

bei 40° allmählich versetzt resp. 5 Tage stehen gelassen. Das Produkt der Reaktion, die äußerlich ebenso verläuft wie diejenige mit Aminobutanon, wurde auf die gleiche Weise isoliert, wie oben beschrieben, und zuerst aus Wasser mit Tierkohle und dann aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 200°.

0.1370 g Sbst.: 0.2906 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 10.3 ccm N (16.5°, 723 mm). — 0.1488 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0773 g H₂O.

C₈H₉NO₃. Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.
Gef. » 57.85, 57.70, » 6.27, 5.30, » 8.53.

Wir haben die Reaktionsfolge, welche von dieser Säure zum Hämopyrrol a führen soll, in Angriff genommen und hoffen sehr bald über das Ergebnis berichten zu können. Die Synthese der eben beschriebenen Carbonsäure scheint in sofern von derjenigen der Säure I abzuweichen, als wir neben der Säure II noch ein scheinbar isomeres Nebenprodukt erhalten haben. Dieses letztere schmilzt unter Verkohlung bei ca. 250° und ist in Alkohol viel schwerer löslich als die Säure II.

0.1276 g Sbst.: 0.2710 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1005 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 724 mm).

C₈H₉NO₃. Ber. C 57.49, H 5.39, N 8.38.
Gef. » 57.92, » 5.88, » 8.78.

493. K. Langheld, F. Oppmann und E. Meyer: Über Ester und Amide der Phosphorsäuren. IV. Über die Reaktion zwischen Metaphosphorsäure-estern und ein- und mehrwertigen Alkoholen, die Synthese von Glycerin-mono- und -diphosphorsäure und die Darstellung absolut reinen Silbermetaphosphats.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1912.)

Im letzten Hefte der Berichte¹⁾ findet sich eine Arbeit von A. Grün und F. Kade »Zur Synthese der Lecithine«. Da die Verfasser wohl im voraus einen Einspruch meinerseits gegen ihre Bearbeitung dieses Gebietes vermuteten, verweisen sie in einer Fußnote auf meine »elegante« Methode zur Darstellung von den Lecithinen verwandten Körpern und zitieren meine zweite Arbeit²⁾ über die Anlagerung von Metaphosphorsäureester an Alkohole vom 8. Juni 1911, die

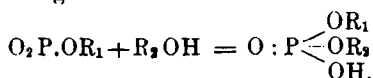
¹⁾ B. 45, 3367 [1912] und 45, 3358 [1912].

²⁾ B. 44, 2076 [1911].

fast ein Jahr nach ihrer Patentanmeldung (20. August 1910) in den Berichten erschienen ist. Warum tuen sie nicht auch meiner ersten Publikation¹⁾ vom 11. Juni 1910 Erwähnung? Es steht zwar darin noch nichts über die Synthese der Lecithine, aber sie bringt zum ersten Mal den experimentellen Nachweis für das Anlagerungsvermögen der Metaester, besonders des Äthylesters, gegenüber Alkoholen, das die HHrn. Grün und Kade, wenn sie auch diese selbstverständliche Annahme²⁾ in ihrer Abhandlung zu machen unterlassen, in ihren Untersuchungen zum Aufbau von Lecithinen mit Geschick zu benutzen versuchen. Daß ich die Bedeutung der Reaktion in ihrem vollen Umfange erkannt habe, geht aus dem mir erteilten Deutschen Reichspatent (Nr. 248956 vom 22. Juni 1910) deutlich hervor. Es dürfte also diesen Tatsachen zufolge das Recht der Priorität bezüglich der Darstellung von Lecithinen über die Metaphosphate auf meiner Seite sein. Dann erlaube ich mir die Anfrage, warum hat Hr. Grün nicht sein ihm bereits seit über 2 Jahren³⁾ zur Verfügung stehendes experimentelles Material alsbald nach meiner zweiten Publikation veröffentlicht oder mir wenigstens, wie es allgemein gebräuchlich ist, von seiner Bearbeitung des gleichen Gebiets Mitteilung gemacht?

Besonders die Feststellungen der genannten Verfasser über die Unbeständigkeit der Diglycerid-phosphorsäuren, die in einer zweiten, gleichzeitig veröffentlichten Arbeit⁴⁾ mitgeteilt werden und die sich in vollem Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen von Hundeshagen⁵⁾ und den Erfahrungen am natürlichen Lecithin befinden, veranlassen mich bereits jetzt, kurz über die Untersuchungen von Hrn. Franz Oppmann und mir zu berichten, die sich mit der Beobachtung des Reaktionsverlaufes bei der Anlagerung von Metaphosphorsäureestern an Wasser und Alkohole befassen.

In meiner zweiten Publikation⁶⁾ hatte ich für den Additionsvorgang das Schema aufgestellt:



Ich teilte gleichzeitig mit, daß bei der Anlagerung von Wasser unter gewöhnlicher Temperatur zunächst Pyroester gebildet werden

¹⁾ B. 43, 1857 [1910].

²⁾ Schon Hundeshagen (vgl. Note 5) erklärt den Reaktionsverlauf zwischen Phosphorperoxyd und Diglyceriden unter Annahme der Bildung von Diglycerid-metaphosphat neben Diglycerid-orthophosphat.

³⁾ Siehe B. 45, 3367 [1912] Schluß der Arbeit und S. 3368 Fußnote.

⁴⁾ Vgl. Fußnote 1, S. 3753. ⁵⁾ J. pr. [2] 28, 219 [1883].

⁶⁾ B. 44, 2076 [1911].

und daß bei der Einwirkung von Alkoholen auf Metaester in der Wärme neben dem gemischten Diester der Monoester des angewandten Alkohols entsteht. Das Auftreten dieses letzteren brachte ich in Zusammenhang mit dem bei der Reaktion ebenfalls gebildeten Äther. Hr. Oppmann hat jetzt die Verhältnisse bei dem Zusammentritt von Metaphosphorsäure-äthylester einerseits und Wasser, Äthylalkohol, Benzylalkohol und Glycerin andererseits eingehender verfolgt. Sie haben sich als sehr verwickelt herausgestellt. Für den Prozeß Äthylester und Wasser stellte er fest,

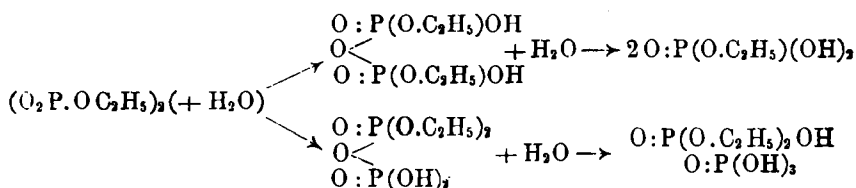
1. daß in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen bei Anwesenheit von viel Wasser gewöhnlicher Temperatur regelmäßig zunächst Pyroester gebildet wird,

2. daß dieser Pyroester in wäßriger Lösung lange haltbar ist,

3. daß bei Kochen seiner wäßrigen Lösung freie Phosphorsäure, Mono- und Diäthyl-orthophosphorsäureester abgespalten wird,

4. daß das Auftreten von beträchtlichen Mengen freier Phosphorsäure früher nachweisbar ist, als durch die sekundäre Spaltung der sehr beständigen Phosphorsäureester¹⁾ erklärt werden kann.

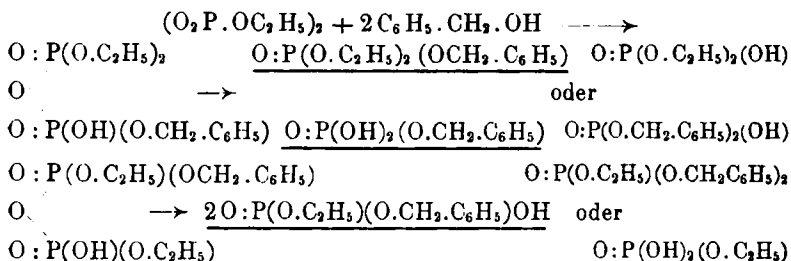
Punkt 3 zeigt, daß in einem Teil des Pyroesters zwei Äthylgruppen an einem Phosphoratom haften müssen. Das nötigt zu dem Schluß, daß zwei isomere Pyroester bei der Aufnahme des ersten Moleküls Wasser entstehen. Diese Annahme führt zu folgenden Gleichungen für die Spaltung:



Die Hypothese erklärt auch in einfacher Weise die unter Punkt 4 erwähnte schnelle Bildung von Phosphorsäure. Leider läßt sich praktisch ein quantitativer Beweis für diese Anschauung nicht erbringen, da wegen der schwierigen Spaltbarkeit der Pyrophosphorsäure-ester ein merklicher Zerfall der Mono- und Diäthyl-phosphorsäure schon vor völliger Umwandlung der Pyroester einsetzt. Daß aber die ausgesprochene Ansicht den wirklichen Reaktionsverlauf wiedergibt, gewinnt durch entsprechende Versuche bei der Anlagerung von Alkoholen bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Unter gleicher Annahme von

¹⁾ Siehe Cavalier, C. 1898, II 414; Lossen, A. 262, 209 [1891].

Zwischenbildung von Pyroestern, die bisher aber noch nicht isoliert werden konnten, ergibt sich hierfür das Schema:



Hr. Oppmann konnte nun nachweisen, daß bei der Reaktion von Äthyl-metaphosphorsäureester mit Äthylalkohol und Benzylalkohol die drei unterstrichenen Produkte entstehen und auf indirektem Wege außerdem, daß die Menge des gebildeten Triesters zu der Quantität des gebildeten Monoesters in dem von der Theorie geforderten monomolekularen Verhältnis steht. Auch bei dem Glycerin wurden die gleichen Resultate erhalten. Das überschüssige Glycerin verhinderte aber eine angenähert quantitative Aufarbeitung. Bei den aufgeführten Beispielen entstehen die vier anderen möglichen Produkte entweder überhaupt nicht oder in nicht mehr nachweisbarer Menge. Diese Resultate lassen zum mindesten erkennen, daß der Anlagerungsprozeß der Metaester an Wasser und Alkohole nicht so einfach verläuft, wie man zunächst erwarten konnte. Eigentümlich ist auch die große Beständigkeit der Pyroester gegen Wasser. Diese Beobachtung bringt mich auf die Vermutung, daß die HHrn. Grün und Kade bei ihren Versuchen bisher überhaupt noch nicht Orthoester in den Händen gehabt haben, sondern nur Pyroester. Die von ihnen beschriebene Unbeständigkeit der Diglycerid-phosphorsäure würde damit erklärt sein ebenso wie die Bildung von Di-diglycerid-phosphorsäuren.

Hr. Oppmann hat dann das schon früher beschriebene Bariumsalz der Glycerin-phosphorsäure näher untersucht. Er konnte es in krystallisierter Form als kleine, in Sternen angeordnete Blättchen gewinnen. Durch achttägiges Stehen im Vakuumexsiccator wurde das Krystallwasser vollständig herausgenommen. Die getrocknete Substanz war sehr hygroskopisch und nahm an der Luft schnell ein halbes Molekül Wasser und dann langsamer ein zweites Halbmolekül auf. Seine Löslichkeit betrug 8.4% bei 22°. Es ist dies das erste synthetische Barium-glycerinphosphat, dessen Löslichkeit von der Größe der des natürlichen Salzes ist. Tutin und Hamm¹⁾ geben

¹⁾ Soc. 89, 1756 [1906].

für die Löslichkeit des natürlichen Produktes bei 17° 7.2% an und einen Krystallwassergehalt von $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser. Die bisherigen künstlichen Produkte zeigten eine Löslichkeit zwischen 1.8% und 3.76% bei 17°¹⁾.

Hr. Oppmann hat dann noch die Glycerin-diphosphorsäure dargestellt. Es ist dies der erste synthetisch gewonnene Diphosphorsäureester eines mehrwertigen Alkohols. Ihr Bariumsalz zeichnet sich durch besonderes Krystallisationsvermögen aus. Seine Löslichkeit betrug bei 22° 3.76%. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die auch im Toluolbad nicht fortgehen.

In meiner zweiten Arbeit habe ich über die Darstellung eines Silber-metaphosphats durch Erhitzen von Silbernitrat mit krystallisierter Phosphorsäure im Vakuum berichtet. Das so gewonnene Produkt hat sich als nicht allen Ansprüchen genügend herausgestellt. Von Hrn. Ernst Meyer ist deshalb auf meine Veranlassung eine neue Methode, die bessere Resultate gibt, ausgearbeitet worden. Sie geht vom Natrium-ammonium-phosphat aus und führt es durch allmähliches Erhitzen auf 320° im Vakuum in Metaphosphat über. Dieses ist fast genau zur Hälfte in Wasser löslich und zur Hälfte unlöslich. Das lösliche Produkt fällt aus seiner wäßrigen Lösung durch Alkoholzusatz in krystallinischer Form. Es besitzt die Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. Durch Umsetzung mit Silbernitrat erhält man aus ihm ein in Wasser verhältnismäßig leicht lösliches Silbermetaphosphat von der Formel $(\text{AgPO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$. Es krystallisiert in großen Oktaedern und gibt sein Krystallwasser beim Erhitzen auf 150° im Vakuum ab. Dieses Salz ist absolut rein. In Gemeinschaft mit Hrn. Otto Kemmer benutze ich es augenblicklich zur Darstellung von Diglycerid-metaphosphaten.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet von Franz Oppmann.)

Anlagerung von Wasser an Metaphosphorsäure-äthylester.

5-mal 0.9918 g Meta-ester wurden in 500 ccm Wasser gelöst. Je 100 ccm dieser Lösung forderten zur Neutralisation an $\frac{1}{3}$ -n. Barytlauge.

Nach eintägigem Stehen 23.7 ccm statt ber. 27.5 ccm. Keine freie Phosphorsäure.

» 5' Kochen	25.8	»	»	»	0.07 g Bariumphosphat
» 10' »	30.0	»	»	»	0.18 »
» 30' »	36.9	»	»	»	0.35 »
» 60' »	42.9	»	»	»	0.38 »

¹⁾ Soc. 89, 1752 [1906].

Es setzt also die Bildung von freier Phosphorsäure bereits sehr zeitig ein. 3.9044 g Metaester gekocht mit 150 ccm Wasser eine Stunde lang gaben bei der Aufarbeitung 1.54 g Bariumphosphat, 2.92 g Monoäthylester a, 3.92 g Diäthylester b.

a) 0.1501 g Sbst.: 0.1287 g BaSO₄. — b) 0.1545 g Sbst.: 0.0808 g BaSO₄.
Ber. Ba a) 52.6, b) 31.0. Gef. Ba a) 50.5, b) 30.8.

Anlagerung von Äthylalkohol an Äthyl-metaester.

3.4433 g Ester verbrauchten nach achttägigem Stehen mit 3 g absolutem Äthylalkohol zur Neutralisation 98.8 ccm Barytlauge statt 95.64 ccm. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten an

BaHPO ₄ 0.21 g	Mono-ester (a) 0.98 g	(Di-ester) b 5.26 g,
entspr. 5.4 ccm Baryt	22.5 ccm	71.2 ccm,
	zusammen 94.1 ccm statt 98.8 ccm.	
P.-Gehalt 0.028 g	0.116 g	0.733 g,
	zusammen 0.880 g statt 0.988 g.	

Wenn man die Differenz durch Bildung von Tri-ester erklärt, so sind 0.638 g Tri-ester entstanden, die einer Menge von 0.96 g Mono-ester entsprechen, während 0.98 g gefunden wurden. Eine direkte Abdestillation des Tri-esters ist wegen der dabei sich abspielenden Nebenreaktionen (Bildung von Metaester s. meine zweite Arbeit) nicht möglich. Deshalb wurde die indirekte Methode gewählt. Der Tri-ester selbst wurde durch Ausschütteln mit Ligroin in einem größeren Versuche isoliert. Er sott bei 216° (Voegeli¹⁾) 215—216°.

a) 0.1543 g Sbst.: 0.1360 g BaSO₄. — b) 0.2025 g Sbst.: 0.1068 g BaSO₄.
Ber. Ba a) 52.6, b) 31.0. Gef. Ba a) 51.9, b) 31.04.

Anlagerung von Benzylalkohol an Äthyl-metaphosphorsäureester.

1.9226 g Ester verbrauchten nach achttägigem Stehen mit 4 g Benzylalkohol 56.8 ccm statt 53.5 ccm Barytlauge. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten:

BaHPO ₄ 0.14 g	Monoester + 2H ₂ O 1.61 g (a)	Diester 2.44 g (b)
Baryt 3.6 ccm	27.0 ccm	25.8 ccm,
	zusammen 56.4 ccm statt 56.8 ccm	
P.-Gehalt 0.02 g	0.14 g	0.27 g,
	zusammen 0.42 g statt 0.55 g.	

¹⁾ A. 69, 180 [1849].

0.13 g Phosphor entsprechen 1.01 g Tri-ester oder 1.48 g Mono-ester, während gefunden wurde 1.61 g. Der Nachweis, daß tatsächlich Tri-ester entsteht, wurde wie bei Äthylalkohol erbracht. Er sott bei 150° bei 12 mm.

a) 0.2071 g Sbst.: 0.1334 g BaSO₄. — b) 0.2010 g Sbst.: 0.0830 g BaSO₄.
Ber. Ba a) 38.2, b) 24.2. Gef. Ba a) 37.9, b) 24.4.

Anlagerung von Glycerin an Metaphosphorsäure-äthylester.

2.0225 g Ester verbrauchten nach 11-tägigem Stehen mit 5 g Glycerin 63.1 ccm statt 56.2 ccm Barytlaug. Die Aufarbeitung gab an BaHPO₄ 0.17 g, Monoester 1.51 g (a), Diester 0.37 g (b).

a) 0.2164 g Sbst.: 0.1640 g BaSO₄. — b) 0.2110 g Sbst.: 0.0932 g BaSO₄.
Ber. Ba a) 44.68, b) 25.66. Gef. a) 44.61, b) 26.0.

Barium-glycerinphosphat.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde eine überschüssige Menge Bariumsalz bei 21° mehrere Tage mit Wasser geschüttelt.

1.9674 g dieser Lösung gaben 0.1246 g BaSO₄, daraus Lösl. 8.36%.
2.4496 » » » » 0.1564 » » » » 8.42 »

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme des trocknen Salzes beim Stehen an der Luft wurden 1.0019 g Sbst. offen stehen gelassen. Die Gewichtszunahme betrug nach

38'	0.0223 g	2 Stdn.	0.0328 g	7 Stdn.	0.0434 g
68'	0.0298 »	4 »	0.0420 »	24 »	0.0465 »

Ber. für 1/2 H₂O 0.0276 g, für 1H₂O 0.0553 g,

dann Konstanz.

Glycerin-diphosphorsäure.

22.8324 g Metaester wurden 6 Stunden auf dem Wasserbade mit 9.5 g Glycerin erwärmt. Die Reaktionsmasse verbrauchte statt 634 ccm Barytlaug 615 ccm. Bei der Aufarbeitung betrug die Menge des Bariumsalzes der Glycerin-diphosphorsäure 16.5 g. Der Ester behält beim Trocknen im Toluolbad noch zwei Mol. Wasser.

0.2501 g Sbst.: 0.2091 g BaSO₄. — 0.3744 g Sbst.: 0.0925 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₂H₆O₉P₂Ba₂ + 2H₂O. Ber. C 6.4, H 1.8, N 49.18.

Gef. » 6.7, » 2.5, » 49.20.

Die Löslichkeit wurde wie bei dem Bariumsalz der Glycerinphosphorsäure bestimmt.

Bei 22° gaben 6.0524 g Lösung 0.1901 g BaSO₄, 3.76% Lösl.

» 22° » 8.1954 » » 0.2581 » » 3.76 » »

Über Darstellung von Metaphosphaten.

(Bearbeitet von Ernst Meyer.)

Natrium-metaphosphat aus Natrium-ammonium-phosphat.

Wenn man Natrium-ammonium-phosphat im Vakuum unter allmählicher Temperatursteigerung erhitzt, so beobachtet man, daß zunächst Wasser und Ammoniak fortgeht. Bei einer Temperatur zwischen 160° und 170° beginnt die Substanz zu schmelzen und aufzuschäumen, um dann wieder fest zu werden. Bevor man weiter erhitzt, ist es zweckmäßig, daß Material fein zu pulvern. Das Salz wird schließlich so lange auf einer Temperatur von 320° gehalten, bis eine Probe beim Erhitzen mit dem Dreibrenner keinen Gewichtsverlust mehr zeigt. Das so gewonnene Produkt ist zu 50% in Wasser löslich, zur anderen Hälfte unlöslich. Der lösliche Teil kann durch Alkohol aus seiner wäßrigen Lösung niedergeschlagen werden. Er fällt in krystallinischer Form aus und entspricht der Formel $(\text{NaPO}_3)_2 \text{H}_2\text{O}$.

0.3220 g Sbst.: 0.1565 g Na_2SO_4 , 0.3181 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

Ber. Na 20.7, P 27.9.

Gef. » 21.1, » 27.6.

Darstellung von Silber-metaphosphat aus Natrium-metaphosphat.

20 g Natriummetaphosphat wurden in 100 ccm Wasser in der Kälte gelöst und mit einer Lösung von 35 g Silbernitrat in wenig Wasser versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Auskrystallisation des Silbersalzes, die man durch Abkühlung beschleunigen kann. Das Produkt entspricht der Formel $(\text{AgPO}_3)_2 \text{H}_2\text{O}$.

0.2796 g Sbst.: 0.2052 g AgCl. — 0.1186 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

 $(\text{AgPO}_3)_2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 55.1. Gef. Ag 55.2, 55.3.

Beim Trocknen im Vakuum bei 150° erfolgt Abspaltung des Krystallwassers. Die entwässerte Substanz gab folgende Analysen-Werte:

0.1921 g Sbst.: 0.1755 g AgCl. — 0.1373 g Sbst.: 0.0811 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.AgPO₃. Ber. Ag 57.7, P 16.6.

Gef. » 57.5, » 16.5.