

Die Bestimmung der Dextropimarsäure in Harzsäuregemischen.

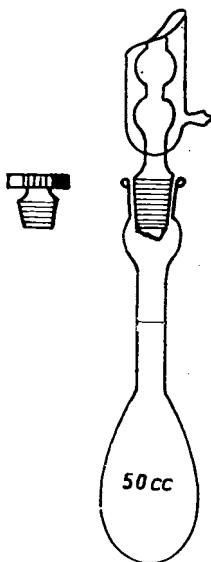


Abbildung. 3. Isomerisierungs-Meßkolben für die Bestimmung der Dextropimarsäure.

2,5 g Harzsäuregemisch werden in einem besonderen Schliffmeßkolben (Abbild. 3) in etwa 30 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird bei 20° mit Eisessig bis zur 50 ccm-Marke aufgefüllt und der $[\alpha]_D$ -Wert bestimmt. Nach Einsetzen des Wertes in die Gleichung 1 erhält man den Gehalt des Harzsäuregemisches an Dextropimarsäure. So wurde gefunden:

Harzsäure aus Galipot: 38.4% Dextropimarsäure,

Harzsäure aus Fichtenflußharz: 23.4% Dextropimarsäure,

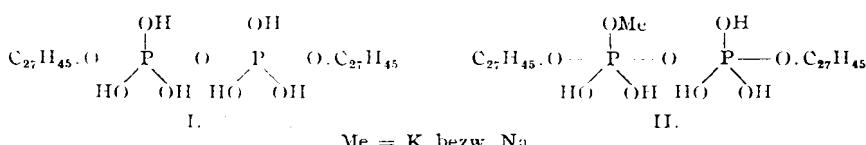
Harzsäure aus Weißkiefer: 24.2% Dextropimarsäure.

Hrn. Prof. Dr. H. Wienhaus bin ich für weites Entgegenkommen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet.

27. Theodor Wagner-Jauregg und Theodor Lennartz: Über das symm. Dicholesteryl-pyrophosphorsäure-dihydrat.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Forschungsinstituts f. Chemotherapie, Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 29. Dezember 1941.)]

Für den von H. v. Euler und Mitarbeitern¹⁾ durch Einwirkung von 1 Mol. Cholesterin auf 1 Mol. Phosphoroxychlorid in Pyridin erhältlichen Cholesterinphosphorsäureester haben wir kürzlich auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen die Formel eines *symm.* Dicholesteryl-pyrophosphat-dihydrates (I) vorgeschlagen²⁾. Es war nun möglich, von dieser Verbindung schön krystallisierte saure Alkalosalze (II) darzustellen, in denen ein Metallatom (Kalium bzw. Natrium) auf zwei Atome Phosphor entfällt:



¹⁾ H. v. Euler, Wolf u. Hellström, B. **62**, 2451 [1929]; H. v. Euler u. Bernton, B. **60**, 1720 [1929]; Plimmer u. Burch, Journ. chem. Soc. London **1929**, 279.

²⁾ Th. Wagner-Jauregg, Th. Lennartz u. H. Kothny, B. **74**, 1513 [1941]. Die Verbindung ist in dieser Arbeit als Derivat der *ortho*-Pyrophosphorsäure bezeichnet.

Dieser Befund spricht eindeutig für das Vorliegen eines Abkömlings einer Diphosphorsäure. Die Formulierung als Derivat des Pyrophosphorsäure-dihydrates ist durch die Zerewitjoff-Bestimmung gerechtfertigt; dabei wurden ebenso wie früher bei der freien Säure 4 aktive Wasserstoffatome gefunden. Die fünfte (bzw. fünfte und sechste) OH-Gruppe scheint unter den angewandten Bedingungen nicht reaktionsfähig zu sein.

Beschreibung der Versuche.

Monokaliumsalz des *symm. Dicholesteryl-pyrophosphorsäure-dihydrates*.

Zu 0.13 g ($\frac{1}{300}$ Mol) metall. Kalium, das unter siedenden Toluol durch Röhren fein verteilt war, ließ man eine Lösung von 3.17 g ($\frac{1}{300}$ Mol) Dicholesteryl-pyrophosphat-dihydrat (I) in 50ccm absol. Toluol zufließen. Nach $3\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen unter Rückfluß war das Metall vollständig verschwunden. Das ausgeschiedene Salz wurde abzentrifugiert, mit Toluol und Alkohol gewaschen und zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Schöne Blättchen vom Schmp. 186—189° (unkorr., Braunfärbung ab 180°). Löst sich klar in verd. Kalilauge, kolloidal in heißem Wasser. unlöslich in heißem Alkohol oder Pyridin.

Zur Analyse wurde im Vak. bei 78° über P_2O_5 getrocknet.

26.080 mg Sbst.: 112.507 mg Ammoniumphosphormolybdat. — 50.982 mg Sbst.: 4.265 mg K_2SO_4 . — 25.930, 20.020 mg Sbst. (in Anisol): 2.405 (20°, 740 mm), 1.835 (20°, 745 mm) CH_4 .

$C_{54}H_{95}O_9P_2K$ (989). Ber. P 6.28, K 3.95, Akt. H 0.404 (f. 4 H-Atome)
Gef. „ 6.27, „ 3.75, „ „ 0.375, 0.370.

Natriumsalz des *symm. Dicholesteryl-pyrophosphorsäure-dihydrates*.

Das Tetranatriumsalz des Dicholesteryl-pyrophosphorsäure-dihydrates³⁾ (Schmp. 265—270° unkorrig.) wird durch kurzes Aufkochen in der erforderlichen Menge Eisessig gelöst, filtriert und in der Hitze mit wenigen Tropfen Wasser vermischt. Die beim Erkalten auskristallisierenden Nadeln werden abgesaugt, mit Äther gründlich gewaschen, (Schmp. 183° unkorrig., Schrumpfen ab 178°) und in Eisessig gelöst (kurzes Aufkochen). Aus der Lösung krystallisieren nach einigen Stunden schöne, 1—2 qmm große, sternförmig angeordnete, farblose Blättchen aus. Diese werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und bei 100° i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Schmp. 178—180° (unkorr.) Unlöslich in Wasser, löslich in n-KOH.

39.448 mg Sbst.: 34.507 mg Ammoniumphosphormolybdat. — 21.390 mg Sbst. (Anisol): 2.170 ccm CH_4 (22°, 762 mm). — 16.210 mg Sbst. (Isoamyläther): 1.885 ccm CH_4 (23°, 763 mm). — 39.448 mg Sbst.: 3.210 mg Na_2SO_4 .

$C_{54}H_{95}P_2O_9Na$ (972.78). Ber. P 6.38, akt. H 0.414, (f. 4 H-Atome) Na 2.37.
Gef. „ 6.35, „ „ 0.416, 0.426, „ „ 2.63.

³⁾ B. 74, 1515 [1941], Formel XIV.