

Salzsäurespaltung des *N*-Benzoyl-[diphenyl-vinyl]-amins.

0.1 g Vinylamin wird in 10 ccm heißem Methanol gelöst. Nach Zusatz von 5 ccm 12-*n*. Salzsäure wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Methanol wird vorsichtig im Vak. abgedampft. Man verdünnt mit Wasser und äthert aus. Der Äther-Extrakt hinterläßt nach dem Trocknen und Eindampfen 0.07 g Öl. Durch Behandlung eines Teiles hiervon mit wäbr. Hydrazinsulfat-Lösung erhält man das Hydrazon des Diphenyl-acetaldehyds vom Schmp. 160° (unkorr.). Ein anderer Teil des Öls wird zur Identifizierung des entstandenen Benzoessäure-esters benutzt. Aus einem dritten Anteil wird schließlich durch Kochen mit alkohol. Kali Diphenylmethan erhalten, das durch Schmelzpunkt und charakteristischen Geruch als solches erkannt wird.

Bis-[1.1-diphenyl-vinyl]-amin.

0.3 g Aminomethyl-diphenyl-carbinol werden in 30 ccm Benzol gelöst und nach Zugabe von 3 g Pentoxyd 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann wird verrührt und nach Zugabe von weiteren 1.5 g Pentoxyd noch 2 Stdn. gekocht. Dabei färbt sich der Niederschlag intensiv dunkelgrün. Nach dem Erkalten wird das Benzol dekantiert, der Rückstand mit Äther überschichtet und vorsichtig mit Sodalösung versetzt. Dabei schlägt die grüne Farbe sofort in schmutzig-gelb um. Die zum Schluß mit Natronlauge stark alkalisch gemachte Lösung wird mit Äther extrahiert. Dieser hinterläßt beim Eindampfen 0.2 g Substanz. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zwischen 144—146° (unkorr.). Sie gibt die schon beschriebenen Reaktionen¹⁹⁾.

5.186 mg Subst.: 17.060 mg CO₂, 2.880 mg H₂O, 0.006 mg Rückst. — 3.327 mg Subst.: 0.117 ccm N (24°, 745 mm).

C₂₈H₂₃N. Ber. C 90.03, H 6.21, N 3.75. Gef. C 89.85, H 6.22, N 3.96.

1.4-Diphenyl-isochinolin (III, R₁ = H, R₂ = C₆H₅).

Zu der schon in der I. Mitteil. erfolgten Beschreibung dieser Base ist nachzutragen, daß ihr genauer Schmelzpunkt 131° (Kof.) beträgt und nicht 132.5°, wie dort angegeben.

Chlorhydrat: In die alkoholische Lösung der Base wird Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Eindampfen im Vak. wird der verbleibende Rückstand aus heißer verd. Salzsäure umkrystallisiert. Gelbe, prismatische Stäbchen, die im UV-Licht gelbgrün fluorescieren, in wäßriger Lösung intensiv blau. Mit heißem Wasser wird sehr schnell die freie Base zurückgebildet.

12. I. Kabashima: Die Synthese von Phosphatiden, I. Mitteil.: Synthese von Dipalmitoyl-β-kephalin und Dipalmitoyl-β-lecithin.

[Aus d. Physik.-chem. Institut Tokio.]

(Eingegangen am 27. September 1937.)

Schon vor mehr als 50 Jahren wurden die ersten Versuche zur Synthese von Lecithinen und Kephalin unternommen¹⁾. Wirklichen Erfolg hatten aber erst A. Grün und R. Limpächer²⁾, die P₂O₅ auf Distearine einwirken ließen und die Reaktionsprodukte mit Cholin- oder Colaminsalz umsetzten.

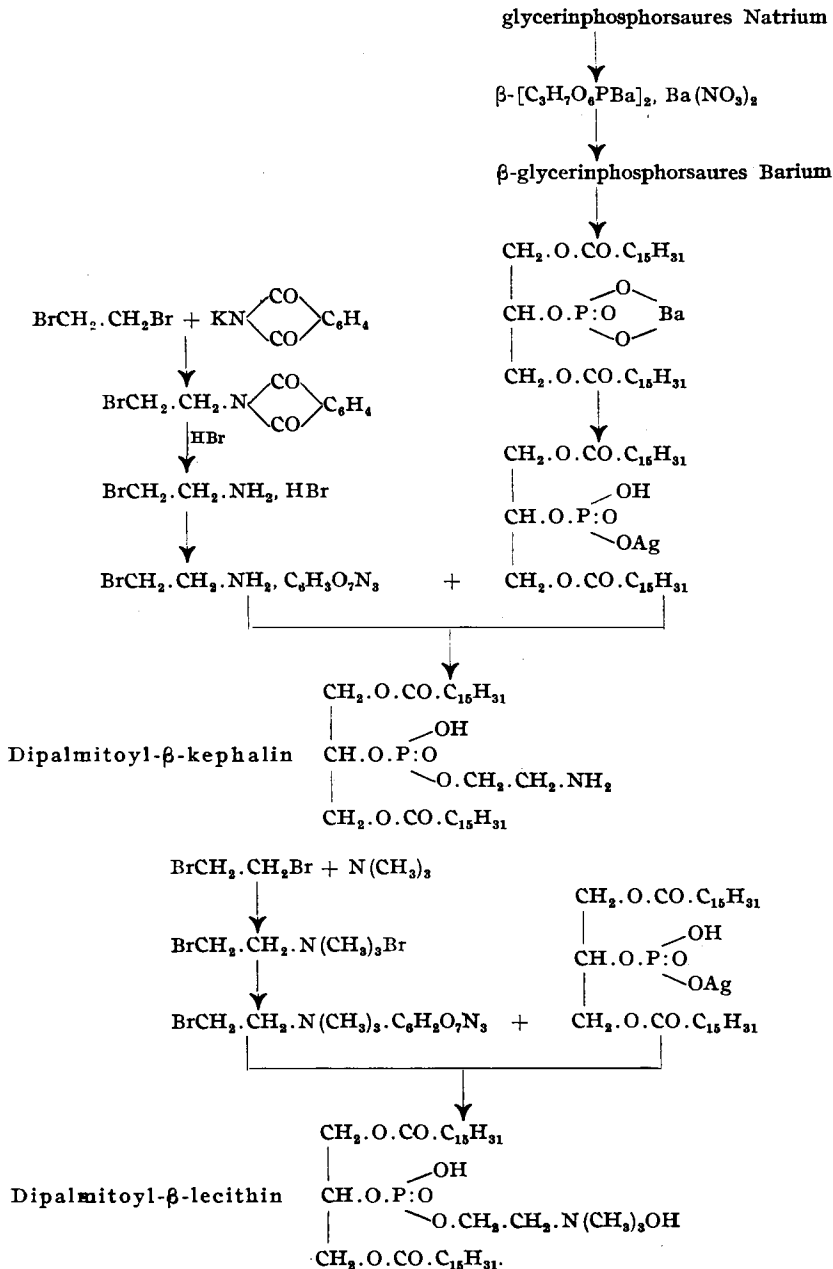
¹⁹⁾ vergl. I. Mitteil. sowie P. Lipp, A. 449, 15 [1926].

¹⁾ Über ältere Versuche zur Synthese von Phosphatiden vergl. H. Tierfelder u. E. Klenk, „Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide“ (Springer 1930), S. 120.

²⁾ B. 59, 1350 [1926]; 60, 147, 151 [1927].

Die aus α,α' - und α,β -Distearin dargestellten Phosphatide sind sich jedoch unter sich so ähnlich, daß diese Autoren ihre Identität für möglich und eine bei der Darstellung erfolgte Umlagerung nicht für ausgeschlossen halten.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, auf anderem Wege zum Ziel zu gelangen. Aus käuflichem glycerinphosphorsaures Natrium wurde



nach P. Karrer und H. Salomon³⁾ die Glycerin- β -phosphorsäure mit Hilfe ihres Bariumnitrat-Doppelsalzes abgetrennt und durch Umsetzung mit Palmitinsäurechlorid α, α' -Dipalmitoyl-glycerin- β -phosphorsäure gewonnen. Deren Silbersalz wurde mit dem nach bekannten Methoden⁴⁾ dargestellten Pikrat des β -Brom-äthylamins in Chloroform-Aceton 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 85—90° erhitzt. Aus dem Filtrat vom entstandenen AgBr konnte Dipalmitoyl- β -kephalin (α, α' -Dipalmitoyl-glycerin- β -[phosphorsäure-colaminester]) gewonnen werden.

Zur Darstellung von Dipalmitoyl- β -lecithin [α, α' -Dipalmitoyl-glycerin- β -[phosphorsäure-cholinester] wurde das Monosilbersalz der α, α' -Dipalmitoyl-glycerin- β -phosphorsäure mit dem nach M. Krüger und P. Bergell⁵⁾ bereiteten Pikrat des Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-amins in gleicher Weise umgesetzt.

Daß beide synthetische Phosphatide der β -Reihe angehören, ergab sich durch Anwendung des Karrer-Salomonschen Trennungsverfahrens auf ihr mit Barytwasser erhaltenes Hydrolysat. Es konnte nur glycerin- β -phosphorsaures Barium als Bariumnitrat-Doppelsalz gewonnen werden, das Bariumsalz der α -Form war nicht anwesend.

Weitere Arbeiten sollen die Synthese von Phosphatiden mit ungleichen Fettsäuren sowie aus nach E. Fischer und E. Pfähler⁶⁾ dargestellter Glycerin- α -phosphorsäure zum Gegenstand haben.

Beschreibung der Versuche.

Dipalmitoyl- β -kephalin.

[β -Brom-äthyl]-amin-pikrat: *N*-[β -Brom-äthyl]-phthalimid wurde aus Äthylenbromid und Phthalimid-kalium bereitet⁴⁾ und durch 2-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoff im Rohr auf 180—200° in β -Brom-äthylamin-hydrobromid umgewandelt. Dessen Pikrat besaß die von Gabriel beschriebenen Eigenschaften.

Monosilbersalz der α, α' -Dipalmitoyl-glycerin- β -phosphorsäure: Das Doppelsalz der Glycerin- β -phosphorsäure, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{PBa}]_2$, Ba $(\text{NO}_3)_2$, hatte sich nach 24-stdg. Aufbewahren einer im Vak. eingengtten Lösung von glycerinphosphorsaurem Natrium mit Bariumnitrat abgeschieden. Nach Zusatz der berechneten Menge Kaliumsulfatlösung und wenig verd. Schwefelsäure wurde vom Bariumsulfat abfiltriert und das abgekühlte Filtrat mit festem Bariumhydroxyd in geringem Überschuß geschüttelt. Durch Eintropfen von Palmitinsäurechlorid unter Eiskühlung fiel ein Gemisch von dipalmitoyl-glycerin- β -phosphorsaurem Barium und Palmitinsäure aus, das mit Wasser gewaschen und zur Entfernung der Palmitinsäure mit Äther behandelt wurde. Durch schwaches Ansäuern mit verd. Salpetersäure wurde die Säure frei gemacht, die durch Neutralisieren mit verd. Kalilauge und nachfolgende Fällung mit Silbernitratlösung in das Monosilbersalz verwandelt wurde. Das rohe Silbersalz wurde mit Äther und verd. Salpetersäure geschüttelt. Es sammelte sich so an der Grenze der ätherischen und wäßrigen

³⁾ Helv. chim. Acta 9, 3 [1926]; vergl. auch P. Karrer u. P. Benz, Helv. chim. Acta 10, 87 [1927].

⁴⁾ vergl. S. Gabriel, B. 20, 2226 [1887]; 21, 566 [1888]; 22, 1137 [1889]; S. Gabriel u. R. Stelzner, B. 28, 2929 [1895].

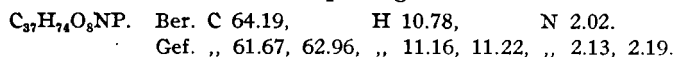
⁵⁾ B. 36, 2901 [1903].

⁶⁾ B. 53, 1606 [1920].

Schicht. Nach Entfernung der Salpetersäure wurde mit Wasser und Äther abwechselnd säurefrei und zuletzt noch mit Alkohol und Äther gewaschen.

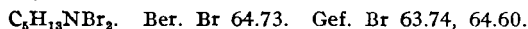
Kephalin: 5 g Silbersalz wurden mit 5 g β -Brom-äthylamin-pikrat und 150 ccm Aceton-Chloroform (1:2) 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 85—90° erhitzt. Dann wurde vom entstandenen Niederschlag, der aus AgBr bestand, abfiltriert und mit Chloroform gewaschen. Die Lösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt, der Rückstand zur Entfernung der Pikrinsäure mit 80-proz. Alkohol behandelt und in einem Gemisch von Äther und Essigester aufgenommen. Durch Konzentrieren dieser Lösung fiel das Dipalmitoyl- β -kephalin aus, das nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung in reiner Form erhalten wurde. Ausb. etwa 0.5 g.

Dipalmitoyl- β -kephalin bildet, frisch dargestellt, farblose mikroskopische Nadeln. Beim Aufbewahren verfärbt sich der hygroskopische Stoff, er kann jedoch im Exsiccator trocken und pulvrig erhalten werden.



Dipalmitoyl- β -lecithin.

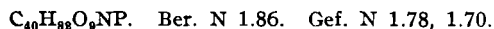
Trimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-ammoniumpikrat⁵⁾: Äthylenbromid und Trimethylamin, bei 0° in ein Einschmelzrohr abgefüllt, wurden $\frac{1}{2}$ Stde. auf 125—130° erhitzt. Das Bromid ist eine farblose plastische Masse vom Schmp. 223° (Zers.).



Das in üblicher Weise bereitete Pikrat schmilzt bei 158—159°.

Lecithin: Je 5 g des oben beschriebenen Pikrats und des Monosilbersalzes der Dipalmitoyl-glycerin- β -phosphorsäure wurden in Aceton-Chloroform (1:2) 6 Stdn. im Rohr auf 80—95° erhitzt. Das Filtrat vom Bromsilber wurde eingeeengt, in Chloroform aufgenommen und das Dipalmitoyl- β -lecithin durch Zusatz von wenig alkohol. Ammoniak und viel Aceton ausgefällt. Die Fällung wurde in Chloroform gelöst und mit Essigsäuremethylester wieder abgeschieden.

Aus Alkohol umkrystallisiert, entstanden farblose mikroskopische Nadeln vom Schmp. 181°.



Löslichkeit der beiden Phosphatide.

	Dipalmitoyl- β -kephalin	Dipalmitoyl- β -lecithin
Getrockneter Äther	unlös.	schwer lösl.
Mit Wasser gesättigter Äther	lös.	lös.
Benzol	lös.	lös.
Wasser	quillt und wird ölig	—
Chloroform	sehr leicht lösl.	sehr leicht lösl.
Alkohol	unlös.	lös.
Heißer Alkohol	schwer lösl.	lös.
Essigester	schwer lösl.	schwer lösl.
Heißer Essigester	lös.	lös.
Methylalkohol	unlös.	lös.
Heißer Methylalkohol	schwer lösl.	lös.
Aceton	unlös.	unlös.
Methylacetat	unlös.	unlös.

Löslichkeit der Doppelsalze.

	Dipalmitoyl- β-kephalin-CdCl ₂	Dipalmitoyl- β-kephalin-Pb-Salz	Dipalmitoyl- β-lecithin-CdCl ₂
Äther.....	lös.	schwer lös.	unlös.
Alkohol.....	unlös.	unlös.	unlös.
Aceton.....	unlös.	—	lös.
Benzol.....	—	lös.	—
Chloroform.....	—	leicht lös.	—

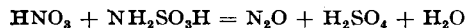
Zur Bestätigung der β-Stellung des Phosphorsäure-Restes wurden 55.4 mg Dipalmitoyl-β-kephalin bzw. 1.2 mg Dipalmitoyl-β-lecithin 12 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit einer Lösung von 0.3 g Bariumhydroxyd in 10 ccm Wasser erhitzt. Aus dem eingengten Filtrat hatten sich nach 1-tägigem Stehenlassen 17.2 bzw. 26.1 mg des Doppelsalzes der β-Säure, [C₃H₇O₆PBa]₂, Ba(NO₃)₂, abgeschieden. Das Filtrat trübte sich beim Erhitzen nicht, das in heißem Wasser schwer lösliche glycerin-α-phosphorsaure Barium war also nicht anwesend.

13. Paul Baumgarten: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Amido-sulfonsäure. Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Stickoxydul.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 15. Dezember 1937.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Amido-sulfonsäure wurde bisher nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von konz. Schwefelsäure zum Zwecke der Herstellung von Nitramid näher untersucht¹⁾. Das angestrebte Ziel wurde allerdings nicht erreicht; man beobachtete Entwicklung eines Gases, das als Stickoxydul angesehen wurde. In anderen gelegentlichen Angaben²⁾, die die Einwirkung von Salpetersäure allein betreffen, wird nur ganz allgemein ohne nähere Kennzeichnung des Reaktionsverlaufes eine Oxydation von Amido-sulfonsäure festgestellt.

Wie nun in vorliegender Arbeit gefunden wurde, verläuft die Reaktion von Salpetersäure mit Amido-sulfonsäure recht einfach und führt in quantitativer Umsetzung im Sinne der Gleichung:



zu Stickoxydul. Mit 100-proz. Salpetersäure entwickelt sich das Stickoxydul sofort, wobei die Gasentwicklung immer stürmischer wird und selbst durch Kühlen des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser nicht zum Aufhören gebracht werden kann. Auch eine etwa 93-proz. Salpetersäure führt noch bei Raumtemperatur nach ganz kurzer Zeit zur Entbindung von Stickoxydul. Dagegen ist eine 73-proz. Salpetersäure selbst nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen mit Amido-sulfonsäure bei etwa 20° ohne Einwirkung; erst beim Erwärmen tritt stürmische Stickoxydul-Entwicklung ein, die aber durch Abkühlen wieder zum Stillstand gebracht werden kann.

¹⁾ J. Thiele u. A. Lachmann, A. 288, 276 [1895]; E. Divers u. T. Haga, Journ. chem. Soc. London 69, 1644 [1896].

²⁾ E. Berglund, Bull. Soc. chim. France [2] 29, 422 [1878].