

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 MoO<sub>3</sub> = 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  $\alpha, \beta$ -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 MoO<sub>3</sub>.

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

Ohne Zweifel lag das Penta- $\alpha, \alpha$ -distearylphosphat vor, und es bestätigt dieser Verlauf der Umwandlungen die bei den Derivaten des  $\alpha, \beta$ -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.)

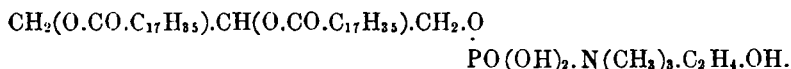
Die Lecithine werden bekanntlich auf Grund der Arbeiten von Diakonow, Strecker, Ulpiani, Hundeshagen und anderer, die durch Willstätter und Lüdecke zu einem endgültigen Abschluß gebracht wurden<sup>1)</sup>, als Cholinester der  $\alpha, \beta$ -Diglycerid-phosphorsäuren aufgefaßt<sup>2)</sup>.

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

<sup>1)</sup> B. 37, 3753 [1904].

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

bindungen gegenüber. Die gründlichste Arbeit in dieser Richtung ist die von Hundeshagen<sup>1)</sup>, der durch Einwirkung von Cholin-carbonat auf Distearin-phosphorsäure zum Cholinsalz dieser Verbindung (also zum Isomeren eines Lecithins) gelangte, dem er folgende Formel zuschrieb:



Hundeshagen stellte das Distearin nach Berthelot direkt aus Glycerin und Stearinsäure dar, eine Methode, die ausschließlich oder wenigstens vorwiegend  $\alpha, \alpha'$ -Distearin ergibt<sup>2)</sup>, und hatte daher entweder das Derivat dieser Verbindung oder ein Gemenge desselben mit dem Derivat des  $\alpha, \beta$ -Distearins in Händen.

Die von ihm noch projektierte Veresterung des Cholins mit der Distearin-phosphorsäure hat er nicht mehr realisiert, so daß seine ausgezeichnete Arbeit, die ihn so nahe an das Ziel brachte, doch nicht zur Synthese eines Lecithins führte. Auch der Versuch Gilsons<sup>3)</sup>, Lecithin durch Einwirkung von Äthylenoxyd und Trimethylamin auf Distearin-phosphorsäure darzustellen, ergab kein positives Resultat.

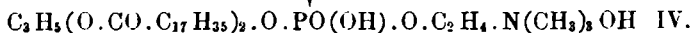
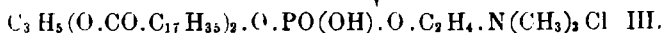
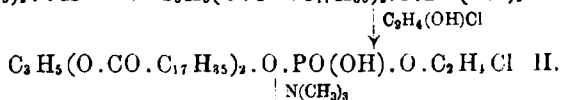
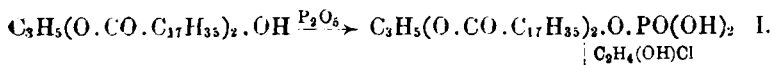
Die direkte Veresterung einer Diglycerid-phosphorsäure mit Cholin ist nicht möglich, da von den beiden Hydroxylgruppen des Cholins die basische Gruppe natürlich viel schneller reagiert als die alkoholische.

Wir beabsichtigten nun, statt die Diglycerid-phosphorsäure mit Cholin in Reaktion zu bringen, die Komponenten der letzteren Verbindung nach einander einwirken zu lassen. In der praktischen Ausführung versuchten wir zuerst den Äthylenglykol-Chlorhydrinester (II) der Distearin-phosphorsäure (I) darzustellen (was durch Veresterung mit Chlorhydrin oder mit Glykol und nachfolgenden Ersatz einer Hydroxylgruppe durch Chlor geschehen konnte), in das Molekül des gemischten Esters Trimethylamin einzuführen und schließlich in dem so gebildeten salzsauren Salz des Lecithins (III) das Halogen durch Hydroxyl zu ersetzen<sup>4)</sup>:

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 28, 219 [1883].    <sup>2)</sup> Grün, B. 38, 2286 [1905].

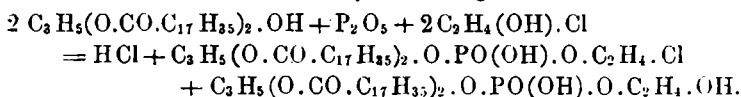
<sup>3)</sup> Ph. Ch. 12, 585 [1888].

<sup>4)</sup> Nachdem unsere Untersuchung bereits abgeschlossen war (unser diesbezügliches D. R.-P. 240075, Kl. 12o, datiert vom 20. 8. 1910), veröffentlichte Langheld seine elegante Methode zur Darstellung »den Lecithinen verwandter Körper« (B. 44, 2076 [1911]), nach der er Phosphorsäure-cholinester auf dem Wege über die Glykol-chlorhydrinester synthetisierte. Ester von Glyceriden hat Hr. Langheld bis jetzt nicht synthetisiert.



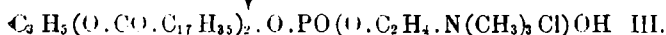
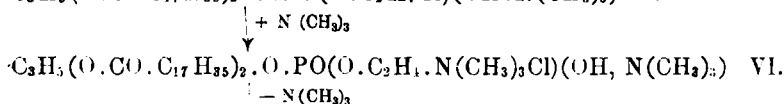
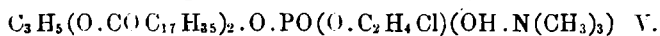
Unsere Versuche, die Distearin-phosphorsäure durch Verestern mit Glykol oder Glykol-chlorhydrin in den gemischten sekundären Ester (II) überzuführen, ergaben keine günstigen Resultate, bessere Erfolge wurden bei Anwendung von Pyrophosphorsäureester erzielt.

Die Reaktionen wurden nicht weiter verfolgt, da es gelang, das gesuchte Zwischenprodukt auf noch einfachere Weise zu erhalten. Wir fanden nämlich, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Phosphor-pentoxyd und Äthylenglykol oder Glykol-chlorhydrin die betreffenden gemischten Ester neben bloß geringen Mengen anderer Produkte entstehen. Bei Anwendung von Äthylenglykol erhält man fast quantitativ den Distearin-glykol-ortho-phosphorsäureester; Äthylen-glykol-chlorhydrin reagiert nach zwei Richtungen, indem sowohl unter Abspaltung von Chlorwasserstoff der Glykolester als auch unter Wasser-Austritt der Chlorhydrinester gebildet wird:



Dieser Verlauf der Reaktion ist nicht weiter störend, weil man die beiden Reaktionsprodukte nicht trennen muß. Läßt man auf ihr Gemenge Thionylchlorid oder Oxalylchlorid einwirken, so wird der Glykolester unter Ersatz der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Chlor in Glykolchlorhydrin-ester verwandelt, der mit dem bereits vorgebildeten Ester identisch ist, so daß ein einheitliches Produkt resultiert.

Diese Verbindung gibt mit Trimethylamin das Trimethylammoniumsalz des Distearin-glykolchlorhydrin-ortho-phosphorsäureesters (V). Durch energischere Einwirkung von Trimethylamin im Überschuß wird eine Einlagerung desselben, wahrscheinlich im Sinne des folgenden Reaktionsschemas, bewirkt:



Wir setzen voraus, daß die Isomerisierung des Trimethylammoniumsalzes zum salzsauren Lecithin keine einfache Umlagerungsreaktion ist, sondern über das Zwischenprodukt VI (Trimethylammoniumsalz des salzsauren Lecithins) geht, obwohl wir das letztere nicht isolierten.

Wir erhielten aber unter bestimmten Bedingungen ein Reaktionsprodukt, dessen Phosphor- und Stickstoffgehalt im Verhältnis von 2 : 3 steht und das auch nach seinen Eigenschaften als ein Gemenge der Verbindungen III, V und VI anzusehen ist. Vielleicht ist der durch Einlagerung von Trimethylamin entstehende sekundäre Phosphorsäureester eine so schwache Säure, daß ihr Trimethylammoniumsalz nur im Reaktionsgemisch, also bei Gegenwart eines Überschusses an freier Base, beständig ist und daher bei der Isolierung Trimethylamin abspaltet.

Jedenfalls ist die Bildung der stickstoffreicheren Substanz schon an sich ein Beweis, daß tatsächlich eine Einlagerung von Trimethylamin in das Molekül des gemischten Esters erfolgt. Wir konnten auch nachweisen, daß das Endprodukt der Reaktion Trimethylamin fest gebunden, hingegen das Chloratom in ionogener Bindung enthielt, somit salzsaures Lecithin vorliegen mußte. Leider reichte die sehr geringe Substanzmenge nicht aus, um die freie Base mit genügender Sicherheit als Lecithin zu charakterisieren. Wenn somit auch noch nicht der strikte Nachweis erbracht wurde, daß wir ein reines Lecithin in Händen hatten, so glauben wir doch vorläufig gezeigt zu haben, daß auf dem eingeschlagenen Wege die Synthese der Lecithine durchführbar ist.

#### Experimentelles.

Wir versuchten zuerst Distearin-phosphorsäure mit Äthylenchlorhydrin in konzentrierter benzolischer Lösung bei Gegenwart wasserbindender Mittel, wie Zinkchlorid und entwässertes Kupfersulfat, zu esterifizieren.

Das Gemisch reagierte zwar unter Wasser-Abspaltung und Chlorwasserstoff-Entwicklung, wir erhielten aber neben Distearin nur Produkte von weit geringeren Phosphor- und Chlorgehalten als den für Distearin-chlorhydrin-phosphorsäure berechneten. Wiederholt isolierten wir auch Substanzen, die rund 3.5 %  $P_2O_5$  enthielten, in denen also ohne Zweifel tertiärer Distearin-phosphorsäureester vorlag. Einmal wurde auch ein Körper mit 2.26 %  $P_2O_5$  (für Penta-Distearylphosphat ber. 2.26 %) isoliert. Demnach waren durch das stundenlange Erwärmen in Lösung (obwohl wir die Temperatur nicht über 45° steigerten) die für Distearin-phosphorsäure charakteristischen Umwandlungen eingetreten (vergl. vorstehende Mitteilung). Wir konnten diese experimentelle Schwierigkeit umgehen, indem es uns gelang, den gesuchten sekundären Ester direkt aus Distearin darzustellen.

Äthylen-chlorhydrin-ester der  $\alpha, \beta$ -Distearin-phosphorsäure ( $\alpha, \beta$ -Distearin- $\beta$ -chloräthyl-orthophosphorsäureester),  
 $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17} \text{H}_{35}) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{17} \text{H}_{35}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot$



10 Tle.  $\alpha, \beta$ -Distearin wurden bei Wasserbadwärme geschmolzen, in diese Schmelze 1 Tl. Phosphorsäureanhydrid eingetragen und energisch verrührt. Zum erstarrenden Gemisch wurden unter ständigem Umrühren 1.3 Tle. Äthylenchlorhydrin in kleinen Portionen gefügt, weiter verrührt und dann bis zum vollständigen Erstarren der Masse geknetet. Beim vorsichtigen Anwärmen der Masse schmolz sie, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, zu einer klaren Flüssigkeit. Während der Reaktion entwickelte sich ruhig, aber kontinuierlich Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten wurde aus absolut trockenem Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, die Krystalle gewaschen und über Öl evakuiert.

0.0724 g Sbst.: 0.1652 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24 Mo  $\text{O}_3$ . — 0.0791 g Sbst.: 0.006 g Ag Cl.

$\text{C}_{41}\text{H}_{80}\text{PO}_8\text{Cl}$ .	Ber.	$\text{P}_2\text{O}_5$	9.26,	Cl	4.62.
$\text{C}_{41}\text{H}_{81}\text{PO}_9$ .	»	»	9.49,	»	—
	Gef.	»	9.00,	»	1.90.

Die Analyse bestätigte, daß, wie nach dem Verlauf der Reaktion erwartet, ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Glykolester und Glykol-chlorhydrinester entstanden war.

Es wurde nun versucht, das Gemenge, statt es in seine Bestandteile zu zerlegen, direkt in reinen Glykol-chlorhydrinester überzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in der eben nötigen Menge Thionylchlorid (ein anderes Mal in Oxalylchlorid) gelöst, hierauf kurze Zeit erwärmt, der Überschuß des Säurechlorids abgedunstet und der Rückstand bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat mit Äther gewaschen.

Zur vollständigen Reinigung wurde die Verbindung rasch aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen, wodurch sie in mattweißen Kryställchen, die bei  $60^\circ$  sintern und bei  $65$ — $66^\circ$  klar schmelzen, erhalten wurde. Die Lösung reagiert nur schwach sauer.

0.0724 g Sbst.: 0.1652 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 24 Mo  $\text{O}_3$ . — 0.1691 g Sbst.: 0.0289 g Ag Cl. — 0.1133 g Sbst.: 0.2676 g  $\text{CO}_2$ , 0.1074 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{41}\text{H}_{80}\text{PO}_8\text{Cl}$ .	Ber.	$\text{P}_2\text{O}_5$	9.26,	Cl	4.62,	C	64.12,	H	10.53.
	Gef.	»	9.00,	»	4.22,	»	64.41,	»	10.62.

Die Verbindung ist beständiger als der primäre Distearin-orthophosphorsäureester, zeigt aber immerhin noch die Tendenz zur Um-

wandlung in phosphorärmere Verbindungen, die der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Reaktionsfolge:

Primärer Ester  $\rightarrow$  sekundärer  $\rightarrow$  tertiärer  $\rightarrow$  quintärer Ester.

ganz analog ist. Ein Präparat, das, frisch bereitet, den richtigen Gehalt an gebundener Phosphorsäure und Chlor zeigte, wurde nach längerem Stehen in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Äther gefällt und umkrystallisiert. Die Substanz zeigte sich äußerlich kaum verändert, sie reagierte aber neutral.

0.1084 g Sbst.: 0.0621 g  $P_2O_5$ , 24 Mo  $O_3$ . — 0.2567 g Sbst.: 0.0163 g AgCl.

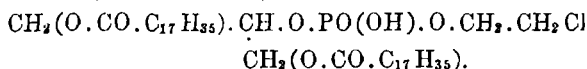
Gef.  $P_2O_5$  2.2, Cl 1.55.

Der niedrige Phosphorgehalt weist darauf hin, daß ein dem Pentadistearylphosphat analoges Derivat der fünfbasischen Phosphorsäure,  $P(OH)_5$ , entstanden war. Für ein Tetra-distearyl-glykolchlorhydrin-phosphat,  $[(C_{17}H_{35}O.CO)_2C_3H_5O]_4PO(O.C_2H_4Cl)$ , berechnen sich Phosphor- und Chlorgehalte, die mit den gefundenen Werten annähernd übereinstimmen:

$C_{158}H_{304}O_{21}PCl$ . Ber.  $P_2O_5$  2.72, Cl 1.36.

Wesentlich stabiler als der sekundäre Ester selbst sind seine Aminalsalze.

Äthylenchlorhydrin-ester der  $\alpha, \alpha'$ -Distearin-phosphorsäure,



Eine Schmelze von 10 Tln.  $\alpha, \alpha'$ -Distearin wurde in gleicher Weise wie bei der Darstellung des  $\alpha, \beta$ -Isomeren mit 1 Tl. Phosphorsäureanhydrid und 1.3 Tln. Glykolchlorhydrin ca. 1 Stunde lang reagieren gelassen.

Es wurde beobachtet, daß die Reaktion noch leichter als beim Verestern des  $\alpha, \beta$ -Diglycerids verläuft. Das in vorzüglicher Ausbeute entstandene Gemisch von Glykol- und Glykolchlorhydrin-ester der  $\alpha, \alpha'$ -Distearinphosphorsäure wurde mit Oxalylchlorid behandelt und die so erhaltene Substanz aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert.

Anscheinend war eine chlorreichere Substanz beigemischt, die durch Umkrystallisieren nicht vollständig entfernt werden konnte.

0.1599 g Sbst.: 0.3432 g  $P_2O_5$ , 24 Mo  $O_3$ . — 0.3400 g Sbst.: 0.0686 g AgCl.

$C_{41}H_{80}PO_5Cl$ . Ber.  $P_2O_5$  9.26, Cl 4.62.

Gef. » 8.47, » 4.99.

Die Verbindung gleicht in allen Eigenschaften dem Isomeren aus  $\alpha, \beta$ -Distearin.

Äthylenglykol-ester der  $\alpha, \beta$ -Distearin-phosphorsäure,  
 $C_2H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2.O.PO(OH).O.C_2H_4.OH.$

In eine Schmelze von 10 Tln.  $\alpha, \beta$ -Distearin wurden wie oben 1.1 Tle. Phosphorsäureanhydrid eingetragen und 1 Tl. Äthylenglykol zugegeben.

Der Körper bildete sich beinahe quantitativ, genau wie bei den analogen Esterifizierungen.

0.0389 g Sbst.: 0.0920 g  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$ . — 0.0907 g Sbst.: 0.2197 g  $CO_2$ , 0.0865 g  $H_2O$ .

$C_{41}H_{81}PO_9$ . Ber.  $P_2O_5$  9.49, C 65.70, H 10.92.

Gef. » 9.33, » 66.06, » 10.60.

Alle diese Körper, deren unscharfe Schmelzpunkte zwischen  $65^\circ$  und  $70^\circ$  liegen, haben typisch fettartige Konsistenz. Sie lösen sich leicht in Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in warmem Alkohol und Äther. Sie reagieren schwach sauer und geben mit Aminen Salze. Im Vergleich zu den primären Estern sind sie etwas stabiler, doch konnte auch bei ihnen unter dem Einflusse von Licht oder höheren Temperaturen Zersetzung beobachtet werden.

Trimethylammonium-Salz des Distearin-glykolchlorhydrin-phosphorsäureesters,

$C_2H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2.O.PO(O.C_2H_4Cl).O.NH(CH_3)_3.$

5 g frisch bereiteter Ester wurden mit 8 ccm 33-prozentiger absolut-alkoholischer Trimethylaminlösung und soviel Äther versetzt, bis alles gelöst war; die Lösung blieb bei Zimmertemperatur stehen, bis sie durch reichliche Ausscheidung von Krystallen eine rahmartige Konsistenz angenommen hatte. Nach dem Absaugen und Waschen mit viel Alkohol erhielten wir das Reaktionsprodukt vermengt mit Distearin. Das Distearin wurde durch Auswaschen mit Äther entfernt, die zurückbleibende Substanz aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und so rein erhalten in Form weißer, zäher Krystalle, die bei  $66^\circ$  sintern und bei  $69^\circ$  klar schmelzen. Die Verbindung ist beständiger als die freie Säure; sie enthält das Chloratom fest gebunden, das Trimethylamin ist durch Säuren abspaltbar<sup>1)</sup>.

0.1854 g Sbst.: 0.3978 g  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$ . — 0.1504 g Sbst.: 2.20 ccm N ( $18^\circ$ , 720 mm). — 0.1782 g Sbst.: 0.0322 g AgCl.

$C_{44}H_{89}O_8PNCl$ . Ber.  $P_2O_5$  8.57, N 1.69, Cl 4.29.

Gef. » 8.46, » 1.67, » 4.47.

<sup>1)</sup> Die Darstellung von analogen Salzen der Diglycerid-alkyl-phosphorsäureester mit basischen Arzneistoffen ist in Angriff genommen. Wir glauben, daß diese Verbindungen infolge ihrer lipotropen Eigenschaften wertvoll sein könnten.

Versuche zur Darstellung des  $\alpha, \beta$ -Distearin-cholin-phosphorsäureesters.

In der Meinung, daß die Einlagerungsreaktion am besten ohne Verdünnungsmittel verlaufen würde, ließen wir zuerst einen Überschuß von Trimethylamin (aus der künftlichen Base bei 3—4° über Natronkalk fraktioniert) auf den frisch bereiteten Ester bei Wasserbad-Wärme einwirken, wobei aber neben einem nicht isolierbaren Cholinderivat die Umwandlungsprodukte der Distearin-phosphorsäure (speziell Pentadistearyl-phosphat) entstanden. Die Versuchsanordnung war insofern verfehlt, als der größte Teil des Esters erst nach dem Aufschmelzen allmählich mit den Trimethylamin-Dämpfen unter Bildung des stabileren Salzes reagieren und sich vorher zersetzen konnte. Bei den folgenden Versuchen neutralisierten wir deshalb das Ausgangsprodukt sofort nach der Darstellung in der Kälte mit Trimethylaminlösung und ließen das Trimethylammoniumsalz mit dem Überschuß der Base bei mäßiger Wärme weiter reagieren. Die ersten Versuche gaben kein reines Produkt, klärten uns aber einigermaßen über den Verlauf der Reaktion auf, weshalb wir eines derselben Erwähnung tun.

Je 6 g Ester wurden in starkwandigen Pulvergläsern mit 8 ccm Trimethylaminlösung und ca. 3 ccm Äther versetzt, das Gefäß lichtdicht verpackt und auf der Maschine bei ca. 40° geschüttelt. Die anfangs schwach getrübe Lösung war nach 3 Stdn. zum Brei erstarrt. Nach längerem Stehen wurde abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das von Distearin und anderen Spaltungsprodukten befreite Reaktionsprodukt enthielt das Chlor zum größten Teil ionogen gebunden. Dies beweist, daß die erwartete Einlagerung des Trimethylamins unter Verschiebung des Halogens vom Kohlenstoff zum Stickstoff eingetreten war. Die Substanz zeigte aber nach der Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd noch einen — wenn auch geringeren — Chlorgehalt, es war ihr also noch unveränderter Glykolchlorhydrinester beigeengt.

0.0798 g Stbst.: 0.1700 g  $P_2O_5$ , 24 Mo  $O_3$ . — I. 0.2196 g Stbst.: 5.2 ccm N (20°, 720 mm). — II. 0.4598 g Stbst.: 9.2 ccm N (19.5°, 723 mm).

$C_{11}H_{80}O_8PCl + NC_3H_9$ . Ber.  $P_2O_5$  8.57, N 1.69.

$C_{41}H_{80}O_8PCl + 2NC_3H_9$ . » » 8.02, » 3.16.

Gef. » 8.40, » 2.50, 2.18.

Nach den Analysen und den Reaktionen der Substanz konnte ein Gemisch des erwarteten salzsauren Distearin-cholin-phosphorsäureesters und seines Trimethylammoniumsalzes vorliegen, abgesehen von der Beimengung an unverändertem Ausgangsprodukt.

Nachdem es nicht gelang, das Gemisch durch Fraktionieren in seine Bestandteile zu zerlegen, versuchten wir, diese indirekt zu charakterisieren durch den Nachweis ihres Verhaltens gegen Platinchlorid.

Der salzsaure Distearin-phosphorsäure-cholinester mußte ein Doppelsalz mit 9.47 % Pt geben, die Trimethylaminsalze Trimethylamin-chloroplatinat mit 37 % Pt. Die Substanz (Präparat II mit 2.18 % N) gab in Chloroform-



Alkohollösung mit Platinchlorwasserstoffsäure einen reichlichen Niederschlag, der, ausgewaschen und getrocknet, 15.6 % Pt enthielt. (0.9712 g Sbst.: 0.0112 g Pt.) Die Fällung bestand also aus einer Mischung beider Chloroplatinate und zwar von annähernd 3 Tln. des salzsauren Salzes des Distearinolin-phosphorsäure-Salzes mit 1 Tl. Trimethylaminsalz. In bester Übereinstimmung damit berechnet sich für das Ausgangsprodukt mit 2.18 % N ein Verhältnis von etwa 3 Tln. der Cholinverbindung mit 1.7 % N zu 1 Tl. Trimethylammoniumsalz.

Nachdem wir festgestellt hatten, daß die gesuchte Verbindung auf diesem Wege darstellbar ist, gelang es uns nach weiteren orientierenden Versuchen, die geeigneteren Reaktionsbedingungen zu ermitteln.

Der aus 8.5 g Distearin mit der berechneten Menge Phosphorsäureanhydrid und Chlorhydrin dargestellte Ester wurde, pulverisiert, mit 10 g Trimethylaminlösung und 15 ccm Äther, 8 Stunden lang in wohl verschlossenem Gefäße bei 60—70° auf der Maschine geschüttelt. Es entstand eine völlig klare Lösung, aus der sich über Nacht als erste Fraktion 4.7 g ein wenig verunreinigtes  $\alpha, \beta$ -Distearin abschieden (Schmp. 73°, 0.8303 g der mit Alkohol und eiskaltem Äther gewaschenen Substanz gaben 0.8226 g Glycerid = 99%). Die mit dem Wasch-Alkohol vereinigte Mutterlauge schied beim Stehen eine Fraktion im Gewicht von ca. 1.5 g aus, die sich als der gesuchte Körper erwies (siehe oben, Formel III).

Die Verbindung bildete eine weiße, krystalline, nach scharfem Trocknen gelbliche Masse, die sich ungefähr wie Wachs kneten ließ. Sie löst sich in Schwefelkohlenstoff, Äther und Chloroform, ist unlöslich in Ligroin und kann dadurch aus ihren Ätherlösungen ausgeschieden werden. Außerordentlich groß ist die Löslichkeit in warmem Alkohol. Die trockne Substanz, die allerdings schon etwas stärker saure Reaktion gab als der noch wachsartig weiche Körper, sinterte bei 60° zu einem klaren, schwerflüssigen Öl, das erst bei 64—65° leichtflüssiger wurde. Dabei trübte das Öl sich langsam und war bei 74° vollständig undurchsichtig.

0.1955 g Sbst.: 0.4395 g  $P_2O_5$ , 24  $MoO_3$ . — 0.1851 g Sbst.: 3 ccm N (18°, 730 mm).

$C_{44}H_{89}O_8PNCl$ . Ber.  $P_2O_5$  8.57, N 1.69.

Gef. » 8.87, » 1.79.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung reichte die nach den Charakterisierungsreaktionen übrigbleibende Menge nicht mehr aus. Die Substanz enthält das Chlor in ionogener Bindung, Trimethylamin war nur durch Alkali in der Hitze abspaltbar.

0.5 g, in ca. 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit frisch gefälltem Silberoxyd — aus 8 g Silbernitrat — 10 Minuten lang zum homogenen Brei verrührt, abgenutzt und das alkoholische Filtrat eingengt. Während des Einengens wurde noch zweimal von Spuren ausgeschiedener Silbersalze abfiltriert. Der Rückstand von Silberverbindungen wurde mit Salpetersäure neutralisiert,

in Ammoniak gelöst, und das Filtrat abermals mit Salpetersäure übersättigt, wobei sich ein starker Chlorsilber-Niederschlag abschied.

Das alkoholische Filtrat wurde mit Essigsäure verrührt und mit heißem Alkohol verdünnt. Darauf wurde abfiltriert und das Filtrat erkalten gelassen. Es schieden sich 0.4 g eines Körpers aus, der sowohl Trimethylamin, als auch Phosphorsäure enthielt, sich jedoch chlorfrei erwies. Diese Substanz konnte nicht mehr in analysenreiner Form erhalten werden. Sie enthielt wahrscheinlich Produkte der partiellen Verseifung beigemischt. Es ist kaum anders möglich, als daß hier Stearinsäure-Lecithin vorlag, das aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden wurde.

Wir konnten wegen Erschöpfung des Materials dieses Resultat nicht mehr kontrollieren. Nachdem es uns auch seit zwei Jahren nicht möglich war, die Untersuchung wieder aufzunehmen, teilen wir ihre vorläufigen Ergebnisse mit; über die Ergänzung der Arbeit, die der eine von uns in Angriff nehmen wird, soll seinerzeit berichtet werden.

#### 447. J. v. Braun und B. Bartsch: Zur Kenntnis der cyclischen Imine.

##### VI.: Das Ring-Homologe des Tetrahydro-chinolins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 22. November 1912.)

Hexamethylenimin,  $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}^1$ , bildet sich aus dem 6-Chlor-hexylamin,  $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ , nur in sehr untergeordneter Menge, da der Hauptteil der gechlorten Base — offenbar infolge des Widerstandes gegen die Bildung eines siebengliedrigen Ringes — der extramolekularen Veränderung anheimfällt. Daß der Ringschluß voraussichtlich leichter eintreten wird, wenn 2 C-Atome der offenen Kohlenstoffkette die Kante eines Benzolsechsecks bilden werden, das ist von dem einen von uns seinerzeit aus zwei Gründen prognostiziert worden: einmal, weil das sogenannte Homohydrocarbostyryl,  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right.$ , sehr viel glatter durch Wasseraustritt aus der *o*-Amino-phenylbuttersäure,  $(o)\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht als das Lactam,  $(\text{CH}_2)_5 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right.$ , aus der  $\epsilon$ -Amino-capronsäure,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}^2$ , und zweitens infolge des Parallelismus, der zwischen cyclischen Iminen

<sup>1</sup>) J. v. Braun, B. 38, 1083 [1905]; 43, 2853 [1910].

<sup>2</sup>) J. v. Braun, B. 40, 1834 [1907].