

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1937, Nr. 1.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

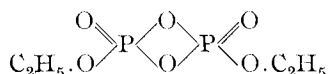
6. Januar.

1. Theodor Wagner-Jauregg und Herbert Griesshaber: Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Äther.

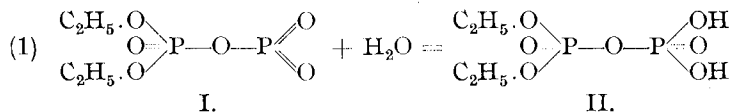
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 19. November 1936.)

1) Über die angebliche Diäthylpyrophosphorsäure.

K. Langheld und Mitarbeiter¹⁾ fanden, daß Diäthyläther beim Kochen mit Phosphorpentoxyd unter Bildung eines Anlagerungsproduktes reagiert, das als Äthylmetaphosphat formuliert wurde: $(C_2H_5)_2O + P_2O_5 = 2C_2H_5O \cdot PO_2$. Später wiesen R. H. A. Plimmer und W. J. N. Burch²⁾ durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform nach, daß dem Äthylmetaphosphat nicht die einfache Formel, sondern eine dimere zuzuschreiben ist, deren Konstitution sie folgendermaßen angaben:



Dagegen formulierten H. Wertyporoch und H. Kiekenberg³⁾, die das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung bestätigen konnten, das sogenannte Äthylmetaphosphat als unsymmetrisches Derivat des Phosphorpentoxydes entsprechend Formel I. Durch Wasser-Anlagerung soll daraus eine unsymmetrische Diäthylpyrophosphorsäure (II) entstehen:



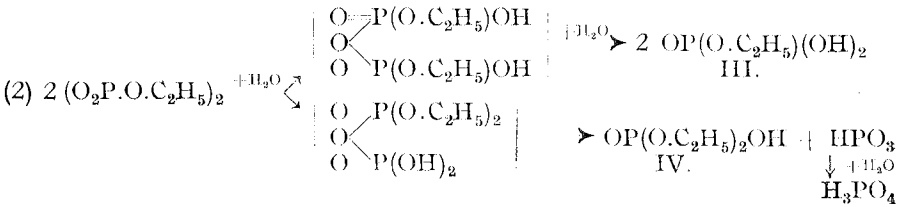
Demgegenüber hatte K. Langheld eine viel kompliziertere Gleichung für den Vorgang der Wasser-Anlagerung angegeben, wonach primär symmetrische und unsymmetrische Diäthylpyrophosphorsäure gebildet werden soll, die aber in Substanz nicht gefaßt werden konnten. Als Endprodukte der Hydrolyse wurden Diäthylphosphorsäure (IV), Mono-

¹⁾ B. **43**, 1857 [1910]; **44**, 2076 [1911]; **45**, 3753 [1912].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 292.

³⁾ Biochem. Ztschr. **268**, 8 [1934].

äthylphosphorsäure (III) und anorganische Metaphosphorsäure, die schließlich zu Orthophosphorsäure hydratisiert wird, angegeben:



Aus einer unsymmetrischen Diäthylpyrophosphorsäure der Formel II müßte voraussichtlich bei der milden Hydrolyse (7 Min. in $n/1$ -HCl bei 100°) der eine Phosphorsäure-Rest als anorganische Phosphorsäure abspaltbar sein, wie dies K. I. ohmann⁴⁾ sowie C. H. Fiske und Subbarow⁵⁾ für die (*unsymm.*) Adenosinpyrophosphorsäuren gezeigt haben. Wäre die von Wertyporoch und Kiekenberg für die Hydrolyse des Äthylmetaphosphates angegebene Gleichung (1) zutreffend, dann würde im Hydratisierungsprodukt des Äthylmetaphosphates (II) die Hälfte der gebundenen Phosphorsäure leicht abspaltbar sein. Wir fanden stets nur $1/5$ — $1/4$ der gesamten Phosphorsäure in leicht aufspaltbarer Form vor, auch dann, wenn die Wasser-Anlagerung möglichst schonend bei 0° vorgenommen wurde. Um zu prüfen, ob das Wasser-Anlagerungsprodukt des Äthylmetaphosphates überhaupt einheitlich oder ob es ein Gemisch ist, nahmen wir eine fraktionierte Fällung der schwach essigsäuren Lösung der Bariumsalze mit Alkohol vor. Dabei erhielten wir einen äthoxyreicheren Anteil mit schwer abspaltbarem Phosphat und eine zweite Fraktion, die wenig Äthoxyl enthielt, und in der die bei milder Hydrolyse anorganische Phosphorsäure liefernde Substanz angereichert war. Aus dieser Fraktion konnten wir ein Brucin Salz gewinnen, das sich als Salz der anorganischen Metaphosphorsäure erwies. Die Metaphosphorsäure wird bekanntlich in Gegenwart von verdünnter Säure leicht zu Orthophosphorsäure hydratisiert und täuscht so das Vorhandensein leicht abspaltbarer Phosphorsäure-Reste vor.

Das Brucinmetaphosphat besitzt die Zusammensetzung: 4 HPO₃, 3 Brucin, 16 H₂O (Schmp. 188—190°). Das gleiche abnorme molare Verhältnis von Säure:Base = 4:3 fanden wir auch im Acridinmetaphosphat 4 HPO₃, 3 C₁₃H₉N, 4 H₂O (Schmp. 275—278°, korr.) wieder, das wir zum Vergleich darstellten. Es ist bekannt, daß die Metaphosphorsäure in wäßriger Lösung in polymerisierter Form vorliegt. Eine 4-fach polymere Metaphosphorsäure der Konstitutionsformel O₂P.O.PO(OH).O.PO(OH).O.PO(OH)₂ besäße 3 primäre Hydroxylgruppen. Nimmt man an, daß nur diese zur Salzbildung mit schwachen Basen befähigt sind und daß die Säure (HPO₃)₄ dem Brucin und Acridinsalze zugrunde liegt, dann werden deren Summenformeln verständlich.

Übrigens entfallen auch im Acridinpyrophosphat⁶⁾ (2H₄P₂O₇, 3C₁₃H₉N; Schmp. 258—260°, korr.) auf 4 Atome Phosphor 3 Mol. Acridin. Dagegen zeigt das Acridin-orthophosphat (Schmp. 293—294°, korr.) die Zusammensetzung eines normalen, primären Salzes: C₁₃H₉N, H₃PO₄.

Aus der unfraktionierten wäßrigen Lösung des Äthylmetaphosphates (Langheld-Ester) konnten wir mit Brucin ein Salz darstellen, das nach

⁴⁾ Naturwiss. **17**, 624 [1929]; Biochem. Ztschr. **233**, 460 [1931]; **272**, 24 [1934]; **282**, 105, 109 [1929].

⁵⁾ Science (N. Y.) **70**, 382 [1929].

⁶⁾ Th. Wagner-Jauregg, Ztschr. physiol. Chem. **239**, 193 [1936].

dem Umkrystallisieren aus 75-proz. Alkohol bei etwa 160° schmolz und sich als neutrales Brucinsalz der Äthylphosphorsäure erwies. Wurde dieses aus Aceton ungelöst, dann entstand unter Abspaltung von einem Mol. Brucin das saure Brucinsalz der Äthylphosphorsäure vom Schmp. 214°. Dieses läßt sich auch direkt durch Einwirkung von 1 Mol. Brucin auf 1 Mol. Äthylphosphorsäure gewinnen. Ein Brucinsalz vom gleichen Schmelzpunkt (aus Aceton umkrystallisiert) und der gleichen analytischen Zusammensetzung erhielten auch Wertyporoch und Kiekenberg, die dieses Produkt für das neutrale Brucinsalz der Diäthylpyrophosphorsäure hielten. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die genannten Autoren ebenfalls das saure Brucinsalz der Äthylphosphorsäure in Händen hatten.

Beim Nacharbeiten der von Wertyporoch und Kiekenberg für die Darstellung eines Calciumsalzes der angeblichen Diäthylpyrophosphorsäure gegebenen Vorschrift, wonach die wäßrige Lösung des Langheld-Esters mit Kalkbrei in schwach kongosaurer Lösung erhitzt wird, erhielten wir ein in Wasser schwerlösliches Produkt, das, wie die Phosphathydrolyse ergab, ein Gemisch darstellte. Es besteht dieses Salz offenbar zum größten Teil aus neutralem oder saurem äthylphosphorsaurem Calcium und enthält auch anorgan. Calciumphosphat.

Wir möchten aus unseren Versuchen den Schluß ziehen, daß sich unter den Produkten der Wasser-Anlagerung an den Langheldschen Metaphosphorsäure-äthylester unsymmetrische Diäthylphosphorsäure wenn überhaupt, dann nur in so geringer Menge vorfindet, daß eine Isolierung daraus in reiner Form nicht möglich erscheint. Aus dem Hydratisierungs-Gemisch konnten wir Äthylphosphat und anorganische Metaphosphorsäure als Brucinsalze fassen, was in Übereinstimmung mit der von Langheld angegebenen Reaktionsgleichung steht.

II) Polymerisation des Dibenzyläthers durch Phosphor-pentoxyd.

Um zu prüfen, ob aromatische Äther sich bei Behandlung mit P_2O_5 in gleicher Weise verhalten wie Äthyläther, erhitzen wir äquimolare Mengen von Diphenyläther mit Phosphorpentoxyd in Chloroform unter Rückfluß, konnten aber nur die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückgewinnen.

Als Vertreter eines aromatisch-aliphatischen Äthers wurde der Dibenzyläther zur Untersuchung herangezogen. Beim Erhitzen dieses Äthers mit Phosphorpentoxyd in Chloroform machte sich als äußerlich sichtbares Zeichen einer Reaktion Gelbfärbung der Lösung und das Auftreten einer starken, violettblauen Fluoreszenz bemerkbar. Aus der Chloroform-Lösung ließ sich durch Petroläther eine gelblich gefärbte, amorphe Substanz fällen, die 1—2% Phosphor enthielt. Die Entfernung der phosphorhaltigen Verunreinigungen gelang durch Erhitzen der Toluol-Lösung mit etwas metallischem Natrium. Das phosphorfreie Produkt enthielt 1.3% Kohlenstoff mehr und 0.8% Wasserstoff weniger als unser Ausgangsmaterial, der Dibenzyläther; die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in Campher nach Rast ergab ein mittleres Molekulargewicht von etwa 920, also fast das fünffache von dem des monomolekularen Dibenzyläthers. Daß das erhaltene Polymerisat ein Gemisch verschiedener Substanzen darstellte, zeigte die Behand-

lung der Benzol-Lösung mit Aluminiumoxyd: dabei wurden sauerstoffreichere Verbindungen adsorbiert, während aus der Benzol-Lösung, nach dem Waschen mit verd. Lauge, Säure und Wasser, mit Petroläther ein Produkt vom Sinter.-Pkt. 115—130° ausgefällt werden konnte, das kohlenstoff- und wasserstoffreicher war, als das Ausgangsmaterial und das, der Analyse nach, offenbar im wesentlichen ein Gemisch polymerer Kohlenwasserstoffe darstellte. Bei der trocknen Destillation lieferte das aus Benzyläther hergestellte Polymerisationsgemisch ein gelbrotes Öl, das z. Tl. krystallin erstarrte. Es ließ sich daraus 1.4-Diphenyl-benzol (Terphenyl) in geringer Menge isolieren.

Das Phosphorpentoxyd reagiert demnach mit Benzyläther völlig andersartig als mit Äthyläther. Über eine Polymerisation des Benzylalkohols unter dem Einfluß von Phosphorpentoxyd liegt eine Angabe vor, wonach dabei harzartige Produkte entstehen⁷⁾. Die Bildung einer amorphen Verbindung der angenäherten Formel $(C_7H_6)_x$ aus Benzyl-äthyl-äther unter der Einwirkung von Zinn- oder Titan-tetrachlorid und Thionylchlorid beschrieben Zonew⁸⁾ sowie J. L. Goldfarb und L. M. Smorgonski⁹⁾. Ein ähnlicher polymerer Kohlenwasserstoff tritt auch bei Behandlung von Benzylalkohol mit Metalloxyden¹⁰⁾ sowie bei der Polymerisation von Stilben mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff¹¹⁾ auf. Die Beschreibung der Eigenschaften der bei diesen Reaktionen gebildeten Polymerisationsprodukte läßt erkennen, daß diese den bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Dibenzyläther entstehenden ähnlich sind.

Da Dibenzyläther ein technisches Abfallprodukt bei der Darstellung von Benzyl-cellulose ist, könnte die Gewinnung von Polymerisaten aus dem Dibenzyläther praktische Bedeutung erlangen, falls diese sich für die Herstellung von Kunststoffmassen verwenden ließen.

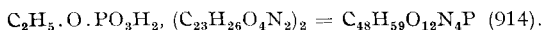
Beschreibung der Versuche¹²⁾

Die Darstellung des Äthylmetaphosphates erfolgte durch Einwirkung von Äthyläther auf Phosphorpentoxyd in Chloroform nach Steinkopf und Schubart¹³⁾, welcher Methode sich auch Wertyporoch und Kiekenberg bedienen.

Äthylphosphorsäures Brucin.

a) Neutrales Salz: Darstellung aus Äthylphosphorsäure und Brucin in wäbr. Alkohol. Aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert. Im Hochvakuum bei 56° getrocknet. Schmp. 160°^{13a)}.

5.924, 5.912 mg Sbst.: 0.311 (24°, 751 mm), 0.293 (24°, 751 mm) ccm N₂. — 4.756 4.540 mg Sbst.: 10.66, 10.38 mg Phosphorammonmolybdat.



Ber. N 6.12, P 3.37. Gef. N 5.96, 5.63, P 3.26, 3.32.

⁷⁾ Engl. Pat. 269973 (C. 1928 II, 293).

⁸⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 48, 550 [1936].

⁹⁾ B. 69, 1036 [1936].

¹⁰⁾ P. Sabatier u. A. Mailhe, Compt. rend. Acad. Sciences 147, 106 [1908].

¹¹⁾ Liebermann, B. 45, 1212 [1911].

¹²⁾ Weiteres experimentelles Material und dessen Deutung in der Dissertat. von H. Griëßhaber, Universität Heidelberg, erscheint 1937.

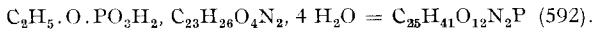
¹³⁾ A. 424, 19 [1921].

^{13a)} Die Substanz beginnt bereits ab 140° stark zu sintern, ist bei ungefähr 160° eine durchsichtige, aber zähe Masse, die bei weiterem Erhitzen wieder trübe wird und sich bei 185—190° unter Aufschäumen zersetzt.

b) Saures Salz: Wurde das neutrale Brucinsalz vom Schmp. 160° aus Aceton umkrystallisiert, so entstand, unter Abspaltung eines Mol. Brucin, das saure Brucinsalz vom Schmp. 209—211° (korr.).

Dieses ließ sich auch durch Zusammengießen einer Lösung von 1 Mol. Äthylphosphorsaurem Natrium mit 1 Mol. Brucin-Hydrochlorid in Wasser darstellen. Es schieden sich lange Nadeln in radialer Anordnung ab. Aus viel heißem Aceton umkrystallisiert: Schmp. 211—214° (korr.). Zur Analyse wurde bei Zimmertemperatur über P₂O₅ im Vak. getrocknet.

5.165 mg Sbst.: 0.213 ccn N₂ (28°, 752 mm). — 5.101 mg Sbst.: 19.133 mg Phosphorammonmolybdat.



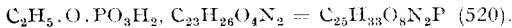
Ber. N 4.73, P 5.24. Gef. N 4.63, P 5.45.

c) Darstellung aus Langheld-Ester (Äthylmetaphosphat).

2.5 g Äthylmetaphosphat unter Eiskühlung in 10 ccn H₂O gelöst und mit 30 ccn einer warmen, alkohol. Lösung von 11 g Brucin versetzt. Nach Stehenlassen im Eisschrank Abscheidung eines Krystallbreies. Aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert. Bei 56° über P₂O₅ im Hochvak. getrocknet. Schmp. 160° (neutrales Salz).

Beim Umlösen aus warmem Aceton stieg der Schmp. auf 209—212° (korr.) (saures Salz). Zur Analyse wurde im Hochvak. über P₂O₅ bei 56° getrocknet.

6.281 mg Sbst.: 0.286 ccn N₂ (24°, 750 mm). — 5.039 mg Sbst.: 20.21 mg Phosphorammonmolybdat.



Ber. N 5.38, P 5.96. Gef. N 5.17, P 5.83.

d) Brucinsalz der angeblichen Diäthylpyrophosphorsäure.

Wertyporoch und Kiekenberg¹⁴⁾ stellten aus einem aus dem Langheld-Ester gewonnenen Calciumsalz durch Umsetzung mit salzsaurem Brucin ein Salz her, das nach dem Umlösen aus Aceton, wobei sich salzsaures Brucin abschied, bei 215° schmolz. Das entspricht unserer Beobachtung, wonach das neutrale Brucinsalz der Äthylphosphorsäure bei Behandlung mit heißem Aceton unter Brucin-Abspaltung das saure Brucinsalz der Äthylphosphorsäure vom angegebenen Schmelz-p. liefert. Auf diese Verbindung stimmen auch die Analysenwerte der genannten Autoren:

C₂H₅ · O · PO₃H₂, C₂₃H₂₆O₄N₂. Ber. C 57.8, H 6.4, N 5.48, P 5.96.

Gef. „ 58.8, 58.6, „ 6.7, 6.7, „ 5.5, 5.5, „ 6.18, 6.1.

Die Tatsache, daß die C-Werte bei der Verbrennung in Gegenwart von Phosphorsäure zu hoch ausfallen, erklären Wertyporoch und Kiekenberg (a. a. O., S. 15) durch Übergehen von geringen Mengen von Phosphorsäure in den Kaliapparat.

Äthylphosphorsaures Acridin.

Ein schön krystallisiertes Salz gibt die Äthylphosphorsäure auch mit Acridin. Darstellung: 500 mg Äthylphosphorsäure in 8 ccn H₂O wurden mit 1.42 g (1 Mol.) reinem Acridin, in 4 ccn heißem Alkohol gelöst, ver-

¹⁴⁾ Biochem. Ztschr. **268**, 12 [1934].

setzt. Nach dem Einengen fielen Krystalle aus, die aus Wasser umgelöst und mit Äther gewaschen wurden. Schmp. 158—159⁰ (korr.; zugeschmolzenes Röhrchen).

4.009 mg Sbst.: 9.645 mg CO₂, 1.90 mg H₂O. — 5.504 mg Sbst.: 0.263 ccm N₂ (27⁰, 751 mm). — 5.234 mg Sbst.: 29.22 mg Phosphorammonmolybdat.

2 C₂H₇O₄P, 3 C₁₃H₉N = C₄₃H₄₁O₈N₃P₂ (789).

Ber. C 65.52, H 5.30, N 5.53, P 7.89. Gef. C 65.61, H 5.20, N 5.37, P 8.11.

Calciumsalz aus Äthylmetaphosphat.

Darstellung genau nach Wertyporoch und Kiekenberg (a. a. O.).

Phosphat-Analyse (colorimetrisch)¹⁵⁾.

Gef. %P₂O₅:

I, direkt (anorgan.)	7.21
II, 7 Min. bei 100 ⁰ in n ₁ -HCl (anorgan. u. leicht hydrolysierbar)	16.0
III, nach Veraschung (Gesamt-P ₂ O ₅ ; anorgan. u. leicht u. schwer hydrolysierbar)	44.0

Isolierung von Brucinmetaphosphat aus dem Hydratisierungsgemisch des Äthylmetaphosphates.

Langheld-Ester wurde in Wasser gelöst, mit Ba(OH)₂ neutralisiert und die Lösung nach Zentrifugieren mit Alkohol fraktioniert gefällt. Diejenige Fraktion des Bariumsalzes, die bei einer Alkoholkonzentration von 20—33% ausfiel, ergab folgende Analysenwerte:

I, direkt	2.6% P ₂ O ₅
II, 7 Min. in n ₁ -HCl bei 100 ⁰	19.0% „
III, nach Veraschung	33.1% „
Gef. OC ₂ H ₅ (Äthoxyl) 9.0%.	
Gef. Mol. schwer abspaltbares Phosphat (III—II): Mol. Äthoxyl: = 1:1.	

Diese Fraktion enthielt demnach neben wenig anorgan. Phosphat (I) ein Gemisch von anorgan. Metaphosphat (II—I) und Äthylphosphat (III—II) im ungefähren Verhältnis 1:1.

0.8 g dieses Bariumsalzes wurden mit 2.5 ccm 2-n. H₂SO₄ versetzt, abgeschleudert und alkohol. Brucin-Lösung bis zur Neutralität zugegeben. Die beim Stehenlassen ausgefallenen Nadelchen wurden nach 2 Tagen abgesaugt und mit Chloroform gewaschen. Im Vak. bei Zimmertemperatur über P₂O₅ getrocknet.

4.846 mg Sbst.: 8.515 mg CO₂, 2.895 mg H₂O. — 5.959 mg Sbst.: 0.244 ccm N₂ (23⁰, 750 mm). — 5.566 mg Sbst.: 25.15 mg Phosphorammonmolybdat.

4 HPO₃, 3 C₂₃H₂₆N₂O₄, 16 H₂O = C₆₉H₁₁₄O₄₀N₆P₄ (1791).

Ber. C 46.30, H 6.43, N 4.69, P 6.92. Gef. C 47.92, H 6.68, N 4.66, P 6.56.

Vor der Bestimmung des Schmelzp. trockneten wir 8 Stdn. bei 56⁰ im Vak. über P₂O₅. Schmp. 188—190⁰ (korr.; zugeschmolzenes Röhrchen).

Aus einer Probe wurde in baryt-alkalischer Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform das Brucin entfernt. Die aus dem Bariumsalz in Freiheit gesetzte Metaphosphorsäure ergab bei der Phosphat-Analyse die Werte:

I, direkt	0.0 mg P ₂ O ₅ /l ccm Lsg.
II, 7 Min. in n ₁ HCl bei 100 ⁰	0.50 mg „ „ „
III, nach Veraschung	0.51 mg „ „ „

Diese Bestimmungen zeigen, daß reines Metaphosphat vorlag.

¹⁵⁾ Nach K. Lohmann u. K. Jendrassik, Biochem. Ztschr. 178, 419 [1926]. — Diese Bestimmungen wurden von den Hrn. Ph. Schuster u. K. Schröder im Institut von Prof. Dr. O. Meyerhof ausgeführt.

Acridinmetaphosphat.

Zur Darstellung des Acridinmetaphosphates gingen wir von glasigem Natriummetaphosphat (Merck) aus, das in das Silbersalz verwandelt wurde. Durch Zerlegung mit H_2S erhielten wir daraus eine wäßrige Lösung von freier Metaphosphorsäure.

2.65 g Metaphosphorsäure in 15 ccm Wasser wurden mit 4.65 g (1 Mol.) reinem Acridin in 10 ccm warmem Alkohol versetzt. Ausfallende Krystalle 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Bei 56° im Hochvak. über P_2O_5 getrocknet. Schmp. $275-278^\circ$ (korr.).

5.100, 4.872 mg Sbst.: 9.49, 9.085 mg CO_2 , 2.020, 1.815 mg H_2O . — 5.108, 5.339 mg Sbst.: 0.199 (18° , 753 mm), 0.200 (17° , 753 mm) ccm N_2 . — 4.742, 4.792 mg Sbst.: 43.43 mg, 43.198 mg Phosphorammonmolybdat.

$4 HPO_3, 3 C_{13}H_9N, 4 H_2O = C_{39}H_{27}O_{12}N_3P_4$ (929).

Ber. C 50.4, H 4.24, N 4.52, P 13.36.

Gef. „ 50.75, 50.86, „ 4.43, 4.17, „ 4.53, 4.37, „ 13.30, 13.33.

Substanz 6 Stdn. über P_2O_5 bei $135^\circ/14$ mm getrocknet: Schmp. unverändert.

6.086 mg Sbst.: 0.251 ccm N_2 (23° , 760 mm). — 3.079 mg Sbst.: 27.83 mg Phosphorammonmolybdat.

$4 HPO_3, 3 C_{13}H_9N, 4 H_2O$. Ber. N 4.52, P 13.36. Gef. N 4.76, P 13.12.

Acridinorthophosphat.

Darstellung durch Zusammengießen von 0.75 g $H_3PO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ in 15 ccm Wasser mit 2.5 g Acridin (2 Mol.), in 15 ccm warmem Alkohol gelöst. 2-mal aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Büschelartig angeordnete, gelbe Nadeln. Schmp. $293-294^\circ$ (korr., zugeschmolzenes Röhrchen).

4.769, 4.478 mg Sbst.: 0.205 (22° , 749 mm), 0.200 (23° , 749 mm) ccm N_2 . — 5.744 mg Sbst.: 45.43 mg Phosphorammonmolybdat.

$C_{13}H_9N, H_3PO_4$ (277). Ber. N 5.06, P 11.19.

Gef. „ 4.90, 5.08, „ 11.49.

Einwirkung von P_2O_5 auf Dibenzyläther.

35 g frisch destillierter Dibenzyläther, 50 ccm Chloroform (über P_2O_5 getrocknet) und 25 g Phosphorpentoxyd wurden unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbade erhitzt. Schon nach 10 Min. zeigte die Lösung starke gelbbraune Färbung und blauviolette Fluorescenz. Unter mehrfachem Umschütteln erhitzten wir 12 Stdn. Dann wurde über Glaswolle filtriert, der ungelöste Rückstand mit etwas Chloroform gewaschen und die vereinigten Chloroform-Lösungen mit dem 4-fachen Vol. Petroläther versetzt, wobei etwa 15 g einer klebrigen, gelblich gefärbten Substanz ausfielen. Die Fällung wurde durch Stehenlassen im Eisschrank vervollkommen. Das Polymerisationsprodukt schmolz nach mehrfachem Umfällen aus Chloroform-Petroläther und Trocknen im Vak. unscharf bei $95-105^\circ$.

4.711 mg Sbst.: 14.87 mg CO_2 , 2.78 mg H_2O . — 4.606 mg Sbst.: 4.45 mg Ammoniumphosphormolybdat.

$(C_{14}H_{14}O)_x$. Ber. C 84.8, H 7.12 P 0.0. Gef. C 86.09, H 6.54, P 1.40.

Zur weiteren Reinigung wurde in Toluol gelöst und mit wenig metall. Natrium unter Rückfluß schwach gekocht. Substanz aus der Lösung mit Petroläther gefällt und getrocknet. Unlöslich in Wasser, Petroläther, Aceton und Alkohol; löslich in Chloroform, Benzol usw. Die Entfärbung der gelb gefärbten Lösungen gelingt durch Schütteln mit Tierkohle.

3.967 mg Sbst.: 12.63 mg CO_2 , 2.30 mg H_2O . — 0.757, 0.420 mg Sbst. in 5.949, 4.880 mg Campher: $\Delta = 5.2^\circ, 3.8^\circ$.

Gef. C 86.83, H 6.34, P 0.0, Mol.-Gew. 954.883.

Nun wurde in Benzol gelöst und durch ein mit Aluminiumoxyd gefülltes Rohr abgesaugt. Das Filtrat zeigte prächtig blaue Fluoreszenz, während am Al_2O_3 ein schwach braun gefärbter Ring haften blieb. Die Benzol-Lösung wurde mit Petroläther gefällt und die Substanz erst bei Zimmer-temperatur über CaCl_2 und Paraffin bei 14 mm, dann bei 1 mm und 56° über P_2O_5 getrocknet. Schmp. unscharf bei 105° .

4.035 mg Sbst.: 12.08 mg CO_2 , 2.33 mg H_2O , 0.322 mg Rckstd. — 3.613 mg Sbst.: 10.82 mg CO_2 , 2.105 mg H_2O , 0.284 mg Rckstd.

Gef. C 88.73, 88.64. H 7.02, 7.08.

Die Lösung der Substanz in Benzol wurde durch Ausschütteln mit $m/2$ -Natronlauge, $m/2$ -Salzsäure und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat fällten wir mit Petroläther und trockneten über CaCl_2 und Paraffin im Vak. bei 56° . Sinter.-Pkt. $115\text{--}130^\circ$.

3.51, 3.444 mg Sbst.: 10.95, 10.795 mg CO_2 , 2.11, 2.055 mg H_2O .

$(\text{C}_7\text{H}_7)_x$. Ber. C 92.25. H 7.14. Gef. C 90.55, 90.80, H 7.16, 7.10.

Trockne Destillation des Dibenzyläther-Polymerisates.

Beim Erhitzen des Dibenzyläther-Polymerisates (1 g) im Destillationskölbchen ging zwischen $190\text{--}250^\circ$ eine carbid-ähnlich riechende, wasserklare Flüssigkeit, bei ungefähr 250° ein rötlichgelbes, dickes, nach Steinpilzen riechendes Öl über, das in der Vorlage teilweise erstarrte; es hinterblieb eine beträchtliche Menge eines dunkelgefärbten Destillationsrückstandes. Das ölige Destillationsprodukt wurde mit Alkohol aufgenommen und die beim Stehenlassen im Eisschrank abgeschiedene Substanz aus heißem Alkohol ungelöst. Die ausgefallenen, fast farblosen Krystalle (25 mg) lösten sich in Benzol mit schöner blauer Fluoreszenz. Die Benzol-Lösung wurde über Al_2O_3 abgesaugt, eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. $205\text{--}206^\circ$ (korr. Berl-Block).

2.174 mg Sbst.: 7.39 mg CO_2 , 1.14 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ (Terphenyl). Ber. C 93.8, H 6.03. Gef. C 92.7, H 5.87.

2. Theodor Wagner-Jauregg und Herbert Griesshaber: Über Pyrophosphorsäure-ester und krystallisierte Salze der Phospho- l-milchsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 19. November 1936.)

Die natürlichen Polyphosphorsäuren des Adenosin, nämlich die von K. Lohmann aufgefundene Adenosin-di- und tri-phosphorsäure, spielen, wie vor allem O. Meyerhof und K. Lohmann zeigten, eine bedeutsame Rolle als Phosphat-Überträger bei enzymatischen Vorgängen, die mit Phosphorylierungen verknüpft sind, vor allem bei der Gärung und der Glykolyse. Die genannten primären (unsymmetrischen) Pyrophosphorsäure-ester der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ spalten nach K. Lohmann¹⁾ sowie C. H. Fiske und Subbarow²⁾ bei der milden sauren Hydrolyse (7 Min. in $n/1$ -HCl bei 100°) einen bzw. zwei Phosphorsäure-Reste als anorgan. Orthophosphor-

¹⁾ Naturwiss. **17**, 624 [1929]; Biochem. Ztschr. **233**, 460 [1931]; **272**, 24 [1934]; **282**, 104, 109 [1935].

²⁾ Science (N. Y.) **70**, 382 [1929].