

200. Reduktive Spaltung von Phosphorsäureestern durch Lithiumaluminiumhydrid

von P. Karrer und E. Jucker.

(13. VI. 52.)

Wir haben beobachtet, dass gewisse Phosphorsäureester durch Lithiumaluminiumhydrid reduktiv leicht gespalten werden. So bilden sich bei der Einwirkung von LiAlH_4 auf Cetylphosphat in Äther Cetylalkohol, Phosphorsäure und Reduktionsprodukte der Phosphorsäure, insbesondere auch PH_3 .

Lecithin wird durch LiAlH_4 in kochendem Äther (8 Std. Erhitzen) zu Fettalkoholen, Glycerin, Cholin und Phosphorsäure aufgespalten, und auch hier bilden sich in erheblicher Menge Reduktionsprodukte der Phosphorsäure, insbesondere PH_3 .

Zu einer Suspension von 1,86 g LiAlH_4 in Äther liess man unter ständigem Kochen des Äthers eine Lösung von 10 g Cetylphosphorsäure in Äther langsam zutropfen. In 2 Waschflaschen mit je 100 ml alkalischer Hypochloritlösung¹⁾ wurde der bei der Reaktion entstandene Phosphorwasserstoff aufgefangen. Durch die Apparatur wurde ständig ein schwacher Strom von trockenem Stickstoff geleitet. Nach 4 Std. gaben wir nochmals 1,2 g LiAlH_4 hinzu und kochten die Lösung während weiteren 10 Std.

Darauf zerstörte man das überschüssige Hydrid durch Zugabe von wenig Wasser, nutschte den Niederschlag ab, schüttelte die ätherische Lösung zur Entfernung evtl. nicht reduzierter Cetylphosphorsäure mit 20-proz. Sodalösung dreimal aus, wusch die Ätherschicht mit Wasser und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein Rückstand von Cetylalkohol, der unter 12 mm bei 179–183° destillierte. Das Destillat erstarrte kristallin und schmolz bei 51–51,5°. Ausbeute 4,4 g.

In der Hypochloritlösung wurde die durch Oxydation des Phosphorwasserstoffs entstandene Phosphorsäure mit Magnesia-Mischung gefällt und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Gef. 0,325 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Den Aluminiumhydroxyd-Niederschlag haben wir mit heissem Wasser ausgezogen und in dem Rückstand des Wasserextraktes (400 mg) die Phosphationen mit Ammoniummolybdatlösung nachgewiesen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Z. angew. Ch. 1897, 651.