

## 28. Erich Tiede und Heinz Chomse: Über Monocalciumphosphat als Grundlage von Organo-Phosphoren.

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

(Eingegangen am 22. Dezember 1934.)

Im Anschluß an unsere hier<sup>1)</sup> kürzlich veröffentlichten Versuche über die Luminescenz der Zähne haben wir die überraschende Beobachtung gemacht, daß Monocalciumphosphat,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ähnlich wie Borsäure<sup>2)</sup>, eine ausgezeichnete Grundlage für Organo-Phosphore ist. Erhitzt man mit Spuren organischer Verbindungen versetztes Monocalciumphosphat (z. B. Schering-Kahlbaum z. Anal.) gelinde, so bläht sich das Salz unter Wasser-Abgabe auf, und es bildet sich eine weiße, zähe, blasen-ziehende Masse, die nach dem Abkühlen z. T. außerordentlich hell leuchtende Präparate ergibt. Die Darstellung entspricht also ganz den Bedingungen der Präparation der bekannten Organo-Borsäure-Phosphore. Außer Borsäure sind vor einiger Zeit von M. Travniček Sulfat-Hydrate von Aluminium, Beryllium, Zirkonium und Thorium ebenfalls als geeignete anorganische Einbettungsmittel für Organo-Phosphore in einer auch in physikalischer Hinsicht interessanten Untersuchung beschrieben worden<sup>3)</sup>. Organische Grundlagen, wie z. B. Gelatine oder stark unterkühlte, gefrorene Alkohol-Lösungen, sind seit den vor vielen Jahren veröffentlichten grundlegenden Arbeiten von E. Wiedemann und J. v. Kowalski mehrfach untersucht worden<sup>4)</sup>.

Die theoretische Auswertung besonders der verwickelten physikalischen Vorgänge wird durch vergleichende Versuche mit den verschiedenen Einbettungs-Medien wesentlich gefördert, wie R. Tomaschek<sup>5)</sup>, der eine genaue physikalische Analyse einiger Borsäure-Phosphore im Vergleich zu den Lenard-Phosphoren durchgeführt hat, zeigen konnte.

Durch solche Versuche wird der Kreis der luminescenz-fähigen Moleküle im Sinne der Anschauungen von J. Stark<sup>6)</sup> beständig erweitert, aber auch für chemische Probleme hat die Auffindung neuer Präparate erhebliches Interesse, da in steigendem Maße Luminescenz-Effekte bei Konstitutions-Aufklärungen mitherangezogen werden<sup>7)</sup>.

Zunächst haben wir unsere neuen Monocalciumphosphat-Systeme mit Borsäure-Phosphoren verglichen, die durch dieselben organischen Verbindungen aktiviert waren. Wir haben dabei weitgehende Übereinstimmung, in einigen der bisher untersuchten Fälle aber auch charakteristische Unterschiede gefunden. Bei den fertigen Organo-Borsäure-Phosphoren liegen im Grundmaterial Entwässerungsstufen der Orthoborsäure vor, ohne, daß diese einer definierten wasser-ärmeren Borsäure zugeordnet werden können. Beim Calciummonophosphat geht beim Erhitzen auf etwa 100° das Molekül

<sup>1)</sup> B. **67**, 1988 [1934].

<sup>2)</sup> E. Tiede, B. **53**, 2214 [1920]; E. Tiede u. P. Wulff, B. **55**, 588 [1922]; E. Tiede u. A. Ragoss, B. **56**, 655 [1923]. Vergl. die historischen Bemerkungen von A. Mickwitz, B. **58**, 678 [1925].

<sup>3)</sup> M. Travniček, Ann. Physik [5] **17**, 654 [1933].

<sup>4)</sup> E. Wiedemann, Ann. Physik **34**, 446 [1888]; J. v. Kowalski, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 943 [1910]; G. C. Schmidt, Wied. Ann. Physik Chem. **58**, 103 [1896], Ann. Physik **65**, 247 [1921]; B. Batscha, B. **58**, 187 [1925], **59**, 311 [1926].

<sup>5)</sup> Ann. Physik **67**, 612 [1922].

<sup>6)</sup> Die Prinzipien der Atomdynamik, II (S. Hirzel, 1911); z. B. S. 221.

<sup>7)</sup> vergl. F. Bandow, Forsch. u. Fortschr. **1934**, 396: „Porphyrin-Phosphore“.

Krystallwasser verloren, aber erst beim Erhitzen auf etwa 250° bildet sich der für die maximale Phosphoreszenz-Fähigkeit erforderliche Zustand aus, der im wesentlichen einem Gemisch von Calcium-meta- und -pyro-phosphat entsprechen dürfte. Bei stärkerer Erhitzung und weitergehender Entwässerung verliert das Phosphat die Fähigkeit, Organo-Phosphore zu bilden. Die Darstellungstemperatur der neuen Phosphore liegt um etwa 100° höher, als die der Borsäure-Präparate, so daß sehr temperatur-empfindliche organische Substanzen auch aus diesem Grund sich verschieden verhalten können. Für alle beobachteten Unterschiede reicht aber diese Erklärung nicht aus, zumal wir bisher erst wenige Präparate hergestellt haben.

Die eigentliche Präparation erfolgt am besten in der Weise, daß man die abgewogenen Mengen Monocalciumphosphat mit den abgewogenen organischen Substanzen im Porzellanmörser fein zerreibt und dann auf einem Platinblech oder einem kleinen Porzellandeckel im Luftbade auf etwa 250° erhitzt, bis die Masse unter Bildung großer Blasen zähflüssig geworden ist. Nach der Abkühlung, die ähnlich, wie bei der Präparation der Borsäure-Phosphore, unter einer von einem Knistergeräusch begleiteten Kontraktion der Schmelzmasse vorsichtig, kann man die Lumineszenz-Effekte nach Erregung mit dem Eisenbogen mit oder ohne Schwarzglas-Filter in gewohnter Weise beobachten. Monocalciumphosphat, in der angegebenen Weise präpariert, aber ohne Zugabe von organischer Substanz, zeigt nur ein ganz schwaches bläuliches Nachleuchten, das auf winzige Spuren organischer Staub-Verunreinigungen zurückzuführen sein dürfte; doch sollen noch weitere Reinigungs-Versuche unternommen werden.

Besonders intensiv leuchtende Präparate bekamen wir bei der Zugabe von Uranin und von Terephthalsäure, die wir in Konzentrationen von  $\frac{1}{500}$  bis herunter zu  $\frac{1}{10000}$  dem Grundmaterial einlagerten. Bei diesen Verbindungen ergab sich ein fast identisches Verhalten im Vergleich zu den entsprechenden Borsäure-Phosphoren. Der Terephthalsäure-Calciumphosphat-Phosphor leuchtet nur nach kurzweiliger Anregung in sehr hellem, blauem Licht. Die Dauer des Nachleuchtens, das nach einigen Sekunden rasch abfällt, beträgt über eine Minute. Der Uranin-Phosphor wird auch durch Tageslicht und langwelligeres Bogenlicht zu lebhaftem, grünblauem Leuchten und entsprechender Fluoreszenz unter dem Schwarzglas-Filter der Analysen-Lampe erregt. In vollkommener Analogie zu dem Uranin-Borsäure-Präparat ändert sich bei der Abkühlung des Phosphors mit Hilfe von flüssiger Luft die Farbe des Leuchtens in ein reines Gelb bei erneuter Erregung des abgekühlten Präparates. Während aber  $\alpha$ -Oxy-naphthoesäure, in Borsäure eingelagert, hervorragende Phosphoreszenz zeigt, ergab dasselbe Präparat, in Calciummonophosphat eingebracht, nur ganz schwache Effekte. Auch mit Salicylsäure, die sich für die Borsäure-Präparation sehr gut eignet, verliefen unsere Versuche negativ; ebenso mit Phenanthrenchinon. Benzol-tri- und -tetracarbonsäuren ergaben gute Phosphat-Präparate. Anthracen versagt in beiden Fällen.

Die neuen Phosphore zeigen keine Druck-Zerstörung und kaum Aufspeicherung des eingestrahltten Lichtes. Wie die Borsäure-Systeme werden auch die neuen Präparate weder durch Kathoden-, noch durch Röntgen- oder Radium-Strahlen erregt. An der Luft verderben die Phosphore allmählich durch Wasser-Aufnahme. Betont sei, daß die Monocalciumphosphat-Organo-Phosphore streng zu unterscheiden sind von den Systemen, die wir als Ursache

der Luminescenz der Zähne kürzlich<sup>8)</sup> beschrieben haben. In Hydroxyl-Apatit eingelagerte Eiweiß-Substanzen sind hier Ursache der Luminescenz-Effekte. Die gleichen organischen Verbindungen ergaben, in Monocalciumphosphat eingebettet, keine Wirkung, die in Parallele hätte gesetzt werden können. Wir untersuchten schließlich noch, ob etwa metallische Zugaben in kleinster Konzentration im Monophosphat Luminescenz-Wirkungen auslösen können. Wie erwartet, wurden keinerlei Effekte beobachtet, als wir Kupfer, Wismut und auch Mangan als bekannte Phosphorogene erprobten. Das mit Kupfer versetzte Phosphat nahm eine bläuliche Eigenfarbe bei stärkerem Erhitzen an, während Kupferspuren im Hydroxyl-apatit zu rötlich gefärbten Produkten führen, die wir vor kurzem in einer Untersuchung über den Kupfer-Gehalt der Zähne<sup>9)</sup> eingehend beschrieben haben. Wir benutzen die Gelegenheit vorliegender Arbeit, um ergänzend zu unsern erwähnten Versuchen nachzutragen, daß bereits der englische Forscher Henry Basset<sup>10)</sup> im Jahre 1917 die zufällig bei Gebrauch eines Autoklaven beobachtete Rotfärbung geglühten Oxy-apatits unter Erwähnung der Gabrielschen Angaben auf Kupfer zurückführen konnte. Mit dem Kupfer-Gehalt der Zähne hat sich Basset nicht befaßt.

Unsere Versuche über Monocalciumphosphat als Grundlage von Organophosphoren werden fortgesetzt. Wir hoffen, besonders auch durch Übertragung der neu gefundenen Präparations-Bedingungen auf die anderen Erdalkalimonophosphate und die Prüfung einer größeren Anzahl organischer Verbindungen, allgemein wichtige neue Erkenntnisse auf dem in Rede stehenden Gebiet gewinnen zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir wieder für die dauernde materielle Unterstützung.

## 29. Adolf Sonn: Über die Konstitution der Pyrroline.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1934.)

Die aus Pyrrol und seinen *N*-Alkyl- und *C*-Alkyl-Derivaten durch Hydrierung mit Zinkstaub und Essigsäure oder Salzsäure entstehenden Dihydride werden im Sinne der Thieleschen Hypothese als  $\Delta^3$ -Pyrroline (II) aufgefaßt. Die isomeren  $\Delta^1$ - und  $\Delta^2$ -Pyrroline (Ia = Ib), die sich ohne Zweifel chemisch nicht unterscheiden, lassen sich aus  $\gamma$ -bromierten Ketonen durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen gewinnen. Nach den bisherigen Erfahrungen unterscheiden sich diese Basen darin, daß die  $\Delta^2$ -Pyrroline im Gegensatz zu den durch direkte Hydrierung erhaltenen Pyrrolinen sich an der Luft bräunen und unter gewöhnlichem Druck sich nicht unzersetzt destillieren lassen.

Für eine bequemere als die eben angegebene Darstellung von  $\Delta^2$ -Pyrrolinen erwiesen sich die nach Kohler<sup>1)</sup> durch Anlagerung von Nitro-paraffinen

<sup>8)</sup> B. 67, 1988 [1934].

<sup>9)</sup> B. 67, 1992 [1934].

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 111, 630 [1917]. Im Chem. Zentralblatt 1918 I, 605 sind diese Versuche nicht erwähnt. Wir haben auch hier Hrn. H. Basset jun. für frdl. Hinweis bestens zu danken.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 38, 889 [1916].