach völligem Trocknen (wobei aber schon partielle Zersetzung eingetreten sein dürfte) unscharf bei 71° schmelzen. Nach den Literaturangaben schmilzt »Distearyl-glycerin-phosphorsäure« bei 58.5°, also fast gleich wie die Stammsubstanz, nach Berthelot dargestelltes α, α' -Distearin (Schmp. 58°). Vielleicht liegt bei den Phosphorsäureestern wie bei Distearin selbst die Erscheinung des doppelten Schmelzpunkts vor. Die Lösung des Esters reagiert, frisch dargestellt, nur schwach sauer, gibt aber keine Phosphorsäurereaktion.

Sekundärer α, β -Distearin-orthophosphorsäure-ester,
 $[C_2H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2.O]_2PO(OH)$.

Wurden der Pyrophosphorsäure- oder der primäre Orthophosphorsäureester nur kurze Zeit stehen gelassen und dann umkrystallisiert, so erhielten wir Substanzen, deren Phosphorpentoxyd-Gehalt durchschnittlich 5.5% betrug.

Es wurden folgende Werte für den Phosphorpentoxyd-Gehalt der Umwandlungsprodukte aus sechs verschiedenen Präparaten von primärem Orthophosphorsäureester erhalten:

0.1349 g Sbst.: 0.2085 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 = 6.12% P_2O_5 . — 0.1245 g Sbst.: 0.1734 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 = 5.49% P_2O_5 . — 0.2234 g Sbst.: 0.2836 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 = 5.00% P_2O_5 . — 0.2972 g Sbst.: 0.4000 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 = 5.31% P_2O_5 . — 0.0625 g Sbst.: 0.0935 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 = 5.90% P_2O_5 . — 0.0882 g Sbst.: 0.1097 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 = 4.90% P_2O_5 .

Der Mittelwert entspricht einem Phosphorpentoxyd-Gehalt von 5.47%.

Der Phosphorpentoxyd-Gehalt des sekundären Orthophosphorsäure-esters berechnet sich zu 5.42%.

Wir versuchten nun, den sekundären Ester direkt aus Distearin darzustellen, wobei wir wie bei der Darstellung des primären Esters verfahren, aber selbstverständlich eine entsprechend berechnete, geringere Menge von Phosphorpentoxyd anwendeten. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls in gleicher Weise wie oben beschrieben und ergab ein Produkt, das mit den Umwandlungsprodukten von 5.5% Phosphorpentoxyd-Gehalt übereinstimmte.

0.1133 g Sbst.: 0.2989 g CO_2 , 0.1206 g H_2O . — 0.0883 g Sbst.: 0.1255 g P_2O_5 , 24 Mo O_3 .

$C_{78}H_{151}PO_{12}$. Ber. C 71.45, H 11.52, P_2O_5 5.47.

Gef. » 71.83, » 11.83, » 5.60.

Die Verbindung bildet weiße, weiche Kryställchen, getrocknet ein manchmal schwach gelbstichiges Pulver. Sie schmilzt unsharp bei 67°. (Die Schmelzpunktsbestimmungen sind nicht zuverlässig, da die Substanzen zu lange lagern müssen, um zu trocknen und sich in zwischen partiell zersetzen.) Die Lösung reagiert schwach sauer. Da die Eigenschaften des Esters von denen seiner Ausgangs- und Umwandlungsprodukte kaum verschieden sind, führten wir ihn, um nachzuweisen, daß eine einheitliche Verbindung vorliegt, in ein Salz über. Die Substanz wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Silberacetat in kalter, alkoholischer Lösung längere Zeit verrieben, bis die Masse völlig homogen war, der unlösliche Rückstand bei Lichtabschluß abgesaugt und mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen. Wir erhielten einen hellgelben, später dunkler werdenden Körper von wachsartiger Konsistenz, der sich in Schwefelkohlenstoff unter Aufquellen leicht, in Alkohol und Äther nur sehr schwer löst.

0.1276 g Sbst.: 0.0097 g Ag.

$C_{78}H_{150}PO_{12}Ag$. Ber. Ag 7.62. Gef. Ag 7.60.

Wir erhielten den sekundären Ester bzw. ein Salz desselben auch beim Versuch, den primären Ester durch Salzbildung in ein

stabiles Derivat überzuführen. Ein aus 5 g Distearin frisch bereitetes Präparat lösten wir in Schwefelkohlenstoff, fügten absoluten Alkohol zu, bis die Masse geleeartig erstarrte und neutralisierten mit 53 ccm $\frac{n}{2}$ -alkoholischer Kalilauge. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol, dann mit Äther erschöpfend ausgewaschen. Hierauf extrahierten wir mit Benzol, das fast alles löste und konzentrierten das Filtrat im Vakuum. (Es scheint sich dabei ein Benzoladditionsprodukt zu bilden, analog der Addition von Schwefelkohlenstoff an die freie Estersäure.) Es krystallisierten weiße Blättchen aus, die, nach dem Umschmelzen analysiert, 4.72% Phosphorpenoxyd, nach gründlichem Waschen mit Äther 4.91% Phosphorpenoxyd enthielten. Für das Kaliumsalz des sekundären Esters berechnet sich ein Phosphorpenoxyd-Gehalt von 5.1%, mit dem der gefundene Wert übereinstimmt.

Tertiärer α, β -Distearin-orthophosphorsäure-ester,
 $[C_{17}H_{35}(O.CO.C_{17}H_{35})_2.O]_3PO$.

Es lag sehr nahe, anzunehmen, daß als nächstes Zersetzungsprodukt der tertiäre Distearin-phosphorsäureester auftreten würde.

Der Phosphorpenoxyd-Gehalt dieses Körpers beträgt 3.70%, und in der Tat stimmten die bei den Analysen der Umwandlungsprodukte gefundenen Zahlen mit diesem Wert vorzüglich überein, z. B.:

0.1893 g Subst.: 0.1735 g $P_2O_5, 24MoO_3 = 3.60\% P_2O_5$. — 0.0663 g Subst.: 0.0597 g $P_2O_5, 24MoO_3 = 3.55\% P_2O_5$. — 0.0886 g Subst.: 0.0802 g $P_2O_5, 24MoO_3 = 3.57\% P_2O_5$. — 0.1476 g Subst.: 0.1408 g $P_2O_5, 24MoO_3 = 3.76\% P_2O_5$.

$C_{117}H_{225}PO_{17}$. Ber. C 73.27, H 11.74, P_2O_5 3.70.

Gef. » 73.22, » 11.66, » 3.62 (Mittel).

Diese Verbindung, die im Aussehen völlig den anderen Estern gleicht, zeigt ebenfalls in ihren Eigenschaften Ähnlichkeit mit ihnen. Die Lösung der frisch dargestellten Substanz reagiert aber völlig neutral, die Reaktion wird bloß bei älteren Präparaten infolge von Zersetzung sauer.

Quintärer α, β -Distearin-orthophosphorsäure-ester,
 $P[O.C_{17}H_{35}(O.CO.C_{17}H_{35})_2]_5$.

Wurde irgend einer der oben beschriebenen Ester, auf welche Weise er auch dargestellt sein mochte, einige Tage stehen gelassen und hierauf umkrystallisiert, oder wurde er in heißem Alkohol usw. aufgelöst, so konnte regelmäßig eine Zersetzung zu Distearin, Phosphorsäure und einem phosphorsäurehaltigen Körper, der noch be-

deutend weniger Phosphorpentoxyd enthielt als der tertiäre Ester, konstatiert werden.

So wurden bei der Analyse von 8 verschiedenen Präparaten solcher von Distearin und Phosphorsäure befreiter Umwandlungsprodukte die folgenden Werte gefunden:

1. 0.1715 g Sbst.: 0.0905 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.08% P_2O_5 . — 2. 0.1110 g Sbst.: 0.0546 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 1.96% P_2O_5 . — 3. 0.0583 g Sbst.: 0.0305 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.06% P_2O_5 . — 4. 0.1619 g Sbst.: 0.0970 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.26% P_2O_5 . — 5. 0.1714 g Sbst.: 0.0877 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.01% P_2O_5 . — 6. 0.2560 g Sbst.: 0.1326 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.09% P_2O_5 . — 7. 0.4488 g Sbst.: 0.2362 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.07% P_2O_5 . — 8. 0.4699 g Sbst.: 0.2393 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 2.01% P_2O_5 .

$C_{195}H_{375}O_{25}P$ (Mol.-Gew. 3149.7). Ber. P_2O_5 2.25.

Die Verbindung bildet rein weiße, spröde Krystalle, die bei 70° schmelzen. Sie ist in allen Fettlösungsmitteln löslich und reagiert vollständig neutral.

Esterifizierung von α, α' -Distearin mit Phosphorsäure.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche wurden mit α, α' -Distearin wiederholt, wobei ganz analoge Resultate erhalten wurden. Der einzige Unterschied der α, α' -Distearin-phosphorsäureester gegenüber den α, β -Phosphorsäureestern ist ihre größere Beständigkeit, jedoch genügt auch bei diesen Körpern schon Erhitzen in kochendem Alkohol oder mehr oder weniger langes Lagern, um die Umwandlungsprodukte zu bilden. Es wurde auf die Reindarstellung der freien Estersäure von vornherein verzichtet und untersucht, ob vielleicht bei dieser Verbindungsreihe die Umwandlung in den sekundären und weiterhin in den tertiären Ester durch Salzbildung vermieden werden kann, ob also eine Fixierung des primären Esters als neutrales Kaliumsalz möglich ist. Wir erhielten aber ein negatives Resultat.

10 g α, α' -Distearin, 4.14 g Phosphorsäureanhydrid und 8 ccn feuchter Äther wurden vermengt und nach Abdunsten des Äthers 2 Stunden auf die Schmelztemperatur erwärmt. Der Schmelzfluß erstarrte zu einer harten Masse, die pulverisiert, in warmem, absolutem Alkohol gelöst und allmählich mit ca. 10 g Kaliumcarbonat versetzt wurde, bis die Lösung alkalisch reagierte. Hierauf wurde filtriert. Das Filtrat gab schon während des Erkaltes Krystalle; nach halbstündigem Stehen wurden diese abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol gewaschen, der Distearin aufnahm, hierauf mit Äther, in dem sich nur Spuren lösten. Die Krystalle gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure und Molybdänreagens keine Phosphorsäurereaktion. Auf Platinblech verbrannt, hinterließen sie aber einen klaren, glasigen

Rückstand von Kaliumphosphat; er löste sich trüb in Wasser, reagierte stark alkalisch und zeigte, mit Molybdänreagens und Salpetersäure versetzt, starke Phosphorsäure-Reaktion. Die freie Säure schmilzt bei 64°.

0.1245 g Sbst.: 0.1734 g P_2O_5 , 24 MoO₃ = 5.4% P_2O_5 .

Demnach war das Kaliumsalz des sekundären Esters (ber. 5.1% P_2O_5) entstanden.

Eine spätere Analyse ergab nur mehr einen Gehalt von 3.4% an gebundenem Phosphorpenoxyd, es war also wie beim α, β -Isomeren Spaltung in Phosphorsäure und tertiären Ester eingetreten. Das ursprüngliche Reaktionsprodukt mit 5.4% Phosphorpenoxyd wurde mit siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert, um event. in der Substanz enthaltenen primären Ester zu isolieren. Dabei trat aber wieder Zersetzung ein, ein Teil der Substanz blieb ungelöst, dieser enthielt keine Phosphorsäure, reagierte aber stark alkalisch. Die Lösung schied eine vollständig neutral reagierende Substanz in Form weißer, mikroskopischer Kryställchen ab.

0.1110 g Sbst.: 0.0546 g P_2O_5 , 24 MoO₃.

$C_{195}H_{375}O_{25}P$. Ber. P_2O_5 2.25. Gef. P_2O_5 1.96.

Ohne Zweifel lag das Penta- α, α -distearylphosphat vor, und es bestätigt dieser Verlauf der Umwandlungen die bei den Derivaten des α, β -Distearins gemachten Beobachtungen.

Vorliegende Untersuchung wurde im Winter 1909/10 im Chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

446. Ad. Grün und F. Kade: Zur Synthese der Lecithine.

(Eingegangen am 13. November 1912.)

Die Lecithine werden bekanntlich auf Grund der Arbeiten von Diakonow, Strecker, Ulpiani, Hundeshagen und anderer, die durch Willstätter und Lüdecke zu einem endgültigen Abschluß gebracht wurden¹⁾, als Cholinester der α, β -Diglycerid-phosphorsäuren aufgefaßt²⁾.

Den zahlreichen Untersuchungen zur Erforschung der Konstitution durch Abbau stehen nur wenig Versuche zur Synthese dieser Ver-

¹⁾ B. 37, 3753 [1904].

²⁾ Die vollständigen Literaturangaben sind in der Dissertation von F. Kade »Zur Synthese des Lecithins«, Zürich 1911, enthalten.