

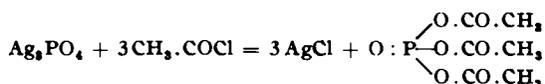
65. Feodor Lynen: Über die gemischten Anhydride aus Phosphorsäure und Essigsäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayrischen Akademie d. Wissenschaften München.]

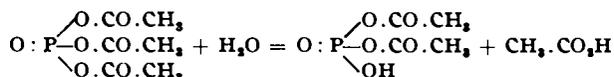
(Eingegangen am 11. März 1940.)

Beim Studium des biologischen Abbaus der Essigsäure erschien es wünschenswert, auch eine phosphorylierte Essigsäure, d. h. das gemischte Anhydrid aus je einer Molekel Essigsäure und Phosphorsäure, das möglicherweise bei diesem Abbau als Intermediärprodukt auftritt, in die Untersuchungen mit einzubeziehen. Über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Monoacetylphosphorsäure sei im folgenden berichtet.

Zunächst wurde versucht, die Monoacetylphosphorsäure durch partielle Verseifung aus der von H. Kämmerer und L. Carius¹⁾ bereits beschriebenen Diacetylphosphorsäure darzustellen. Kämmerer und Carius haben diese Säure durch Umsetzung von Silberphosphat mit Acetylchlorid bereitet und über das in Wasser schwerlösliche Bleisalz gereinigt. Ich habe die Umsetzung des Silberphosphats mit überschüss. Acetylchlorid in ätherischer Lösung ausgeführt und konnte dabei als primäres Reaktionsprodukt, wie zu erwarten war, Triacetylphosphat isolieren.



Das Triacetylphosphat krystallisiert aus ätherischer Lösung in rhombischen Plättchen, die bei 59—61° schmelzen. Die Substanz ist außerordentlich wasserempfindlich; sie zerfließt beim Stehenlassen an der feuchten Luft und geht beim Behandeln mit Eiswasser unter Zersetzung rasch in Lösung. Es entsteht dabei unter Verseifung einer Anhydridbindung Essigsäure und die bereits erwähnte Diacetylphosphorsäure



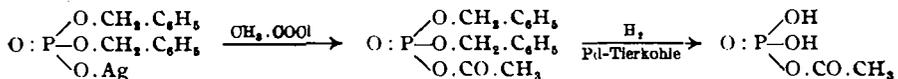
Die Diacetylphosphorsäure ist bei 0°, besonders in neutraler Lösung, relativ beständig und kann so einige Stunden ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. Beim Kochen der wäßr. Lösung wird sie jedoch rasch zu Phosphorsäure und Essigsäure verseift. Auch die Verseifung bei 38°, die in saurer Lösung rascher als am Neutralpunkt vor sich geht, führt zu Phosphorsäure und Essigsäure als Endprodukten. Wie aus der Kinetik dieser Verseifung (siehe Versuchsteil!) hervorgeht, häuft sich dabei das Zwischenprodukt, die Monoacetylphosphorsäure, nicht in größerer Menge an. Es folgt daraus, daß die Verseifungskonstanten von Monoacetyl- und Diacetylphosphorsäure nicht sehr verschieden voneinander sind. Bei diesen gemischten Anhydriden aus Phosphorsäure und Essigsäure liegen offensichtlich ähnliche Verhältnisse wie bei den Estern der Phosphorsäure mit Methyl-, Äthyl- bzw. Allylalkohol vor, bei denen J. Cavalier²⁾ für Mono- und Di-ester nahezu

¹⁾ A. 181, 153 [1864].

²⁾ Ann. chim. [7] 18, 449, 486 [1899].

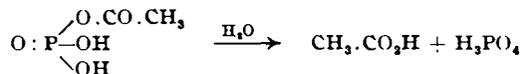
dieselbe Verseifungskonstante gefunden hat, während der Tri-ester sehr viel rascher verseift wird.

Da die Verseifung der Diacetylphosphorsäure nicht zum Ziel führte, mußte die Synthese der Monoacetylphosphorsäure auf einem anderen Wege durchgeführt werden. L. Zervas³⁾ hat kürzlich eine elegante Phosphorylierungsmethode beschrieben, die sich des Silbersalzes der Dibenzylphosphorsäure bedient, und mit deren Hilfe der griechische Forscher Glucose-(1)-phosphat darstellen konnte. Mit dieser Methode gelang die Synthese der Monoacetylphosphorsäure über die Stufen des folgenden Formelbildes:



Dibenzylphosphorsaures Silber wird mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung behandelt, aus dem dabei entstandenen Acetyldibenzylphosphat werden die beiden Benzylreste durch katalytisch erregten Wasserstoff als Toluol abgespalten.

Die Monoacetylphosphorsäure bildet ein in Wasser schwerlösliches Silbersalz, mit dessen Hilfe sie aus der wäßr. Lösung abgeschieden und gereinigt wurde. Dieses Silbersalz, das in prismatischen Nadeln kristallisiert, kann ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Durch Umsetzen des Silbersalzes mit der äquivalenten Menge Kaliumchlorid in Wasser erhält man eine neutrale Lösung des Kaliumsalzes der Acetylphosphorsäure, die bei 0° mehrere Stunden haltbar ist. Beim Aufkochen der Lösung wird die Monoacetylphosphorsäure jedoch sehr rasch in Phosphorsäure und Essigsäure gespalten. Derselbe Zerfall geht auch schon bei 38° vor sich, in diesem Fall jedoch mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Zerfallsgeschwindigkeit wurde manometrisch — durch Austreiben von Kohlendioxyd aus Bicarbonatlösung — bei p_H 7.4 bestimmt. Die Zerfallsreaktion



läßt sich als Reaktion erster Ordnung mathematisch durch die Gleichung $-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^4$ ausdrücken. Für die Zerfallskonstante wurde $k = 0.0037$ reziproke Minuten gefunden, oder für die Zeit des halben Zerfalls $t_{\text{Halb}} = 187$ Minuten.

Die Ultraviolettabsorption der Monoacetylphosphorsäure (Abbild.), für deren Bestimmung ich Fr. Dr. F. Pruckner auch an dieser Stelle bestens danken möchte, beginnt bei 240 m μ und zeigt bei 217 m μ (± 2 m μ) die Andeutung eines Maximums, das als Wendepunkt in der Absorptionskurve in Erscheinung tritt. Wird die Acetylphosphorsäure durch Erhitzen gespalten, dann verschwindet dieser Wendepunkt. Gleichzeitig wird die Gesamtabsorption nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

³⁾ Naturwiss. 27, 317 [1939].

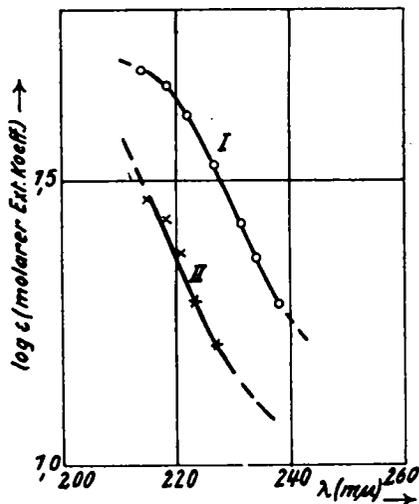
⁴⁾ c = Konzentration der Monoacetylphosphorsäure zur Zeit t; k = Zerfallskonstante.

Die Absorptionskurve der Monoacetylphosphorsäure zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum der R-Diphosphoglycerinsäure, die als Zwischenprodukt bei der alkohol. Gärung von E. Negelein und H. Brömel⁵⁾ isoliert werden konnte. Diese Säure besitzt bei 215 m μ ein

Kurve I: Absorption einer 1.10×10^{-3} mol. neutralen Lösung von Monoacetylphosphorsäure.

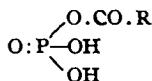
Kurve II: Absorption derselben Lösung nach der Spaltung, die durch 30 Min. langes Erwärmen auf 90° durchgeführt wurde.

Da die Absorption photographisch (Methode von Scheibe) bestimmt wurde und mit sensibilisierten Platten, folglich mit längeren Belichtungszeiten gearbeitet werden mußte, sind die log ϵ -Werte nur innerhalb $\pm 10\%$ genau, die λ -Werte für $\lambda < 220$ m μ nur auf ± 2 m μ geschätzt.



Abbild.: Absorptionsspektren von Monoacetylphosphorsäure und dem bei der Spaltung entstehenden Gemisch von Essigsäure und Phosphorsäure.

Absorptionsmaximum, das beim Erhitzen der wäbr. Lösung, wobei Spaltung in 3-Phosphoglycerinsäure und Phosphorsäure eintritt, ebenfalls verschwindet. Diese Ähnlichkeit ist eine weitere Stütze für die von Negelein und Brömel aufgestellte Formel, nach welcher der R-Diphosphoglycerinsäure die Konstitution einer 1.3-Diphosphoglycerinsäure zukommt. In beiden Verbindungen kommt die Atomgruppierung



vor, welche für die Absorptionsbande im Gebiet von 215 m μ verantwortlich zu machen ist.

Über das biologische Verhalten der Monoacetylphosphorsäure soll in einer folgenden Veröffentlichung berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu sehr großem Dank verpflichtet.

⁵⁾ Biochem. Ztschr. **308**, 140 [1939].

Beschreibung der Versuche.

Synthese des Triacetylphosphats.

Da das Triacetylphosphat außerordentlich wasserempfindlich ist, wurde die Synthese unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in dem von G. M. Schwab und E. Agallidis⁶⁾ beschriebenen Reaktionsgefäß durchgeführt.

In das Gefäß werden 5 g Silberphosphat und Glasperlen gegeben. Die Luft wird durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt und das Gefäß teilweise evakuiert. Durch den Trichter werden zunächst 10 ccm trockner Äther, dann unter Eiskühlung 7 ccm Acetylchlorid und anschließend noch 5 ccm Äther eingesaugt. Um die Reaktion in Gang zu setzen, wird gelinde erwärmt, worauf sie von selbst weiterläuft. Nach beendeter Reaktion werden 30 ccm Äther in das Gefäß gegeben, das Ganze gründlich durchgeschüttelt und die ätherische Lösung durch die Glasfrittennutsche in einen Destillationskolben gesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vak. abgedampft, wobei eine Krystallmasse hinterbleibt, die zuweilen bräunlich verfärbt ist. Sie soll möglichst schnell weiter verarbeitet werden, da das Triacetylphosphat sich in unreinem Zustand unter intensiver Blaufärbung zersetzt. Zur Reinigung wird der Rückstand mit 50 ccm trockenem Äther ausgekocht und die gelbgefärbte Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß in einen Erlenmeyerkolben abgegossen. Beim Erkalten scheidet sich das Triacetylphosphat in wohlausgebildeten rhombischen Plättchen ab. Die Mutterlauge wird abgegossen und der Rückstand ein 2. Mal aus heißem Äther umkrystallisiert.

Ausbeute nach 2-maligem Umkrystallisieren 800 mg. Schmp. 59—61°.

Durch vorsichtiges Zugabe von Petroläther zu den ätherischen Mutterlauen kann die Ausbeute verbessert werden.

Zur Analyse wurde die Substanz in wäbr. Lösung mit Natronlauge in der Hitze titriert (Phenolphthalein als Indicator) und die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Auf eine Wägung des eingesetzten Triacetylphosphats mußte wegen seiner Feuchtigkeitsempfindlichkeit verzichtet werden.

47.5 ccm 0.438-n. NaOH, 483 mg $Mg_2P_2O_7$.



Ber. $\frac{\text{Äquivalente Lauge}}{P} = 5.0$. Gef. $\frac{\text{Äquivalente Lauge}}{P} = 4.8$.

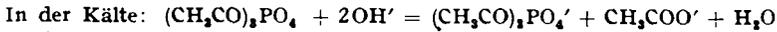
Das Triacetylphosphat ist in Chloroform, Aceton, Dioxan, Benzol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid leichtlöslich, in Äther schwerlöslich und in Petroläther vollständig unlöslich. In Äthylalkohol löst sich das Triacetylphosphat unter Zersetzung auf. Es entsteht dabei Essigester; wie am Geruch kenntlich ist.

Verseifung des Triacetylphosphats mit Eiswasser.

Etwa 756 mg Triacetylphosphat wurden unter Eiskühlung mit Eiswasser versetzt, wobei die Substanz unter sichtbarer Zersetzung in Lösung ging. Die Lösung wurde unter Eiskühlung mit 0.254-n. Barytlauge bis zur ersten, nur kurze Zeit anhaltenden Rötung von Phenolphthalein versetzt. Dazu wurden 31.5 ccm Baryt verbraucht.

⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) 41, 59, 60, Abbild. 1 [1938].

Die Lösung war vollkommen klar; es hatte sich kein Bariumphosphat abgeschieden. Beim Erhitzen trübte sich die Lösung durch ausfallendes Bariumphosphat und wurde gleichzeitig stark sauer. Zur abermaligen Neutralisation — die Rötung von Phenolphthalein blieb jetzt auch bei längerem Kochen bestehen — wurden 42.0 ccm Baryt verbraucht. Insgesamt wurden also 73.5 ccm Baryt verbraucht.



Ber. $\frac{\text{In der Kälte verbr. Lauge}}{\text{Insgesamt verbr. Lauge}} = 0.4$. Gef. $\frac{\text{In der Kälte verbr. Lauge}}{\text{Insgesamt verbr. Lauge}} = 0.428$.

Die Verseifung bei 0° hatte also nur bis zur Diacetylphosphorsäure geführt. Aus der klaren Lösung, die das Bariumsalz der Diacetylphosphorsäure enthielt, fiel beim Zugeben einer gesättigten Bleiacetatlösung das schwerlösliche Bleisalz aus, das bereits von Kämmerer und Carius¹⁾ beschrieben worden ist.

Verseifung der Diacetylphosphorsäure in neutraler und saurer Lösung.

Die Verseifungsgeschwindigkeit der Diacetylphosphorsäure ist von der Temperatur und vom p_H der Lösung abhängig. Sie wurde in neutraler und in saurer Lösung bestimmt.

1) Verseifung in neutraler Lösung!

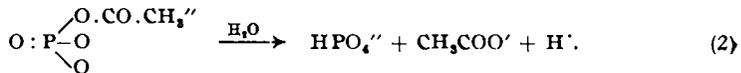
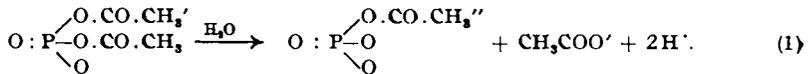
Der Verlauf der Verseifung bei p_H 7.4 wurde manometrisch durch die CO₂-Entbindung aus Bicarbonatlösung gemessen. Zu diesem Zweck wurde der Hauptraum eines Barcroft-Warburg-Gefäßes mit 4 ccm einer 0.09-m. NaHCO₃-Lösung beschickt, die 5.6 × 10⁻⁵ Mole Diacetylphosphorsäure gelöst enthielt. Der Gasraum war mit einer Mischung von 95% O₂ und 5% CO₂ gefüllt. p_H 7.4; Temperatur: 38°. 10 Min. nach Zugabe der Diacetylphosphorsäure wurde der Hahn des Manometers geschlossen und mit den Ablesungen begonnen. Das Ergebnis ist in Tafel 1 enthalten. Die erste Spalte enthält

Tafel 1. Verseifung der Diacetylphosphorsäure in neutraler Lösung.

t (in Min.)	v (in mm ³)	Δ = 2430 - v	k = $\frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$	
0	0	2430	}	
10	146	2284		(0.0062)
20	242	2188		0.0043
38	405	2025		0.0043
50	504	1926		0.0042
60	582	1848		0.0041
75	689	1741		0.0040
210	1370	1060		0.0037
230	1448	982		0.0038
271	1595	850		0.0040
330	1746	695		0.0034
376	1863	590		0.0041
23 Stdn.	2430	0		

die Zeit nach Schließen des Manometerhahns, die zweite die entwickelte Kohlendioxidmenge. In der dritten Spalte ist die Differenz zwischen der insgesamt (nach 23 Stdn.) und der zur Zeit t entwickelten Kohlendioxidmenge eingetragen, die ein Maß für das zur Zeit t noch vorhandene Anhydrid ist.

Die Verseifung der Diacetylphosphorsäure geht in folgenden zwei Stufen vor sich:



Damit die präparative Darstellung der Monoacetylphosphorsäure durch partielle Verseifung der Diacetylphosphorsäure überhaupt Aussicht auf Erfolg hat, müßte die Zerfallsgeschwindigkeit der letzteren bedeutend größer sein als die der ersteren. Für die folgenden Überlegungen sei angenommen, daß diese Voraussetzung zutrifft. Zu Beginn des Versuchs ist noch keine Monoacetylphosphorsäure vorhanden, da sie ja erst durch Verseifung aus der Diacetylphosphorsäure entsteht. Dies bedeutet, daß die zu Beginn des Versuchs gemessene Säurebildung auf den Zerfall der Diacetylphosphorsäure allein zurückzuführen ist. Gegen Ende des Versuches liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Diacetylphosphorsäure nahezu vollständig zerfallen, und die jetzt gemessene Säurebildung geht auf die Verseifung der Monoacetylphosphorsäure zurück. Berechnet man daher für die einzelnen Zeitabschnitte mit Hilfe der Gleichung $k = \frac{\log \Delta_1 - \log \Delta_2}{(t_2 - t_1) \cdot \log e}$ (Gleichung einer monomolekularen Reaktion) die jeweilige Verseifungskonstante k , dann müßte, wenn die obige Voraussetzung zutrifft, anfänglich ein großes k — die Diacetylphosphorsäure soll ja rasch zerfallen — zu Ende des Versuchs hingegen ein kleines k herauskommen. Wie Spalte 4 der Tafel 1 zeigt, wurde während des ganzen Versuchs stets nahezu derselbe Wert für k (0.0037—0.0043 reziproke Min.) berechnet. Dies bedeutet, daß die vorhin gemachte Annahme nicht zutrifft, daß die Diacetylphosphorsäure nicht rascher als die Monoacetylphosphorsäure verseift wird und daß daher die präparative Darstellung der Monoacetylphosphorsäure aus der Diacetylphosphorsäure nur wenig Aussicht auf Erfolg besitzt.

Dieses Versuchsergebnis kann auf zwei Arten erklärt werden. Entweder werden Mono- und Diacetylphosphorsäure mit nahezu gleicher Geschwindigkeit verseift, oder aber erstere wird bedeutend rascher als letztere gespalten. Für die Verseifungskonstante von Monoacetylphosphorsäure (s. S. 375) wurde ebenfalls bei p_{H} 7.4 und 38° ein Wert von $k = 0.0037$ reziproke Minuten gefunden. Dies zeigt, daß die erste der beiden Erklärungsmöglichkeiten zutrifft.

2) Verseifung in saurer Lösung.

Triacetylphosphat wurde in Eiswasser gelöst und bei 0° aufbewahrt. Nach 8 Min. und nach 120 Min. wurde je 1 ccm herauspipettiert und mit 0.111-n. Natronlauge titriert (Indicator Phenolphthalein). Beide Proben verbrauchten in der Kälte: 2.4 ccm Lauge und in der Hitze: 5.0 ccm Lauge. Die Diacetylphosphorsäure ist also innerhalb 2 Stdn. bei 0° nicht merklich verseift worden.

Die Lösung wurde daher von da an im Thermostaten bei 30° aufbewahrt. Zu den in der ersten Spalte von Tafel 2 angegebenen Zeiten wurde jeweils 1 ccm herauspipettiert und mit Lauge titriert. Die verbrauchte Lauge ist in Spalte 2 angegeben. Spalte 3 enthält die Differenz zwischen der in der Hitze verbrauchten Lauge und der in der Kälte verbrauchten Lauge, die ein Maß für das noch vorhandene Anhydrid ist. In der 4. Spalte sind die Werte

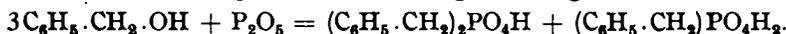
Tafel 2. Verseifung der Diacetylphosphorsäure in saurer Lösung.

t (in Min.)	ccm verbr. Lauge in der Kälte	in der Hitze	Δ	$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
0	2.50	5.00	2.50	}
60	3.62	5.00	1.38	
120	4.30	5.00	0.70	
180	4.82	5.00	0.18	
240	4.90	5.00	0.10	

für die Verseifungskonstante k eingetragen, die in derselben Weise wie in Tafel 1 berechnet wurden. Wie ein Vergleich der k -Werte von Tafel 1 mit denen von Tafel 2 zeigt, geht die Verseifung der Diacetylphosphorsäure in saurer Lösung bei nur 30° viel rascher vor sich als bei p_H 7.4 und 38°.

Synthese der Monoacetylphosphorsäure.

Bereitung der Dibenzylphosphorsäure: Die Dibenzylphosphorsäure wurde nach einem Verfahren dargestellt, das von Cavalier²⁾ zur Synthese von Dimethyl-, Diäthyl- und Diallylphosphorsäure angewandt worden ist und dem folgende Reaktion zugrunde liegt:



In eine Mischung von 220 g Benzylalkohol und 200 ccm absol. Äther werden nach und nach 90 g Phosphorpentoxyd eingetragen, wobei durch zeitweise Kühlung dafür gesorgt wird, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird. Nachdem alles P_2O_5 in Lösung gegangen ist, wird Wasser zugesetzt, das Ganze erhitzt und zunächst mit Bariumcarbonat, zuletzt mit Barytwasser gegen Phenolphthalein neutralisiert. Dabei scheiden sich unlösliche Bariumsalze aus, von denen heiß abgesaugt wird und die noch mehrmals mit Wasser ausgekocht werden. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbad eingedampft. Beim Abkühlen der eingedampften Lösung scheidet sich das Bariumsalz der Dibenzylphosphorsäure in verfilzten Nadeln ab, die zur Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Ausb. 75 g Bariumsalz. Schmp. 255—261° unter Zersetzung.

Zur Darstellung des Silbersalzes wird das Bariumsalz in heißem Wasser gelöst und die ber. Menge Silbernitratlösung zugesetzt. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Silbersalz der Dibenzylphosphorsäure in prismatischen Nadeln ab. Schmp. 216° unter Zersetzung.

Darstellung der Monoacetylphosphorsäure:

3 g feingepulvertes dibenzylphosphorsaures Silber werden in der Apparatur von Schwab und Agallidis⁹⁾ unter Feuchtigkeitsabschluß mit 1.2 ccm Acetylchlorid in 10 ccm absol. Äther bei Zimmer-

temperatur umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion werden 30 ccm Äther zugesetzt, das Ganze fest durchgeschüttelt und die ätherische Lösung durch die Glasfrittennutsche abgesaugt. Das Lösungsmittel wird im Vak. abgedampft (Badtemperatur nicht höher als 35°), wobei das Acetyl-dibenzylphosphat als farbloses Öl zurückbleibt. Der Rückstand wird in 40 ccm absol. Äther gelöst und in der Schüttelbirne unter Zusatz von 500 mg Palladium-Tierkohle-Katalysator⁷⁾, der 5 Stdn. in der Trockenpistole bei 100° über P₂O₅ getrocknet worden ist, mit trockenem Wasserstoff hydriert. Nachdem die Wasserstoffaufnahme beendet ist, was nach ungefähr 45 Min. der Fall ist, wird die ätherische Lösung vom Katalysator abgesaugt, der Katalysator mit frischem Äther nachgewaschen und die vereinigten Filtrate 2-mal mit je 5—10 ccm Eiswasser abgeschüttelt. Die wäßr. Lösungen werden unter Eiskühlung mit gesättigter Barytlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Das Ausschütteln mit Wasser und die Neutralisation sollen möglichst rasch vorgenommen werden, da die Monoacetylphosphorsäure in saurer Lösung weniger beständig ist als am Neutralpunkt. Das ausgefallene Bariumphosphat wird abzentrifugiert und die überstehende klare Lösung mit 4—8 ccm 25-proz. Silbernitratlösung versetzt, wobei sich das Silbersalz der Monoacetylphosphorsäure krystallisiert abscheidet (Eiskühlung!). Es wird abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. Ausb. 918 mg.

Zu der abgesaugten Mutterlauge wird dasselbe Volumen 96-proz. Alkohol zugesetzt, wodurch eine zweite Krystallisation erhalten wird. Ausb. 469 mg, also insgesamt 1.387 g Silbersalz.

Zur Reinigung wird das Silbersalz mit etwas weniger als der ber. Menge Kaliumchloridlösung zersetzt, das unlösliche Chlorsilber abfiltriert und aus dem klaren Filtrat das Ag-monoacetylphosphat durch tropfenweises Zugeben einer 25-proz. Silbernitratlösung abgeschieden.

175.4 mg Sbst.: 141.7 mg AgCl, 941.4 mg (NH₄)₂(MoO₃)₁₂PO₄.

Acetylbestimmung: 48.9 mg Sbst. (im Exsiccator über H₂SO₄ getrocknet): Die abdestillierte Essigsäure verbr. 4.26 ccm 0.03259-n. NaOH, entspr. 5.97 mg Acetyl.

Ag₂(CH₃CO)PO₄. Ber. CH₃CO 12.15, Ag 60.99, PO₄ 26.85.

Gef. „ 12.21, „ 60.80, „ 26.95.

Das Silbersalz der Monoacetylphosphorsäure krystallisiert in farblosen prismatischen Nadeln, die im Polarisationsmikroskop gerade Auslöschung zeigen. Es ist, in trockenem Zustand im Eisschrank aufbewahrt, unbegrenzt haltbar. In Wasser ist das Silbersalz schwerlöslich. Wird die neutral reagierende Aufschlämmung in Wasser zum Kochen erhitzt, dann nimmt die Lösung stark saure Reaktion an, und gleichzeitig fällt gelbes Silberphosphat aus. Die dabei entstandene Säure wurde titrimetrisch bestimmt.

175.4 mg Sbst. verbr. 9.93 ccm, 0.0834-n. NaOH.

$3\text{Ag}_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{PO}_4 + 5\text{OH}' = 2\text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{HPO}_4'' + 3\text{CH}_3\text{COO}' + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ber. für 175.4 mg Sbst. 0.826 Milli-Äquiv. Lauge. Gef. 0.828 Milli-Äquiv. Lauge.

Das Bleisalz der Monoacetylphosphorsäure, das ebenfalls in farblosen Nadeln krystallisiert, ist noch weniger in Wasser löslich als das Silbersalz.

⁷⁾ Darstellung s. Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin und Leipzig 1936, S. 371.

Verseifung der Monoacetylphosphorsäure.

Die Kinetik der Verseifung von Monoacetylphosphorsäure wurde in Bicarbonatlösung (p_H 7.4) bei 38° manometrisch untersucht. Der Hauptraum eines Barcroft-Warburg-Gefäßes enthielt 4 ccm einer 0.09-m. NaHCO_3 -Lösung, die 1.2×10^{-4} Mol Monoacetylphosphorsäure gelöst enthielt. Der Gasraum war mit einer Mischung von 95% O_2 und 5% CO_2 gefüllt. p_H 7.4. Temp. 38° . 10 Min. nach Zugabe der Monoacetylphosphorsäure wurde der Hahn des Manometers geschlossen und von da ab mit den Ablesungen begonnen. Das Ergebnis ist in Tafel 3 enthalten. Die erste Spalte enthält die

Tafel 3. Verseifung der Monoacetylphosphorsäure.

t (in Min.)	v (in cmm)	$\Delta =$ 1760 - v	$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$
0	0	1760	
10	84	1676	
20	139	1621	
38	238	1522	
50	308	1452	
63	371	1389	
75	439	1321	
210	950	810	
230	1011	749	
271	1125	635	
330	1253	507	
376	1340	420	0.00382
23 Stdn.	1760	0	0.00376

$k_{\text{Mittel}} = 0.0037$

Zeit nach Schließen des Manometerhahns, die zweite die entwickelte Kohlendioxidmenge. In der vierten Spalte ist die Verseifungskonstante k eingetragen, die mit Hilfe der Gleichung der monomolekularen Reaktion

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2} \quad \text{oder} \quad k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{\Delta_1}{\Delta_2}$$

berechnet worden ist. Die Differenz Δ (Spalte 3) zwischen der insgesamt (nach 23 Stdn.) und der zur Zeit t entwickelten Kohlendioxidmenge ist der zur Zeit t noch vorhandenen Monoacetylphosphorsäuremenge proportional und kann, da ja in der Gleichung das Verhältnis der Konzentrationen auftritt, an deren Stelle eingesetzt werden. Als Mittelwert ergibt sich für die Verseifungskonstante der Wert $k = 0.0037$ reziproke Minuten oder für die Zeit des halben Zerfalls $t_{\text{Halb}} = 187$ Minuten.

Die gefundene Säurebildung betrug, unter Berücksichtigung der vor Schließen des Manometerhahnes entwickelten Kohlendioxidmenge, 1.86 ccm oder $\frac{1.86}{22.4} \cdot 10^{-3} = 0.83 \times 10^{-4}$ Mol, das sind $\frac{0.83}{1.2} \times 100 = 69\%$ der angewandten

Monoacetylphosphorsäure. Eine nahezu gleichgroße Differenz haben Negelein und Brömel⁶⁾ bei der Bestimmung der Zerfallskonstanten von R-Diphospho-glycerinsäure (= 1.3-Diphospho-glycerinsäure) gefunden und auf die Abnahme der Dissoziation der zweiten Stufe der Phosphorsäure zurückgeführt.