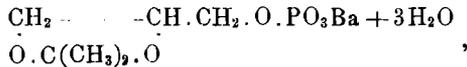


dukt auftretenden Glycerin-aceton-phosphorsäure in Form ihres wohlkrystallisierten Bariumsalzes,



bietet eine erhöhte Garantie für die Einheitlichkeit des aceton-freien Endkörpers.

Als zweites Produkt der Umsetzung von Glycerin-aceton mit Phosphoroxychlorid entsteht eine Diglycerin-phosphorsäure, $[\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}]_2 \text{PO} \cdot \text{OH}$, ebenfalls zunächst als Aceton-Verbindung.

Im Anschluß an diese Versuche wird die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Äthylenglykol in Gegenwart von Pyridin studiert. Eigentümlicherweise entsteht dabei eine halogenhaltige Säure, nämlich der primäre saure Phosphorsäure-ester des Glykolchlorhydrins von der Formel $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$. Er wird durch Barium- und Silbersalz charakterisiert.

Von den Aceton-Verbindungen der Glycerin-halogenhydrine dürfte besonders das Aceton- α -jodhydrin geeignet sein, den Dioxy-propyl-Komplex in andere Stoffe einzuführen. Als Beispiel dafür ist die Verknüpfung mit Malonester und Verseifung zur [α -Aceton- β , γ -dioxypopyl]-malonsäure beschrieben.

Wie aus der Ankündigung in der Anmerkung 1 zu S. 1623 der folgenden Abhandlung zu ersehen ist, beabsichtigte Fischer, dieser Abhandlung Bemerkungen über die Struktur der Aceton-Zucker-Verbindungen beizugeben. Schriftliche Aufzeichnungen über diesen Gegenstand haben aber leider bei Fischers Tod nicht vorgelegen.

M. Bergmann.

Verbesserte Darstellung des Aceton-glycerins.

Da für die nachfolgenden Versuche ziemlich große Mengen der Substanz nötig waren, so wurde das früher benutzte Verfahren für seine Darstellung, das an Ausbeute nur die Hälfte des angewandten Glycerins gab, mit den inzwischen beim Zucker gemachten Erfahrungen in folgender Weise abgeändert:

100 g wasserfreies Glycerin werden mit 600 ccm trockenem Aceton, das 1 % Salzsäure enthält, vermischt und nach Zusatz von 40 g geglähtem und gepulvertem Natriumsulfat 12 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Sulfat hat den Zweck, das durch die Reaktion entstehende Wasser aufzunehmen. Zum Schluß entfernt man den allergrößten Teil der Salzsäure durch Schütteln mit Bleicarbonat, saugt ab und fraktioniert das Filtrat unter Zusatz von etwas Silberoxyd. Da-

durch wird verhindert, daß durch Zersetzung von organischen Chlorverbindungen kleine Mengen von Salzsäure entstehen, welche eine teilweise Zerstörung des Aceton-glycerins veranlassen könnten. Nach Entfernung des Acetons geht das Aceton-glycerin unter 11 mm Druck fast konstant bei 82.5° über. Die Ausbeute betrug 112 g oder 77 % der Theorie, mithin mehr als doppelt so viel als früher, und das Präparat ist auch reiner, was man schon an der Geruchlosigkeit merkt. Für die Bestimmung von Dichte und Brechungsvermögen wurde es nochmals destilliert.

$$d_4^{15} = 1.0717 \text{ (2-mal destilliert)}$$

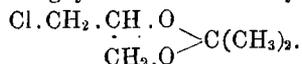
$$d_4^{14} = 1.0721 \text{ (3-mal destilliert)}$$

$$d_4^{20} = 1.0678 \text{ (3-mal destilliert)}$$

$$n_D^{20} = 1.43509 \text{ (3-mal destilliert)}$$

} Daraus M.-R. = 32.28
ber. 32.24

Aceton-glycerin- α -chlorhydrin,



Als Ausgangsmaterial diene reines α -Chlorhydrin, das aus Epichlorhydrin gewonnen war. Die Vorschrift von L. Smith¹⁾ hierfür läßt sich aber sehr vereinfachen, indem man die Umwandlung durch Wasser nicht im Rohr bei 115—125°, sondern durch Kochen unter Rückfluß bewerkstelligt.

Zu dem Zweck werden 100 g Epichlorhydrin mit 100 ccm Wasser am Rückflußkühler 14 Stdn. gekocht, wobei schon nach 4 Stdn. Lösung eintritt. Schließlich wird die klare, gelbliche Flüssigkeit unter vermindertem Druck fraktioniert. Das Chlorhydrin geht ganz konstant unter 10 mm bei 113° über. Ausbeute 96 g oder 80 % der Theorie.

Für die Acetonierung werden 90 g α -Chlorhydrin mit 300 ccm trockenem Aceton, das 1 % Salzsäure enthält, vermischt und nach Zusatz von 45 g getrocknetem und gepulvertem Natriumsulfat 22 Stdn bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Man entfernt dann die Salzsäure durch Schütteln mit Bleicarbonat, saugt ab, trocknet die Flüssigkeit mit geglühtem Kaliumcarbonat und fraktioniert mit dem Hempelschen Perlenaufsatz. Das Aceton-glycerin- α -chlorhydrin siedet unter 767 mm konstant bei 157°. Ausbeute etwa 74 g oder 60 % der Theorie. Ein erheblicher Verlust entsteht durch die Flüchtigkeit des Körpers mit den Aceton-Dämpfen.

¹⁾ Ph. Ch. 92, 723.

0.1768 g Sbst.: 0.3094 g CO₂, 0.1180 g H₂O. — 0.2034 g Sbst.: 0.1942 g AgCl.

C₆H₁₁O₂Cl (150.53). Ber. C 47.83, H 7.36, Cl 23.55.
Gef. » 47.74, » 7.47, » 23.61.

$$d_4^{20} = 1.1079$$

$$d_4^{15} = 1.109 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Daraus M.-R.} = 35.6 \\ \text{ber.} = 35.65 \end{array} \right.$$

$$n_D^{15} = 1.43750 \quad \left. \vphantom{d_4^{15}} \right\}$$

Das Aceton-glycerin- α -chlorhydrin erstarrt beim Abkühlen auf -60° krystallinisch und schmilzt dann zwischen -13° und -10° .

Es enthält das Chlor sehr fest gebunden; z. B. beim 4-stündigen Erhitzen mit Kalilauge in acetonisch-wäßriger Lösung auf 100° blieb es unverändert, und auch beim 12-stündigen Schütteln mit überschüssiger, wäßriger Kalilauge bei 125° trat nur sehr geringe Wirkung ein. Auch methylalkoholisches Ammoniak wirkt bei 100° äußerst langsam.

Dagegen wird es sehr leicht von verdünnter, wäßriger Säure beim Erwärmen unter Abspaltung des Aceton-Restes gelöst.

Eine ähnliche Zersetzung, allerdings sehr viel langsamer, tritt ein durch Erhitzen mit Jodnatrium in alkoholischer Lösung. Dabei entsteht eine erhebliche Menge von α -Jodhydrin, wie folgender Versuch zeigt.

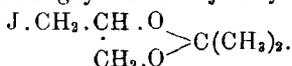
20 g Aceton-glycerin-chlorhydrin wurden mit 40 g Jodnatrium in 120 ccm Alkohol 3 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, wobei 8 g Chlornatrium ausfielen. Nach Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, wiederholt ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Als der braune, dickflüssige Rückstand bei etwa 1 mm destilliert wurde, gingen 8 g eines dickflüssigen, farblosen Öles über, das allmählich krystallinisch erstarrte. Es ließ sich leicht aus wenig heißem Chloroform unter allmählichem Zusatz von Petroläther in farblosen, schuppenähnlichen, glänzenden Krystallen vom Schmp. $49-50^\circ$ gewinnen.

0.2006 g Sbst.: 0.1308 g CO₂, 0.0623 g H₂O. — 0.2084 g Sbst.: 0.2428 g AgJ.

C₃H₇O₂J (202.02). Ber. C 17.82, H 3.49, J 62.85.
Gef. » 17.78, » 3.48, » 62.98.

Es ist offenbar identisch mit dem von R. Lüders¹⁾ aus α -Chlorhydrin dargestellten und von den Farbwerken zu Höchst a. M. unter dem Namen »Alival« in den Handel gebrachten Präparat.

¹⁾ D. R. P. Nr. 291541; vergl. Friedländer, Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation 12, 642.

Aceton-glycerin- α -jodhydrin,

20 g reines α -Jodhydrin¹⁾ werden mit 130 ccm trockenem Aceton, das 1% Salzsäure enthält, vermischt und nach Zusatz von 5 g ge-
glühtem Natriumsulfat 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur ge-
schüttelt. Dann entfernt man die Salzsäure durch 2-stündiges Schüt-
teln mit 8 g Bleicarbonat, filtriert, verdampft das Aceton unter ver-
mindertem Druck und fraktioniert den Rückstand. Das Aceton-
glycerin- α -jodhydrin geht unter 10 mm Druck bei 79° über. Ausbeute
20 g oder 83% der Theorie.

0.1705 g Subst.: 0.1855 g CO₂, 0.0698 g H₂O.

C₆H₁₁O₂J (242.05). Ber. C 29.75, H 4.58.

Gef. » 29.67, » 4.58.

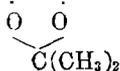
$$\left. \begin{array}{l} d_4^{15.5} = 1.652 \\ n_D^{15.5} = 1.50589 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{M.-R.} = 43.52 \\ \text{ber.} = 43.44 \end{array}$$

Ein anderes Präparat ergab:

$$\left. \begin{array}{l} d_4^{18.5} = 1.648 \\ n_D^{18.5} = 1.50460 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{M.-R.} = 43.53 \\ \text{ber.} = 43.44 \end{array}$$

Das Aceton-glycerin- α -jodhydrin ist unlöslich in Wasser, löst sich
aber leicht in organischen Solvenzien.

Im Gegensatz zum Aceton-glycerin- α -chlorhydrin, in dem das
Chlor äußerst träge reagiert, läßt sich das Aceton-glycerin- α -jodhydrin
verhältnismäßig leicht für weitere Umsetzungen verwenden. Das be-
weist folgender Versuch:

[Aceton- β , γ -dioxypyryl]-malonester,

6.4 g frisch destillierter Malonsäure-diäthylester wurden zu einer
Lösung von 0.9 g Natrium in 40 ccm Alkohol gegeben und mit
9.7 g Glycerin-aceton- α -jodhydrin 45 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die
zum Schluß braun gefärbte Reaktionsflüssigkeit hatte eine schwam-
mige Masse abgeschieden. Es wurde nun der Alkohol verdampft,

¹⁾ Das Präparat wird seit einiger Zeit unter dem Namen »Alival« von
den Farbwerken zu Höchst a. M. in den Handel gebracht. Ich bin den Farb-
werken für gütige Überlassung des Materials zu Dank verpflichtet.

E. Fischer.

der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 10 mm Druck gingen bei 155—156° 4.7 g oder 43 % der Theorie eines farblosen Öles über.

0.1554 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₆ (274.17). Ber. C 56.90, H 8.09.

Gef. » 56.92, » 8.12.

[Aceton-β, γ-dioxypropyl]-malonsäure.

1.00 g Ester wurden mit 9.0 ccm *n*-Natronlauge versetzt, durch Zugabe von 5.5 ccm abs. Alkohol zur klaren Mischung gebracht und 5 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad (3 Minuten) wurde der Alkohol im Vakuum verjagt. Zur Neutralisation waren jetzt 1.7 ccm *n*-Essigsäure nötig, also Gesamtverbrauch: 7.3 ccm *n*-Natronlauge (ber. 7.3 ccm).

Die neutrale Flüssigkeit gab mit Bleiacetat-Lösung eine Fällung, die nach 12-stündigem Stehen krystallinische Struktur angenommen hatte (breite Nadeln bzw. Plättchen). Das Blei-Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° im Vakuum rasch entweicht.

0.1854 g lufttr. Sbst. verloren 0.0084 g H₂O. — 0.2156 g lufttr. Sbst. gaben 0.1472 g PbSO₄.

C₉H₁₂O₆Pb + H₂O (441.0). Ber. H₂O 4.08, Pb 46.92.

Gef. » 4.53, » 46.63.

0.1770 g wasserfreies Salz: 0.1632 g CO₂, 0.0474 g H₂O.

C₉H₁₂O₆Pb (423.0). Ber. C 25.53, H 2.86.

Gef. » 25.15, » 3.00.

Zur Darstellung des Calcium-Salzes wurden 1.1800 g [Aceton-dioxypropyl]-malonester in 7 ccm Alkohol gelöst und mit *n*-Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift, wozu 8.5 ccm *n*-Natronlauge nötig waren (ber. 8.6 ccm). Die neutrale Lösung schied nach Zugabe von 6 ccm 10-proz. Calciumchlorid-Lösung das Calcium-Salz langsam in spießigen, häufig zu Kugeln vereinigten Nadeln ab. Zurch Zusatz von 10 ccm abs. Alkohol ließ sich die Krystallisation des Calcium-Salzes vermehren. Ausbeute 0.55 g oder 50 % der Theorie.

Das Calcium-Salz enthält etwa 2½ Mol. Krystallwasser, die bei 100° im Vakuum entweichen:

0.2584 g Sbst. (lufttrocken) verloren 0.0367 g H₂O.

C₉H₁₂O₆Ca + 2½H₂O (301.26). Ber. H₂O 14.95. Gef. H₂O 14.20.

0.2214 g wasserfreie Sbst.: 0.1181 g CaSO₄.

C₉H₁₂O₆Ca (256.22). Ber. Ca 15.66. Gef. Ca 15.72.

Negativer Versuch zur Gewinnung einer Aceton-Verbindung des Trimethylenglykols.

Ein Gemisch von 60 g Trimethylenglykol mit 200 ccm trockenem Aceton, das 1 % Salzsäure enthielt, wurde mit 20 g getrocknetem und gepulvertem

α -Acetyl-glycerin (α -Monacetin),
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

10 g Acetyl-aceton-glycerin werden mit 20 ccm $\frac{1}{4}$ -Schwefelsäure bei 45° geschüttelt. Nach 5 Minuten ist Lösung eingetreten. Man hält noch 25 Minuten auf 45°, kühlt dann rasch auf 0° ab, versetzt mit einem geringen Überschuß Bariumhydroxyd und fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure.

Ohne Filtration wird aus einem Bade von 30—35° eingedampft. Man nimmt den Rückstand mit Chloroform auf, filtriert vom Bariumcarbonat ab, trocknet die Chloroform-Lösung mit Natriumsulfat und verdampft das Chloroform zuerst an der Wasserstrahl-Pumpe und zuletzt im Vakuum-Exsiccator. Ausbeute fast quantitativ.

Das farblose Öl läßt sich im Hochvakuum destillieren und siedet unter 0,4 mm Druck bei 103° (Badtemp. 130°). Dabei tritt aber doch schon eine geringe Zersetzung ein, denn die nachstehende Analyse des so gewonnenen Präparats hat keine ganz scharfen Zahlen ergeben. Zudem bleibt beim Lösen des Destillats in Chloroform eine leichte Trübung, und bei der Destillation ergibt sich ein schwach bräunlich gefärbter Rückstand, der ebenfalls in Chloroform zum Teil unlöslich ist.

0.2646 g Sbst.: 0.4374 g CO_2 , 0.1744 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ (134.08). Ber. C 44.75, H 7.52.

Gef. » 45.08, » 7.38.

0.2292 g Sbst. verbrauchten 17.3 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. Ber. für 1 Acetyl: 17.1 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Nimmt man die Destillation unter weniger stark vermindertem Druck und bei höherer Temperatur vor, so findet dieselbe Zersetzung, selbstverständlich in großem Maßstabe, statt. Wie schon früher bemerkt, kann man daraus den Schluß ziehen, daß alle bisher in der Literatur beschriebenen Präparate¹⁾, die durch Destillation unter 10 oder noch mehr mm Druck bereitet wurden, unrein gewesen sind.

Es ist also ratsam, das Acetyl-glycerin, welches als Material für weitere Synthesen dienen soll, nicht zu destillieren.

Das Acetyl-glycerin ist in Wasser spielend leicht löslich und wird aus der konz. wäßrigen Lösung durch Zusatz von Kochsalz nicht abgeschieden (Unterschied von Diacetin). Es löst sich auch leicht in Chloroform und unterscheidet sich dadurch vom Glycerin.

¹⁾ A. C. Geitel, J. pr. [2] 55, 422 [1897]; 57, 117 [1898]. — Kalle & Co., D. R.-P. 122149 (C. 1901, II 250). — R. Wegscheider und F. Zmerzlikar, M. 34, 1063 [1915].

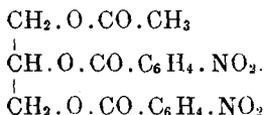
Dagegen wird es von Äther ziemlich schwer aufgenommen. In Petroläther ist es sehr schwer löslich.

Rückverwandlung in die Aceton-Verbindung. Als α -Verbindung verbindet sich das Monoaceton leicht wieder mit Aceton. 5 g wurden in 30 ccm trockenem Aceton, das 1% Salzsäure enthielt, gelöst und nach Zusatz von 2 g frisch geglühtem Natriumsulfat 20 Stdn. geschüttelt. Nachdem die Salzsäure jetzt durch 2-stündiges Schütteln mit Bleicarbonat gefällt war, wurde abgesaugt, das Filtrat mit wenig Silbercarbonat versetzt, dann das Aceton unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand bei 12 mm fraktioniert. Bei 84° gingen 3 g einer farblosen, in Wasser fast unlöslichen Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des Acetyl-aceton-glycerins besaß.

$$\text{Gef. } d_4^{16} = 1.077.$$

Als Rückstand im Destillationsgefäß blieben 1.8 g eines braun gefärbten Öles, daß nicht näher untersucht wurde.

α -Acetyl- α',β -di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin,



7.5 g nicht destilliertes, aber trocknes α -Acetyl-glycerin (aus 10 g Acetyl-aceton-glycerin bereitet) werden mit 10 g trockenem Pyridin versetzt und zu der auf -10° abgekühlten Mischung langsam eine Lösung von 22 g *p*-Nitro-benzoylchlorid in 50 ccm trockenem Chloroform zugetropft. Dabei tritt zuletzt Erwärmung ein, die durch Kühlung mit Eiswasser zu mäßigen ist. Bleibt diese klare Lösung 22 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich ein dicker KrySTALLBREI. Er wird mit viel Äther verrieben, abgesaugt und dann sukzessive mit ganz verdünnter, eiskalter Schwefelsäure, mit Bicarbonatlösung und schließlich mit Wasser sorgfältig ausgewaschen. Ausbeute etwa 23 g oder 95% der Theorie. Zur völligen Reinigung wird entweder aus der 120-fachen Menge heißem Alkohol umkristallisiert oder in der 5-fachen Menge heißem Essigester gelöst und durch Zusatz des 10-fachen Volumens Alkohol wieder ausgeschieden.

0.1828 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getr.): 0.3533 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.1517 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getr.): 8.80 ccm N (über 33-proz. KOH, 17°, 765 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_2$ (432.14). Ber. C 52.76, H 3.73, N 6.48.

Gef. » 52.71, » 3.70, » 6.79.

Acylbestimmung: 0.2583 g Subst. wurden in 40 ccm über Natrium destilliertem Alkohol gelöst und mit 22.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es waren 18.0 ccm Lauge verbraucht, während 17.9 ccm berechnet sind.

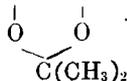
Das α -Acetyl- α',β -di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin schmilzt im Capillarrohr bei 129–130° (korr.). Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen, mikroskopischen, dreieckigen Plättchen, die vielfach moosartig angeordnet sind. Es löst sich leicht in Chloroform, warmem Aceton, heißem Essigester und Eisessig oder warmem Benzol, etwas schwerer in heißem Tetrachlorkohlenstoff. In Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist es schwer löslich.

Bei einem Versuch, durch methylalkoholisches Ammoniak einseitig das Acetyl abzuspalten, um zum α,β -Di-(*p*-nitro-benzoyl)-glycerin zu gelangen, wurde totale Alkohololyse beobachtet, die große Mengen *p*-Nitrobenzoesäure-methylester gab.

Eine Lösung von 5 g α -Acetyl- α',β -di-(*p*-nitrobenzoyl)-glycerin in 100 ccm Aceton wurde mit 75 ccm Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, vermischt und 21 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Als die Lösung dann unter stark vermindertem Druck verdampft wurde, blieb der *p*-Nitrobenzoesäure-methylester zurück und konnte durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten werden. Ausbeute 3.5 g oder 83% der Theorie. Schmp. 96°.

Der Vorgang gehört in das allgemeine Kapitel der Umesterung.

Aceton-glycerin- α -phosphorsäure,



Zu einer auf -20° abgekühlten Mischung von 15.3 g Phosphoroxychlorid ($\frac{1}{10}$ Mol.) und 50 ccm trockenem Chinolin werden im Laufe einer halben Stunde 13.2 g Aceton-glycerin ($\frac{1}{10}$ Mol.) in 20 ccm trockenem Chinolin unter dauerndem Umschütteln zugetropft, wobei langsam Chinolin-Hydrochlorid krystallisiert. Die Mischung bleibt eine Stunde bei -20° , wird dann langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und schließlich in 800 ccm Eiswasser, das mit 70 ccm Schwefelsäure von 25 % angesäuert ist, unter Rühren eingegossen. Die entstandene Salzsäure wird mit Silbercarbonat ausgefällt, das Chlor-silber über Tierkohle abgesaugt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entsilbert. Die vom Silbersulfid abgesaugte Flüssigkeit versetzt man mit 100 g fein gepulvertem krystallisiertem Baryt und fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure. Die über Tierkohle abgesaugte Flüssigkeit wird nun unter geringem Druck bei höchstens 40°

Badtemperatur zur Trockne eingedampft. Das Chinolin geht dabei vollständig mit den Wasserdämpfen über. Man schüttelt den farblosen Rückstand mit 800 ccm kaltem Wasser, wobei er sich bis auf Spuren von Bariumcarbonat löst, filtriert und konzentriert das Filtrat im Vakuum bei höchstens 40° Badtemperatur bis auf etwa 120 ccm. Das Barium-Aceton-glycerin-phosphat scheidet sich dabei in fettig-glänzenden Plättchen (Schuppen) aus. Man fügt dann langsam 120 ccm Alkohol zu und saugt die Krystallmasse nach dem Abkühlen auf 0° ab. Ausbeute bis zu 33 g oder 82 % der Theorie.

Das aceton-glycerin-phosphorsaure Barium enthält 3 Mol. Krystallwasser, von dem ein Teil recht fest gebunden ist und unter 15 mm Druck erst bei 138° entweicht:

I. 0.1545 g lufttr. Subst. verloren 0.0210 g H₂O. — II. 0.2097 g lufttr. Subst. verloren 0.0283 g H₂O.

C₆H₁₁O₆PBa + 3H₂O (401.96). Ber. H₂O 13.45.

Gef. > I. 13.60, II. 13.50.

Das wasserfreie Salz nimmt an feuchter Luft langsam wieder 3 Mol. Wasser auf. Das trockne Salz gab folgende Zahlen:

0.1481 g Sbst.: 0.1142 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 0.1760 g Sbst.: 0.1176 g BaSO₄, 0.0577 g Mg₂P₂O₇.

C₆H₁₁O₆PBa (347.51). Ber. C 20.72, H 3.19, Ba 39.55, P 8.92.

Gef. > 21.03, > 3.08, > 39.32, > 9.13.

Um die Löslichkeit zu bestimmen, wurde das gepulverte Salz im Silberrohr mit Wasser 15 Stdn. bei 25° geschüttelt: 14.012 g der bei 25° gesättigten Lösung gaben 0.3304 g BaSO₄. Mithin enthielten 100 Tle. Lösung bei 25° 3.51 Tle. trocknes oder 4.06 Tle. krystallwasser-haltiges Salz, und 100 Tle. Wasser lösen 3.64 Tle. trocknes Salz bei 25°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich.

Mit Silber-, Blei- und Quecksilbersalzen gibt die wäßrige Lösung schwer lösliche Niederschläge. Das Silbersalz scheidet sich aus der Lösung des Bariumsalzes nach Zusatz von Silbernitrat bald in feinen farblosen Nadelchen aus, die sich am Licht rasch grau färben. Es enthält kein Krystallwasser.

0.2135 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getr.): 0.1436 g AgCl.

C₆H₁₁O₆PAg₂ (425.94). Ber. Ag 50.68. Gef. Ag 50.63.

α-Glycerin-phosphorsäure, CH₂(OH).CH(OH).CH₂.O.PO₃H₂.

Man löst 5 g krystallwasser-haltiges aceton-glycerin-phosphorsaures Barium in 130 ccm heißem Wasser, versetzt mit 35 ccm *n*-Schwefelsäure und erhitzt 15 Min. im lebhaft siedenden Wasserbad. Dann wird rasch abgekühlt, mit 7 g krystallisiertem Bariumhydroxyd versetzt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat eingedampft. Geschieht das unter 10—15 mm Druck aus einem Bade von nicht mehr als 40°, so löst sich der amorphe Rückstand

wieder leicht in Wasser, und aus dieser Lösung scheidet sich das krystallisierte α -glycerin-phosphorsaure Barium erst bei mehrtägigem Stehen langsam ab. Rasch erfolgt die Krystallisation beim Kochen der Lösung. Dabei fällt das Salz in breiten Nadeln bezw. langen Plättchen aus, die zu Büscheln und Knollen vereinigt sind. An der Luft getrocknet, ist es ein farbloses, sandiges Pulver, das kein Krystallwasser enthält. Ausbeute 3.5 g oder 90 % der Theorie. Das Salz wird nicht allein durch Mineralsäuren, sondern auch durch Essigsäure gelöst.

Zur Analyse war bei 138° im Hochvakuum getrocknet, wobei die lufttrockne Substanz aber kaum an Gewicht abnahm.

0.1927 g Sbst.: 0.0832 g CO₂, 0.0423 g H₂O. — 0.1850 g Sbst.: 0.1400 g BaSO₄, 0.0679 g Mg₂P₂O₇.

C₃H₇O₆PBa (307.48). Ber. C 11.71, H 2.29, Ba 44.69, P 10.08.

Gef. » 11.78, » 2.45, » 44.54, » 10.22.

Die Löslichkeit des Salzes wurde wie bei dem Aceton-glycerin-phosphat bestimmt, nachdem die gesättigte Lösung durch 16-stündiges Schütteln bei 22° hergestellt war. Sie betrug bei 2 Versuchen 1.26 und 1.3 % bei 22°.

Die Zahlen weichen etwas ab von der Angabe Baillys (1.83 %¹⁾). Das erklärt sich wohl durch die Existenz der leicht löslichen Modifikation, denn diese entsteht schon beim einfachen Lösen des krystallisierten Salzes. Man kann infolgedessen die Lösung unter geringem Druck und bei niedriger Temperatur wieder stark einengen, ohne daß Abscheidung des krystallisierten Salzes stattfindet. Es ist deshalb auch nicht zu erwarten, daß beim Lösen des krystallisierten Salzes ein festes Gleichgewicht entsteht und ein scharfer Wert für die Löslichkeit gefunden wird.

Die konz. Lösung der leicht löslichen Form läßt sich zur Bereitung anderer Salze benutzen. Sie gibt Niederschläge mit Silbernitrat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, von denen wir die leicht krystallisierende Silberverbindung näher untersucht haben.

α -Glycerin-phosphorsaures Silber. Da die Lösung des krystallisierten Bariumsalzes in Wasser für die Bereitung der Silberverbindung zu verdünnt ist, so wurde für ihre Bereitung folgender Umweg eingeschlagen:

5 g krystallwasserhaltiges, aceton-glycerin-phosphorsaures Barium wurden in 130 ccm heißem Wasser gelöst, mit 35 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt und 15 Min. im Wasserbade erhitzt, dann rasch abgekühlt, mit 7 g krystallisiertem Bariumhydroxyd versetzt, ein kleiner Überschuß von Baryt durch Kohlensäure gefällt und die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck aus einem Bade von 40° eingedampft. Der Rückstand wurde mit 40 ccm kaltem Wasser aufgenommen, von einem geringen Niederschlag abfiltriert und im Dunkeln

¹⁾ Rev. gén. des sciences pures et appl. 29, 208—213; C. 1919, I 84.

mit einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat versetzt. Dabei fiel das Silbersalz in feinen, farblosen Nadelchen aus, die, bei Ausschluß von Tageslicht filtriert, ganz farblos blieben. Solange sie feucht sind, färben sie sich am Licht rasch grau. Ausbeute 4.3 g oder 87% der Theorie. Das Salz ist wasserfrei.

0.1695 g Subst. (bei 100° und 10 mm Druck getr.): 0.1260 g AgCl, 0.0501 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_3H_7O_6PAg_2$ (385.91). Ber. Ag 55.94, P 8.03.

Gef. » 56.08, » 8.23.

Zerlegt man das in Wasser suspendierte Silbersalz mit Schwefelwasserstoff, so entsteht wieder die α -Glycerin-phosphorsäure, aus der sich nach Belieben das amorphe, leicht lösliche oder das krystallisierte, schwer lösliche Bariumsalz bereiten läßt.

Umgekehrt kann man auch das krystallisierte glycerin-phosphorsäure Barium in die Silberverbindung verwandeln, indem man es erst in Wasser löst, dann die Lösung unter stark vermindertem Druck bis zur passenden Konzentration eindampft und nun mit Silbernitrat versetzt.

Di-(aceto- \square -glycerin)-mono-phosphorsäure. $(C_6H_{11}O_3)_2PO_2H$.

Ihr Bariumsalz ist in der Mutterlauge des aceton-glycerin-phosphorsäuren Bariums enthalten. Man gewinnt es durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum bei 40° Badtemperatur, Aufnehmen des Rückstandes in wenig Methylalkohol und langsames Verdunsten des Methylalkohols. Ausbeute 0.8 g oder 2% der Theorie.

In viel besserer Ausbeute erhält man das Salz, wenn bei der Phosphorylierung nicht Chinolin, sondern Pyridin benutzt wird. Dementsprechend läßt man zu einer Mischung von 6.6 g Aceton-glycerin ($1/20$ Mol.) und 20 ccm Pyridin 3.9 g $POCl_3$ ($1/40$ Mol.), das mit 10 ccm trockenem Pyridin vermischt ist, langsam unter Schütteln bei -20° zutropfen. Die Mischung bleibt $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei -20° , dann noch $1\frac{1}{2}$ Stde. ohne Abkühlung stehen und wird nun unter Umrühren in ein Gemisch von etwa 350 ccm Wasser und Eis, dem 10 ccm verd. Schwefelsäure (25%) zugesetzt sind, eingegossen. Man entfernt nun die Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat, saugt über Tierkohle ab, fällt im Filtrat das gelöste Silber durch Schwefelwasserstoff, filtriert wiederum und schüttelt mit 30 g krystallisiertem Bariumhydroxyd, so daß die Reaktion der Lösung ausgesprochen alkalisch ist. Ohne Filtration des Bariumsulfats wird unter 15–20 mm aus einem Bade von 40° abdestilliert, bis das Pyridin verjagt ist. Man verdünnt wieder auf 250 ccm, leitet Kohlensäure ein, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, filtriert und verdampft wiederum unter geringem Druck

aus einem Bade von 40° fast zur Trockne. Der Rückstand wird mit 75 ccm Wasser aufgenommen, von wenig Bariumcarbonat abfiltriert und dann wiederum unter geringem Druck auf etwa 20 ccm eingeengt, wobei Krystallisation des aceton-glycerin-phosphorsauren Bariums stattfindet. Um diese zu vervollständigen, fügt man 30 ccm Alkohol zu. Ausbeute etwa 2.4 g. Die Mutterlauge enthält das di-(aceton-glycerin)-*mono*-phosphorsaure Barium. Sie wird bei 20 mm verdampft, der Rückstand mit 20 ccm heißem Methylalkohol aufgenommen, und die Lösung entweder an der Luft verdunstet oder mit Essigäther versetzt. Dabei scheidet sich das Salz in feinen, seidenglänzenden Nadelchen aus. Es wird abgesaugt, gepreßt und mit Essigäther gewaschen. Zur völligen Reinigung löst man in der 4-fachen Menge warmen Methylalkohol und versetzt mit der 40-fachen Menge Essigäther. Ausbeute an reinem Salz 4 g oder 23 % der Theorie. Das lufttrockne Salz verlor bei 138° und 14 mm nicht an Gewicht.

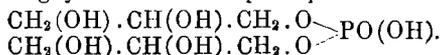
0.1788 g Sbst.: 0.2394 g CO₂ (H₂O verunglückt). — 0.1708 g Sbst.: 0.0507 g BaSO₄, 0.0497 g Mg₂P₂O₇.

C₂₄H₄₄O₁₆P₂Ba (787.76). Ber. C 36.56, Ba 17.45, P 7.87.

Gef. » 36.53, » 17.47, » 8.10.

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, Methylalkohol und Chloroform, erheblich schwerer in Äthylalkohol, Essigäther, Aceton, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin. Versetzt man die Chloroformlösung mit Äther, so entsteht eine dicke, klare Gallerte. Die wäßrige Lösung gibt mit Silber-, Blei- und Quecksilbersalzen keinen Niederschlag.

Di-glycerin-*mono*-phosphorsäure,



Eine Lösung von 3 g di-(aceton-glycerin)-*mono*-phosphorsaurem Barium in 30 ccm Wasser wird bei 60° mit 11 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt und 12 Min. auf derselben Temperatur gehalten, dann rasch abgekühlt und mit einem mäßigen Überschuß von Bariumhydroxyd versetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch ist. Man fällt dann den Überschuß von Baryt mit Kohlensäure und verdampft das Filtrat unter 15–20 mm aus einem Bade von 40°. Der glasige Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und die von einer geringen Menge Bariumcarbonat abfiltrierte Lösung im Vakuum-Exsiccator verdunstet. Der ganz amorphe, etwas klebrige Rückstand wird zunächst mehrmals mit absolutem Alkohol ausgelaugt, wobei auch etwas unverändertes di-(aceton-glycerin)-*mono*-phosphorsaures Salz in Lösung geht. Verreibt man ihn schließlich noch unter Äther, so entsteht ein farbloses

Pulver. Ausbeute etwa 2.2 g. Da es bisher nicht gelang, das Salz zu krystallisieren, so wurde das amorphe Präparat analysiert, nachdem es bei 56° und 12 mm getrocknet war.

0.2074 g Sbst.: 0.1750 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.2930 g Sbst.: 0.1093 g BaSO₄, 0.1051 g Mg₂P₂O₇.

C₁₂H₂₈O₁₆P₂Ba (627.64). Ber. C 22.94, H 4.50, P 9.88, Ba 21.90.
Gef. » 23.02, » 4.48, » 9.99, » 21.96.

Das di-glycerin-mono-phosphorsaure Barium ist in Wasser sehr leicht, dagegen in den gebräuchlichen indifferenten, organischen Solvenzien entweder sehr schwer oder gar nicht löslich. Die konz. wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid, Kupferniträt und Zinkchlorid keinen Niederschlag.

Glykolchlorhydrin-phosphorsäure, Cl.CH₂.CH₂.O.PO(OH)₂.

Zu einer Mischung von 3.1 g trockenem Glykol und 20 ccm trockenem Pyridin läßt man bei -20° unter Umschütteln ein Gemisch von 15.3 g Phosphoroxchlorid mit 40 ccm trockenem Pyridin zutropfen. Nachdem die Mischung noch 1½ Stdn. bei -20° aufbewahrt ist, wird sie in 1 l Wasser, das mit Eis und 60 ccm verd. Schwefelsäure (25 %) vermischt ist, unter Umrühren eingetragen. Man entfernt dann die Salzsäure durch Schütteln mit Silbercarbonat, fällt im Filtrat das Silber mit Schwefelwasserstoff, filtriert und fügt einen kleinen Überschuß von krystallisiertem Bariumhydroxyd zu. Ohne Filtration wird nun die alkalische Flüssigkeit unter 15—20 mm aus einem Bade von 40° verdampft, bis das Pyridin verjagt ist. Diese Operation wird durch starkes Schäumen erschwert und dauert 2—3 Stdn. Man fällt dann den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und verdampft das Filtrat in der gleichen Weise bei 40°. Der Rückstand wird mit 500 ccm Wasser aufgenommen, filtriert und wiederum bei 40° auf etwa 125 ccm eingeengt. Versetzt man nun langsam mit Methylalkohol, so krystallisiert das glykolchlorhydrin-phosphorsaure Barium in farblosen, lanzettförmigen Nadeln. Ausbeute 8 g oder 46 % der Theorie.

Das Bariumsalz enthält annähernd 3 Mol. Wasser, die bei 138° und 10—15 mm völlig entweichen:

0.2138 g Sbst. verloren 0.0309 g H₂O. — 0.2195 g Sbst. verloren 0.0325 g H₂O. — 0.2070 g Sbst. verloren 0.0302 g H₂O. — 0.2056 g Sbst. verloren 0.0300 g H₂O.

C₂H₄O₄ClPBa + 3H₂O (349.96).

Ber. H₂O 15.44. Gef. H₂O 14.45, 14.81, 14.59, 14.60.

Das getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

0.1829 g Sbst.: 0.0561 g CO₂, 0.0259 g H₂O. — 0.1691 g Sbst.: 0.1334 g BaSO₄, 0.0640 g Mg₂P₂O₇. — 0.1870 g Sbst.: 0.1474 g BaSO₄, 0.0719 g Mg₂P₂O₇. — 0.1280 g Sbst.: 0.1010 g BaSO₄. — 0.1785 g Sbst.: 0.0858 g AgCl.

C₂H₄O₄ClPBa (295.91).

Ber. C 8.11, H 1.36, P 10.48, Ba 46.44, Cl 11.98.
Gef. » 8.37, » 1.59, » 10.54, 10.70, » 46.43, 46.40, 46.44, » 11.88.

Die kalt bereitete, konzentrierte wäßrige Lösung scheidet beim Kochen einen Teil des Salzes in Krystallen aus, die sich beim Abkühlen wieder lösen.

Silbersalz, Cl.CH₂.CH₂.O.PO₃Ag₂. Es fällt aus der kalt bereiteten Lösung des Bariumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat in feinen Nadelchen aus, die am Licht, besonders in feuchtem Zustand, grau werden.

Für die Analyse wurde bei 56° und 12 mm getrocknet.

0.2032 g Sbst.: 0.1552 g AgCl.

C₂H₄O₄ClPAg₂ (374.34). Ber. Ag 57.66. Gef. Ag 57.50.

Das Bleisalz fällt aus der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes durch Bleinitrat als farbloser, amorpher Niederschlag.

189. Emil Fischer †: Wanderung von Acyl bei den Glyceriden¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juni 1920.)

Bisher hat man bei der Synthese von Glyceriden wohl allgemein angenommen, daß die im Molekül schon vorhandenen Acyle ihre Stellung unverändert behalten, auch wenn andere Gruppen, z. B. Halogen, durch Substitution entfernt werden. Auf dieser Voraussetzung beruhen viele Schlüsse über die Struktur der Mono- und Diglyceride, sowie der gemischten Triglyceride. Als Beispiel führe ich nur die der Neuzeit angehörenden Untersuchungen von A. Grün und seinen Mitarbeitern an²⁾.

¹⁾ Die folgende Abhandlung gelangt ohne wesentliche Veränderungen, in der Form zum Abdruck, in welcher sie beim Tode Emil Fischers vorlag. Fischer beabsichtigte, ihr Ergebnis noch durch einige weitere Experimente zu stützen. Sein Mitarbeiter Dr. Ernst Pfähler, der auch die anderen Versuche ausführte, hat diese Ergänzungen vorgenommen. Ein kurzer Bericht darüber ist in den theoretischen Teil aufgenommen, aber als nachträglicher Zusatz ausdrücklich gekennzeichnet.
M. Bergmann.

²⁾ B. 38, 2284–87 [1905]; 40, 1793 [1907]; 43, 1288 [1910]; 45, 3420 [1912].