

## 49. Ad. Grün und R. Limpächer:

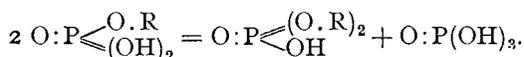
## Spaltung asymmetrischer Glyceride in die Antipoden, II.: Über optisch aktive Glycerid-phosphorsäuren und die Thermolabilität des Drehungsvermögens ihrer Salze.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht A.-G. in Außig a. d. E.]

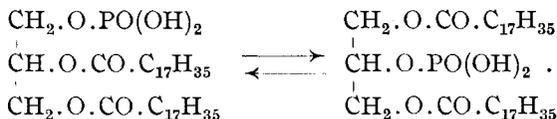
(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

In der voranstehenden Mitteilung beschrieben wir die merkwürdige Beobachtung, daß Lösungen der *d*- und der *l*-Form des  $\alpha, \beta$ -distearoyl-glycerin-schwefelsauren Kaliums je nach Umständen die Ebene des polarisierten Lichtes sehr stark oder aber überhaupt nicht drehen. Selbstverständlich war anzunehmen, daß die dort beschriebene Thermolabilität des Drehungsvermögens, bedingt durch die des Aggregationszustandes, nicht auf die Salze der Diglycerid-schwefelsäure-ester beschränkt sein kann, sondern daß sie sich auch sonst bei asymmetrischen Verbindungen mit Neigung zur Molekül-Assoziation beobachten lassen wird. Vor allem waren strukturell-ähnliche Verbindungen in dieser Richtung zu prüfen, wie andere Salze der Ester von Diglyceriden mit mehrbasischen Mineralsäuren. Von diesen sind die Salze der Phosphorsäure-ester am wichtigsten, weil ja die Glycerophosphatide zu ihnen gehören. Wir gingen deshalb zunächst daran, den  $\alpha, \beta$ -Distearin-phosphorsäure-ester in gleicher Weise wie den Schwefelsäure-ester in Form des Strychnin-Salzes in seine optischen Antipoden zu spalten und das Verhalten derselben zu untersuchen.

Die Darstellung des Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters verläuft weniger glatt als die des Schwefelsäure-esters, weil, wie schon der eine von uns beiden mit Kade fand<sup>1)</sup>, und wie wir kürzlich bestätigten<sup>2)</sup>, dieser primäre Ester sich leicht unter Bildung des sekundären Esters und freier Phosphorsäure umlagert:



Obwohl durch diese Selbst-Umesterung ungefähr die Hälfte des primären Reaktionsproduktes verbraucht wird, stört sie doch nur wenig, weil die Löslichkeiten der Salze beider Ester von einander sehr verschieden sind. Wir konnten deshalb die durch direktes Neutralisieren des Ester-Gemisches erhaltenen Strychnin-Salze leicht vollständig trennen. Der  $\alpha, \beta$ -Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-ester neigt aber auch noch zu einer zweiten Art Umlagerung, der Acyl-Wanderung unter Bildung des  $\alpha, \alpha'$ -Distearoyl-glycerin- $\beta$ -phosphorsäure-esters:



Während sich nun ein Salz des primären Esters nicht mehr so leicht in das des sekundären Esters umlagert, bleibt die Tendenz zur Isomerisierung auch in den Salzen erhalten. Dazu kommt, daß das Strychnin-Salz unangenehme Eigenschaften hat, die das Fraktionieren erschweren,

<sup>1)</sup> B. 45, 335 [1912].<sup>2)</sup> B. 59, 1346 [1926].

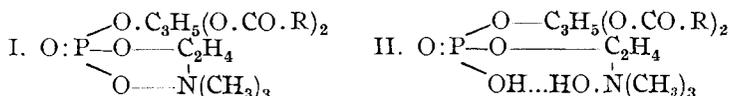
wenigstens verlangsamten, wodurch wiederum der Umlagerung in das nicht-spaltbare Strukturisomere Vorschub geleistet wird. Immerhin gelang die Zerlegung des Strychnin-Salzes in Fraktionen, aus denen durch Umsetzung Kaliumsalze erhalten wurden, die sich als optische Antipoden erwiesen (bis auf eine Fraktion, die des  $\alpha,\alpha'$ -Distearin-Derivats). Die aktiven Präparate enthalten zwar wahrscheinlich noch etwas vom symmetrischen Isomeren beigemischt, vielleicht auch Racemat, aber die Gewichtsmengen der *rechts*- und *links*-Fraktionen und ihre Drehungswerte stimmen so gut überein, daß die Produkte für unseren Zweck genügten. Dieser war ja zunächst nur, zu prüfen, ob bei den aktiven Formen des  $\alpha,\beta$ -distearin-phosphorsauren Kaliums dieselbe Anomalie, außerordentliche Thermolabilität der optischen Drehung, auftritt, wie beim Salz des Schwefelsäure-esters. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Lösungen der Fraktionen zeigen zwar in der Wärme keine deutliche Drehung, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie aber aktiv. Die Drehung ist geringer als die des distearin-schwefelsauren Kaliums, aber im Vergleich zu den Drehungswerten der bisher bekannten aktiven Glyceride, die aus aktivem Material synthetisiert werden, ist sie sogar ziemlich hoch.

Daß auch die Salze der  $\alpha,\beta$ -Diglycerid-phosphorsäuren ein verhältnismäßig hohes Drehungsvermögen zeigen, wenn man sie nur unter den geeigneten Bedingungen prüft, ist auch aus dem folgenden Grunde interessant: Bekanntlich haben Willstätter und Lüdecke festgestellt, daß die durch Spaltung eines Lecithins erhaltene Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure, bzw. ihr Bariumsalz, ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen aufweist, als das Lecithin selbst<sup>3)</sup>. Man hat darin eine Unstimmigkeit erblickt und glaubte sogar, sie nur damit erklären zu können, daß die untersuchten Lecithin-Präparate eine hochaktive Beimengung unbekannter Art enthalten hätten<sup>4)</sup>. Unsere Beobachtungen zeigen aber, daß sich unter den geeigneten Bedingungen das Salz eines Diglycerid- $\alpha$ -phosphorsäure-esters viel stärker aktiv erweisen kann, als das der Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure. Nun ist man wohl berechtigt, vom Verhalten der Diglycerid-phosphorsäure-ester im allgemeinen, auf das der Lecithine im besonderen zu schließen. Man darf sogar annehmen, daß die Thermolabilität des Aggregationszustandes und der optischen Drehung bei den Lecithinen noch mehr hervortritt, weil sie ja typische Kolloide sind. Die außerordentliche Erhöhung der Drehung wird also bei Lecithin-Lösungen vielleicht in einem viel größeren Temperatur- und Konzentrations-Bereich zu beobachten sein.

Übrigens scheint es uns sehr wohl möglich bzw. verständlich, daß die Lecithine auch schon an sich, d. h. unabhängig vom Zustand ihrer Lösungen, ein beträchtlich größeres Drehungsvermögen besitzen als die Salze der Glycerin- $\alpha$ -phosphorsäure und der  $\alpha,\beta$ -Diglycerid- $\alpha'$ -phosphorsäure. In den Lecithinen ist das Cholin-Radikal nicht nur durch die Veresterung seines alkoholischen Hydroxyls an die Phosphorsäure gebunden, sondern, nachdem die Lecithine innere Salze sind, auch durch die basische Hydroxylgruppe. Dadurch entsteht aber ein Ring, und Ringschluß bewirkt bekanntlich in der Regel eine wesentliche Erhöhung des Drehungsvermögens. Dabei ist es gleichgültig, ob den Lecithinen die „anhydrische“ Formel I oder die „Hydratform“ II zugeschrieben wird.

<sup>3)</sup> B. 37, 3753 [1904].

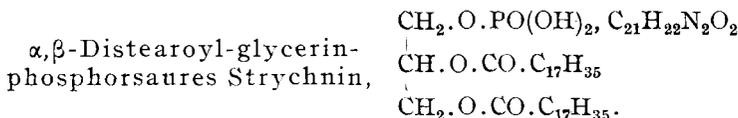
<sup>4)</sup> Karrer und Salomon, Helv. chim. Acta 9, 10 [1926].



Im zweiten Fall wäre der Ring durch eine Nebenvalenz geschlossen, aber Ringschluß durch Nebenvalenz kann erst recht eine bedeutende Erhöhung des Drehungsvermögens bewirken. Der Einfluß des Ringschlusses auf das Drehungsvermögen wird sich durch Vergleichung aktiver Cholin-Salze von  $\alpha, \beta$ -Diglycerid-phosphorsäuren mit den entsprechenden Lecithinen feststellen lassen.

Weitere Aufschlüsse erwarten wir insbesondere von der Untersuchung solcher Verbindungen, die einerseits schon in molekulardispersem Zustande (oder vielleicht besser gesagt, als Monomere) meßbare Drehung zeigen, andererseits aber auch leicht in den kolloiden Zustand übergehen. Vielleicht werden sich schon die Phosphorsäure-ester der zweisäurigen Diglyceride für diesen Zweck eignen. Die experimentelle Durchführung solcher Versuche und die Auswertung ihrer Ergebnisse erfordert aber besondere Vorsicht wegen der Fähigkeit, man kann sagen: wegen des Bestrebens, der  $\alpha, \beta$ -Diglyceride und ihrer Mineralsäure-ester, sich bis zur Erreichung eines Gleichgewichts-Zustandes in die symmetrischen Isomeren umzulagern. Ob diese Umlagerung eintritt und wie weit sie geht, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Man sollte diesem Umstand künftighin auch bei der Untersuchung natürlicher Lecithine und ihrer Abbauprodukte Rechnung tragen. Man wird dann aus der Auffindung von Glycerin- $\beta$ -phosphorsäure nicht mehr ohne weiteres schließen, daß das untersuchte Lecithin ein Derivat dieser Verbindung sein muß, und man wird namentlich bei Schlußfolgerungen auf die Mengenverhältnisse zwischen Derivaten der symmetrischen und der unsymmetrischen Glycerin-phosphorsäure in den Lecithinen vorsichtig sein.

### Beschreibung der Versuche.



In die Schmelze von 62.46 g Distearin wurden 14.21 g Phosphorsäure-anhydrid ( $\frac{1}{10}$  Mol.) eingerührt, 5 Min. reagieren gelassen, zum noch klarflüssigen Reaktionsprodukt langsam 3.7 g Wasser ( $\frac{2}{10}$  Mol. = 3.6 g) in Äther-Suspension gegeben und bis zum Erstarren durchgeknetet. Nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf  $85^\circ$  lösten wir das Reaktionsgemisch in warmem Benzol und fällten mit einigen Tropfen Wasser und Alkohol den größten Teil der freien Phosphorsäure aus. Die abdekantierte Lösung wurde mit Strychnin, gelöst in Chloroform, gegen Lackmoid neutralisiert, im Vakuum bei  $45\text{--}50^\circ$  Badtemperatur eingedampft, der Rückstand getrocknet und dann mit kochendem Aceton ausgezogen. Das nicht umgesetzte Distearin und das Strychnin-Salz des sekundären Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters gehen in Lösung, zurück bleiben Strychnin-Phosphat und das Strychnin-Salz des primären Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters. Aus diesem Gemisch kann das Strychnin-Phosphat mit Wasser ausgezogen werden, ohne daß sich das Strychnin-Salz des Esters zersetzt. Dieses wird im Vakuum über Phosphor-pentoxyd vollkommen getrocknet, in Benzol aufgenommen, mit Aceton ge-

fällt und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt ungefähr 40%; daneben wird ebensoviel Strychnin-Salz des sekundären Esters erhalten (s. unten), die Umsetzung verläuft demnach befriedigend.

Das Salz bildet ein weißes Krystallmehl; es schmilzt in der evakuierten Capillare bei ungefähr 195<sup>0</sup> zu einzelnen durchscheinenden Tröpfchen, die über 200<sup>0</sup> dünnflüssig werden und sich dann sofort zersetzen. Es löst sich nicht in Wasser, Äther, Petroläther, sehr wenig in heißem Aceton, leicht in Benzol und besonders in Chloroform. Die Verbindung reagiert (wie primäres Strychnin-Phosphat) gegen Lackmoid neutral, gegen Thymol-phthalein als zwei-basische Säure.

Optische Drehung in 3-proz. Chloroform-Lösung:  $[\alpha]_D^{17.5} = -14.7^0$ .

0.3242 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation: 35.84 mg KOH, 0.9963 g Sbst. zur Verseifung: 217.87 mg KOH. Zur Kontrolle wurde die bei der Verseifungszahl-Bestimmung erhaltene Lösung wieder mit Salzsäure gegen Lackmoid titriert<sup>5)</sup>; Verbrauch: 7.38 ccm, entsprechend 215.53 mg KOH. — 0.1985 g Sbst.: 0.5056 g CO<sub>2</sub>, 0.1698 g H<sub>2</sub>O. — 0.1871 g Sbst.: 4.20 ccm N (0<sup>0</sup>, 760 mm). — 0.1802 g Sbst.: 0.0194 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>60</sub>H<sub>99</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>P (1038.85).

Ber. Neutralisat.-Zahl 108.0, Verseif.-Zahl 216.1, Basen-Zahl 216.1.

Gef. „ „ 110.5, „ „ 218.6, „ „ 216.3.

Ber. C 69.32, H 9.52, N 2.70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6.85. Gef. C 69.47, H 9.57, N 2.81, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 6.87.

$\alpha, \beta$ -Distearoyl-glycerin-phosphorsaures Kalium,  
 C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.CO.O.CH<sub>2</sub>.CH(O.CO.C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>).CH<sub>2</sub>.O.PO(OK)<sub>2</sub>.

Das Strychnin-Salz wird in heißem Benzol gelöst, mit heißem, kohlen-dioxyd-freiem Aceton versetzt, Thymol-phthalein zugegeben und mit n/2-alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Das so ausgefällte Kaliumsalz wird abfiltriert, mit heißem Aceton strychnin-frei gewaschen, in Benzol aufgenommen, die Lösung von geringen Mengen ungelösten Kaliumphosphats abfiltriert und mit Aceton gefällt. Die Ausbeute an reinem Salz schwankte bei verschiedenen Operationen von 40—70%.

Zur Kontrolle wurde das Salz direkt dargestellt. Die durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Phosphorpentoxyd und Wasser in Äther auf Distearin erhaltene Schmelze wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung wie angegeben durch Ausfällen der freien Phosphorsäure gereinigt und dann bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, wobei der primäre Distearin-phosphorsäure-ester auskrystallisierte, während der sekundäre Ester gelöst blieb. Wir reinigten den freien Ester durch rasches Umkrystallisieren aus Benzol, neutralisierten seine Lösung mittels alkoholischer Lauge gegen Phenol-phthalein, ließen bei Zimmer-Temperatur krystallisieren, nahmen wieder in Benzol auf, filtrierten von ein wenig ungelöst bleibendem Kaliumphosphat ab und fällten das Salz des Esters mittels Acetons. Es erwies sich als vollkommen identisch mit der auf dem Wege über das Strychnin-Salz dargestellten Verbindung.

Das Salz bildet ein weißes, hygroskopisches Pulver, ohne erkenntliche Krystallstruktur, das sich in Äther, Petroläther und Aceton nicht, in Alkohol sehr schwer, in Benzol und Chloroform leichter löst. Mit Wasser gibt es eine kolloide Lösung.

<sup>5)</sup> Dabei wird das freie Strychnin und das Alkali der bei der Verseifung gebildeten Verbindungen Kaliumstearat und Dikaliumphosphat titriert. (Letzteres reagiert gegen Lackmoid als einsäurige Base.) Die äquivalente Menge Alkali, ausgedrückt in mg KOH pro 1 g ursprünglicher Substanz, bezeichnen wir als „Basen-Zahl“ (vergl. Anm. 8 der voranstehenden Mitteilung).

0.9106 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 130.25 mg KOH. — 0.1950 g Sbst.: 0.4281 g CO<sub>2</sub>, 0.1693 g H<sub>2</sub>O. — 0.4366 g Sbst.: 0.0622 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>35</sub>H<sub>75</sub>O<sub>8</sub>PK<sub>2</sub> (780.84). Ber. C 59.94, H 9.68, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 9.10, Verseif.-Zahl 143.7.  
Gef. „ 59.88, „ 9.72, „ 9.09, „ 143.0.

Zur Spaltung des Distearin-phosphorsäure-esters in die optischen Antipoden fraktionierten wir das Strychnin-Salz und verwandelten die Fraktionen in Kaliumsalze. Die Lösung von etwa 20 g Strychnin-Salz in 250 ccm warmem Benzol wurde bis zur beginnenden Trübung mit Aceton versetzt, durch Zusatz von wenig Benzol wieder geklärt, dann bei ungefähr 25° krystallisieren gelassen. Die mit Aceton verdünnte Mutterlauge gab bei 0° eine zweite, bei -20° eine dritte Fraktion; alle Fraktionen wurden aus Benzol-Aceton ohne Erwärmen der Lösungen umkrystallisiert. Die Krystalle waren mehr oder weniger schleimig, die Trennung von den Mutterlauen durch Abnutschen ging deshalb — in Ermangelung einer geeigneten Zentrifugiervorrichtung — nur langsam vonstatten. Es bestand also die Möglichkeit, daß sich beträchtliche Mengen des Salzes umlagern konnten unter Bildung des nicht spaltbaren  $\alpha, \alpha'$ -Distearin-phosphorsäure-esters.

Die einzelnen Fraktionen wurden wie das nicht-fraktionierte Strychnin-Salz in benzolisch-acetonischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge umgesetzt. Die so erhaltenen Kaliumsalze zeigten bei der polarimetrischen Untersuchung dasselbe Verhalten wie die distearin-schwefelsauren Salze<sup>6)</sup>. An den Lösungen in Benzol-Kohlenwasserstoffen, Chlor-kohlenwasserstoffen usw. konnte in der Wärme, über 30—40°, keine deutliche Drehung beobachtet werden. Dagegen erwiesen sich die Substanzen, mit Ausnahme des Salzes aus der am schwersten löslichen Strychnin-Salz-Fraktion<sup>7)</sup>, nach dem Abkühlen der Lösungen durchwegs als aktiv, und zwar nimmt der Drehungswert mit der Zeit zu, bis durch die beginnende Krystallisation weitere Ablesungen unmöglich werden. Der Vorgang ist auch in diesem Falle umkehrbar; die bei 15—20° relativ stark aktiven Lösungen werden beim Erwärmen auf etwa 40° inaktiv, nach dem zweiten Abkühlen findet man aber wieder das ursprüngliche Drehungsvermögen. Dieses ist also, wie bei den Salzen der Distearin-schwefelsäure, vor allem von der Einhaltung einer bestimmten Temperatur-Grenze abhängig, dann vom Alter und zum Teil auch vom Elektrolyt-Gehalt der Lösungen; es wird also durch den Zustand des Gelösten bedingt, vermutlich durch die Ausbildung von Molekülaggregaten.

Beim Polarisieren 0.3-proz. Benzol-Lösungen bei 15° im 2-dm-Rohr fanden wir die Höchstwerte:

1. Hauptfraktion <sup>7)</sup>	$\alpha_D$	.....	0°	
2. „	„	.....	-2.5°	entsprechend $[\alpha]_D^{15} = -4.16^\circ$
3. „	„	.....	-3.0°	„ „ = +500°
4. „	„	.....	+2.4°	„ „ = +400°.

Lösungen des racemischen Salzes zeigten unter den gleichen Bedingungen nicht die geringste Drehung.

Die Drehungswerte sind an sich beträchtlich, aber im Vergleich zu denen der distearin-schwefelsauren Salze gering. Wir behaupten nicht, daß die reinen Antipoden vorliegen. Andererseits müssen wir aber hervorheben,

<sup>6)</sup> siehe die voranstehende Mitteilung.

<sup>7)</sup> Diese Fraktion besteht offenbar aus dem Derivat des symmetrischen ( $\alpha, \alpha'$ -) Distearins. Die Bildung dieses Nebenproduktes läßt sich nicht vermeiden.

daß wir bei der Fraktionierung des Strychnin-Salzes ungefähr gleiche Gewichtsmengen *rechts*- und *links*-Fraktionen erhielten, und daß die Höchstwerte der Drehungen bei den Hauptfraktionen wenigstens in der Größenordnung übereinstimmen. Insbesondere ist aber zu bedenken, daß ja die an den kolloiden Lösungen der distearin-schwefelsauren und distearin-phosphorsauren Salze beobachteten Drehungswerte evident vom Zustand der gelösten Substanzen abhängen, daß ferner die Zustände beider Stoffe unter gleichen Bedingungen sehr verschieden sein können, so daß ein direkter Vergleich der Drehungswerte wahrscheinlich überhaupt nicht angängig ist.

Aus der Strychninsalz-Fraktion, die das am stärksten aktive Kaliumsalz gab, wurde auch noch unter möglichst schonenden Bedingungen der freie Ester abgeschieden und geprüft. Wir versetzten die benzolische Lösung bei 20° mit acetonischer Schwefelsäure, filtrierten vom Strychnin-Sulfat und polarisierten die Lösung, auch unter Zusatz von Uranylнитrat, Borsäure u. dergl. Der Ester zeigte in keinem Falle eine wahrnehmbare Drehung, ebensowenig das aus ihm durch Neutralisation dargestellte Kaliumsalz. Nachdem bei der direkten Darstellung des Kaliumsalzes aus der gleichen Strychninsalz-Fraktion ein relativ stark aktives Präparat erhalten wurde, muß bei der Zerlegung mit Säure Racemisierung eingetreten sein.

[Bis- $\alpha,\beta$ -distearoyl-glycerin]-phosphorsaures Strychnin,  
 $[C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2O]_2PO(OH), C_{21}H_{22}N_2O_2$ .

Bei der Isolierung des distearoyl-glycerin-phosphorsauren Strychnins bleibt, wie schon angegeben, das Salz des sekundären Esters zusammen mit nicht umgesetztem Distearin in der acetonischen Mutterlauge. Beim Abkühlen derselben scheiden sich beide Bestandteile aus, die durch Umkrystallisieren aus Benzol von einander getrennt werden. Ausbeute etwa 40%. Weiße, undeutliche Kryställchen, die in der evakuierten Capillare bei 59° zu durchscheinenden Tröpfchen sintern, bei 63–65° dünnflüssig werden und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Das Salz ist in allen organischen Solvenzien wesentlich leichter löslich als das Salz des primären Esters; es reagiert gegen Lackmoid neutral, gegen Thymol-phthalein als einbasische Säure.

Drehung in 0.3-proz. chloroformischer Lösung:  $[\alpha]_D^{17.5} = -5.6^0$ .

0.2492 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 8.87 mg KOH. — 0.1962 g Sbst.: 0.5192 g CO<sub>2</sub>, 0.1881 g H<sub>2</sub>O. — 0.0970 g Sbst.: 1.35 ccm N (0°, 760 mm). — 0.0913 g Sbst.: 0.0062 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>99</sub>H<sub>173</sub>O<sub>14</sub>PN<sub>2</sub> (1645.44).

Ber. C 72.20, H 10.60, N 1.70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 4.32, Neutralisat.-Zahl 34.1.

Gef. „ 72.17, „ 10.73, „ 1.73, „ 4.33, „ „ 35.6.

[Bis- $\alpha,\beta$ -distearoyl-glycerin]-phosphorsaures Kalium,  
 $[C_3H_5(O.CO.C_{17}H_{35})_2O]_2PO(OK)$ .

Aus der benzolischen Mutterlauge des primären Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters (s. oben) wird durch Zusetzen der gleichen Menge Aceton der sekundäre Ester gefällt. Er wird durch Umfällen gereinigt und hierauf in benzolischer Lösung mit alkohol. Lauge neutralisiert. Zur Reinigung des erhaltenen Kaliumsalzes fällt man es wiederholt aus benzolischer Lösung mit Aceton. Weißes, hygroskopisches Pulver, ohne erkennbare Krystallstruktur; in Benzol und Chloroform leicht, in Äther, Petroläther und Aceton praktisch nicht löslich.

0.9094 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 187.20 mg KOH; die so erhaltene Lösung verbrauchte zur Neutralisation gegen Lackmoid 6.15 ccm Säure, entsprechend 187.41 mg KOH. — 0.1922 g Sbst.: 0.4899 g CO<sub>2</sub>, 0.1915 g H<sub>2</sub>O. — 0.2929 g Sbst.: 0.0248 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>78</sub>H<sub>150</sub>O<sub>12</sub>PK (1349.34). Ber. Verseif.-Zahl 207.9, Basen-Zahl 207.9.  
Gef. „ 205.8, „ 206.0.

Ber. C 69.38, H 11.21, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5.25. Gef. C 69.52, H 11.15, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5.40.

Die Isolierung eines aktiven Salzes des sekundären Esters gelang nicht. Wir zerlegten das Strychnin-Salz bei niedriger Temperatur in viele Fraktionen und setzten dieselben möglichst schonend in die Kaliumsalze um. Sie erwiesen sich sämtlich als inaktiv.

Hr. Ing. R. Winkler hat die Darstellung von primärem Distearinphosphorsäure-ester, die Umlagerung zu sekundärem Ester und die Trennung der beiden in Form der Kaliumsalze wiederholt, die — vielleicht technisch interessanten — Natriumsalze dargestellt und zahlreiche Kontrollanalysen ausgeführt. Wir danken ihm auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mitwirkung.

### 50. F. Adickes: Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Ameisensäure-ester (III. Mitteilung über Anlagerung von Alkali-alkoholaten an Säure-ester).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1926.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es unmöglich ist, zu entscheiden, ob die Natriumverbindung des Malonesters aus Ester und Alkoholat über die Anlagerungsverbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> entsteht. Hierüber Aufklärung zu erhalten, wurde auf dem Wege der Einwirkung von Malonsäure-diäthylester auf Natrium-methylat versucht. Aus einem gemischten Anlagerungsprodukt hätten bei der Alkohol-Abspaltung beide Alkohole entstehen müssen. Der Versuch scheiterte daran, daß die äquivalente Menge Methylalkohol in allen Lösungsmitteln auf Natrium-malonsäure-diäthylester umesternd einwirkt.

Damals war die Abhandlung H. Scheiblers<sup>2)</sup>, in der er das von mir (l. c.) auch schon beobachtete, schön krystallisierte Einwirkungsprodukt von Ameisensäure-ester auf Natriumäthylat als Natriumoxy-äthoxy-methylen, C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), beschreibt, soeben erschienen. Er bezeichnet dessen Entstehung über die Anlagerungsverbindung HC(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als wahrscheinlich. Da zu erwarten war, daß der so glatt entstehende, äther-unlösliche Körper C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) als äther- oder acetalartig nicht so leicht durch die äquivalente Menge Methylalkohol in ätherischer Suspension umgeestert würde, lockte der Versuch des indirekten Nachweises einer intermediären Anlagerung bei dieser der Natrium-malonesterbildung ganz analogen Reaktion. Das Gemisch der gegebenenfalls zu erwartenden Körper C(ONa)(OCH<sub>3</sub>) und C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wäre analytisch leicht nachzuweisen gewesen.

Meine Versuche zur Herstellung des Natriumoxy-äthoxy-methylens verliefen aber unerwartet. Ich erhielt zwar, wie schon früher, auch nach

<sup>1)</sup> B. 59, 2522 [1926].

<sup>2)</sup> B. 59, 1022 [1926].