

WOLFGANG WIEKER, HANS-PETER WALTER und ERICH THILO

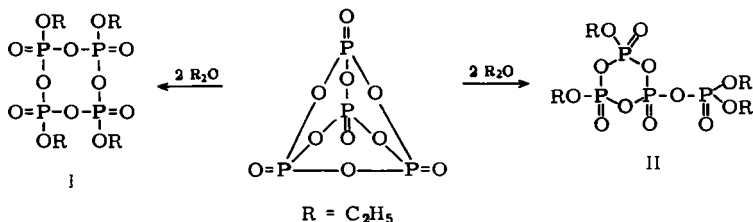
## Chromatographische Untersuchungen von Äthylestern kondensierter Phosphorsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 3. März 1964)

Papierchromatographisch läßt sich der Langheld-Ester, das Reaktionsprodukt von  $P_4O_{10}$  mit Äther, bei Verwendung eines wasserhaltigen Laufmittels in zehn Komponenten auftrennen, die als Monophosphorsäure, Diphosphorsäure, Monoäthylmono-, Diäthylmono-, Monoäthyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Tetraäthyl-, Diäthyltri- und Triäthyltriphosphat identifiziert wurden. Demnach kann der Langheld-Ester nicht — wie RÄTZ und THILO zunächst annahmen — nur aus Tetraäthyltetrameta- und Tetraäthylisotetrametaphosphat bestehen. Ähnliche Estergemische werden auch bei der Papierchromatographie des vermeintlichen Triäthyltrimetaphosphats und Pentaäthyltriphosphats erhalten.

Nach K. LANGHELD<sup>1)</sup> entsteht beim Kochen der flüchtigen Modifikation des Phosphor(V)-oxids  $P_4O_{10}$  mit Äther oder nach W. STEINKOPF und J. SCHUBARTH<sup>2)</sup> mit Äther in Chloroform ein kondensierter Phosphorsäureester  $(PO_3C_2H_5)_x$ , der sogenannte „Langheld-Ester“, der bei der Hydrolyse in kochendem Wasser in ein Gemisch verschiedener Verbindungen übergeht, aus dem sich in Form der Bariumsalze freie Phosphorsäure, Di- und Monoalkylmonophosphat und Dialkyldiphosphat (Alkyl = Äthyl oder Isopropyl) annähernd im Molverhältnis 1 : 2 : 1 : 0.5 isolieren ließen<sup>3,4)</sup>. Aus diesem Befund schlossen R. RÄTZ und E. THILO<sup>3)</sup> unter Berücksichtigung der Struktur des  $P_4O_{10}$ -Moleküls, daß im Langheld-Ester ein Gemisch aus Äthyltetrameta- (I) und Äthylisotetrametaphosphaten (II) vorliegt.



Da zu dieser Interpretation das Ergebnis kernmagnetischer Resonanzmessungen von VAN WAZER<sup>5)</sup> im Widerspruch stand — ein Ergebnis, das jedoch nach neueren Unter-

<sup>1)</sup> K. LANGHELD, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 1857 [1910]; **44**, 2076 [1911]; K. LANGHELD, F. OPPMANN und E. MEYER, ebenda **45**, 3754 [1912].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **424**, 19 [1912].

<sup>3)</sup> R. RÄTZ und E. THILO, Liebigs Ann. Chem. **572**, 173 [1951].

<sup>4)</sup> E. THILO und H. WOGGON, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 17 [1954].

<sup>5)</sup> J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5715 [1956].

suchungen von G. WEILL, M. KLEIN und M. CALVIN<sup>6)</sup> kein zwingendes Gegenargument zu unserer damaligen Interpretation liefert —, haben wir uns noch einmal mit dieser und einigen ähnlichen Substanzen beschäftigt. Dabei ergab sich eine Reihe unerwarteter Resultate, über die hier berichtet werden soll.

Zunächst zeigte sich, daß der Wassergehalt des verwendeten  $P_4O_{10}$  von großem Einfluß auf die Ausbeuten an in Chloroform löslichem Langheld-Ester ist. Frisch sublimiertes  $P_4O_{10}$  reagiert mit trockenem Äther in Chloroform bei 5stdg. Kochen unter Rückfluß nur zu etwa 10%, wobei dieser geringe Umsatz wahrscheinlich durch Spuren von Wasser hervorgerufen wird, die bei normalen Versuchsansätzen nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Bei einem Wassergehalt, der etwa 1 OH/ $P_4O_{10}$  entspricht, wird die Ausbeute an Langheld-Ester fast vollständig. Neben diesem in Chloroform löslichen Ester bildet sich stets ein in Chloroform nicht löslicher Anteil, der früher<sup>3)</sup> als „unlösliches Nebenprodukt“ bezeichnet wurde. Dieser Anteil ist um so größer, je höher der  $H_2O$ -Gehalt des  $P_4O_{10}$  war. Bei niedrigen  $H_2O$ -Gehalten fällt dieses „Nebenprodukt“, von dem auf S. 2391 gesprochen wird, erst aus, wenn der Äther/Chloroform-Mischung nach Beendigung der Reaktion weiteres Chloroform zugesetzt wird. Außerdem ergab sich bei der Wiederaufnahme der Versuche erneut, daß — wie schon früher und auch von vielen anderen Autoren erwähnt — die Analysendaten für den Ester kondensierter Phosphorsäuren fast nie exakt sind. Der Gehalt an P wird meist zu hoch, der an C meist zu niedrig gefunden. Auch die Anteile an den verschiedenen Ba-Verbindungen, die sich aus den Hydrolysaten des Esters isolieren lassen, zeigten sich bei wiederholten Ansätzen zwar als recht gut, aber niemals genau reproduzierbar. Schließlich ergaben papierchromatographische Kontrollen, daß die Trennung der Hydrolysenprodukte des Langheld-Esters über deren Bariumsalze nicht absolut zuverlässig gelingt und die einzelnen als rein angesehenen Fraktionen durch kleine Mengen mindestens eines weiteren Hydrolysenproduktes verunreinigt sind.

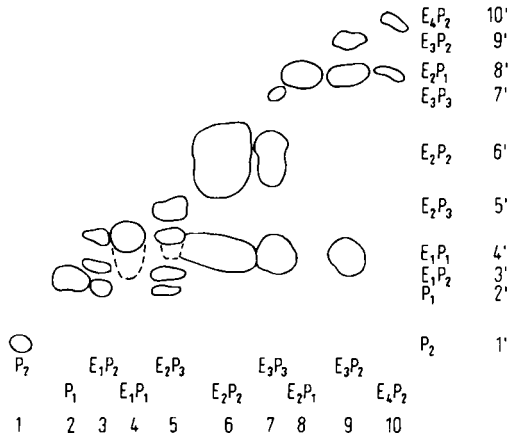
Da der Langheld-Ester sehr hydrolysenempfindlich ist, versuchten wir zunächst, seine beiden vermeintlichen Komponenten durch Dünnschichtchromatographie an Silicagel oder  $Al_2O_3$  mit wasserfreien Laufmitteln zu trennen. Das gelang uns auch mit vielfach geänderten Laufmitteln nicht. Stets ergab sich nur eine praktisch homogene Verteilung des Phosphors auf den Chromatogrammstreifen vom Startpunkt bis zur Laufmittelfront.

Ein ganz unerwartetes Resultat zeigte sich aber, als wir die Langheld-Ester-Chloroform-Lösung direkt bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus 25 ccm Isobutylalkohol, 20 ccm Isopropylalkohol, 20 ccm Äthanol, 34 ccm Wasser und 0.7 ccm 25-proz. wäßrigem Ammoniak als Laufmittel auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 BmgI chromatographisch trennten. Nachdem das Chromatogramm mit dem Molybdatreagens nach C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD<sup>7)</sup> besprüht und schließlich im UV-Licht entwickelt worden war, wurden (s. Abbild. 1b) zehn klar voneinander getrennte Flecke sichtbar, von denen sich vier durch Testsubstanzen (Abbild. 1c) eindeutig als Diäthylmonophosphat ( $E_2P_1$ ), Diäthylidiphosphat ( $E_2P_2$ ), Monoäthylmonophosphat ( $E_1P_1$ ), Monophosphorsäure ( $P_1$ ) und außerdem Di(=Pyro)phosphorsäure ( $P_2$ ) identifizieren ließen. Das waren außer der Diphosphorsäure diejenigen Verbindungen, die früher<sup>3)</sup> aus dem mit ko-

<sup>6)</sup> Nature [London] 200, 1005 [1963].

<sup>7)</sup> Nature [London] 164, 1107 [1949].





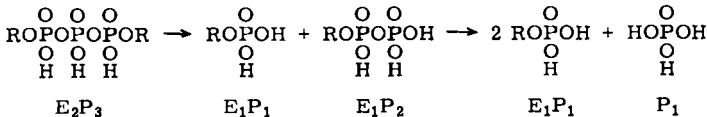
Abbild. 2. Zweidimensionales Chromatogramm des Langheld-Esters.

Erste Laufrichtung: von links nach rechts; zweite Laufrichtung: von unten nach oben

b) Verhalten der unbekanntnen Flecke bei der zweidimensionalen Chromatographie

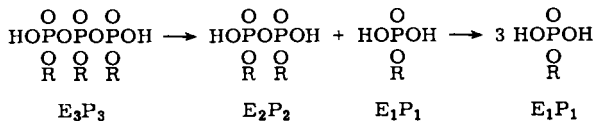
Fleck 3 liefert drei Flecke, und zwar 3,2' = Monophosphorsäure P<sub>1</sub>; 3,4' = Monoäthylmonophosphat E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> und 3,3' = unveränderte Substanz. Der Fleck 3 kann daher nur dem Monoäthylidiphosphat E<sub>1</sub>P<sub>2</sub> entsprechen. E<sub>1</sub>P<sub>2</sub> läßt sich – wie ein Kontrollversuch zeigte – nach D. SCHULTZE<sup>8)</sup> auch aus Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O durch Kochen mit Diäthylsulfat herstellen.

Fleck 5 geht mit H<sub>2</sub>O/HCl in vier Flecke 5,2' = P<sub>1</sub>; 5,3' = E<sub>1</sub>P<sub>2</sub>; 5,4' = E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> und 5,5' = unveränderte Substanz über, die, da Fleck E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> – wie auf dem Original erkennbar – in etwa der doppelten Menge wie P<sub>1</sub> entsteht, als symmetrischer Diäthylester der Triphosphorsäure, also als E<sub>2</sub>P<sub>3</sub> anzusprechen ist, der gemäß



primär zu Monoäthylmonophosphat und Monoäthylidiphosphat hydrolysiert wird, wobei letzteres weiter in Monoäthylphosphat und freie Phosphorsäure aufgespalten wird.

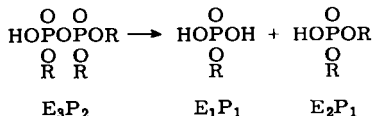
Fleck 7 liefert mit HCl drei Flecke, und zwar 7,4' = E<sub>1</sub>P<sub>1</sub>; 7,6' = E<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und 7,7'. Diese Hydrolysenprodukte können aus dem symmetrischen Triester der Triphosphorsäure gebildet werden, der sich nach:



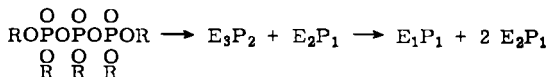
über E<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> in drei Moleküle Monoäthylmonophosphat E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> zersetzt. (Bei Fleck 5 und 7 handelt es sich um Substanzen, die – wie unten gezeigt – auch bei der Chromatographie des „Pentaäthyltriphosphats“ auftreten.)

<sup>8)</sup> Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1960.

Fleck 9 geht in drei Flecke über:  $9,8' = E_2P_1$ ;  $9,4' = E_1P_1$  und  $9,9'$ . Er kann daher entweder dem Triäthylidiphosphat  $E_3P_2$



oder dem Pentaäthyltriphosphat



entsprechen. Im ersten Fall sollten sich  $E_1P_1$  und  $E_2P_1$  im Verhältnis 1 : 1, im zweiten im Verhältnis 1 : 2 bilden. Die Fleckgröße der Spaltprodukte spricht für  $E_1P_1$  :  $E_2P_1 = 1 : 1$ , so daß der Fleck 9 von dem Triäthylidiphosphat  $E_3P_2$  stammen dürfte.

Fleck 10 schließlich liefert zwei Flecke 10,8' und 10,10', von denen 10,8' dem Diäthylmonophosphat  $E_2P_1$  entspricht und 10 bzw. 10,10' daher als Tetraäthylidiphosphat  $E_4P_2$  anzusprechen ist. Daß das zutrifft, zeigten Kontrollchromatogramme eines  $E_4P_2O_7$ -Präparates, das nach P. DE CLERMONT<sup>9)</sup> aus  $Ag_4P_2O_7$  mit Äthyljodid hergestellt worden war und auch nur die beiden Flecke des  $E_4P_2$  und  $E_2P_1$  ergab.

Ordnet man die so identifizierten Substanzen nach ihren  $R_F$ - bzw. nach ihren auf  $P_1$  bezogenen  $pK$ -Werten, so ergibt sich folgende Reihe, die durch den  $pK$ -Wert der Triphosphorsäure  $P_3$  und des Fleckes 10 a (Tetraäthyltriphosphat  $E_4P_3$ ) ergänzt ist, von dem weiter unten noch die Rede sein wird.

Tab. 1. Bei der Papierchromatographie des Langheld-Esters auftretende Verbindungen

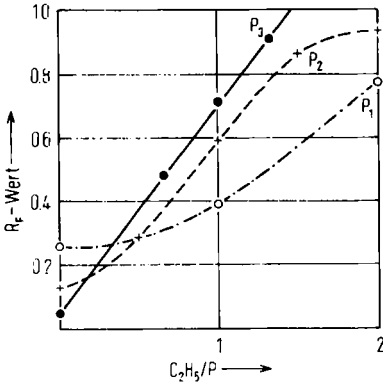
Fleck	Verbindung	Kurzzeichen	$R_F$ -Wert	$pK$ -Wert	$C_2H_5/P$
	(Triphosphorsäure)	( $P_3$ )	(0.05)	(19)	(0)
1	Diphosphorsäure	$P_2$	0.13	50	0
2	Monophosphorsäure	$P_1$	0.26	100	0
3	Monoäthylidiphosphat	$E_1P_2$	0.29	111	0.5
4	Monoäthylmonophosphat	$E_1P_1$	0.39	150	1
5	Diäthyltriphosphat	$E_2P_3$	0.48	185	0.66
6	Diäthylidiphosphat	$E_2P_2$	0.59	227	1
7	Triäthyltriphosphat	$E_3P_3$	0.71	273	1
8	Diäthylmonophosphat	$E_2P_1$	0.77	296	2
9	Triäthylidiphosphat	$E_3P_2$	0.86	330	1.5
10	Tetraäthylidiphosphat	$E_4P_2$	0.93	358	2
10a	Tetraäthyltriphosphat	$E_4P_3$	0.91	341	1.33

Man erkennt, daß das bei Raumtemperatur aus dem Langheld-Ester durch Wasser oder eine Ammoniak enthaltende Alkohol/Wasser-Mischung primär entstehende Hydrolysat aus mindestens zehn verschiedenen Derivaten der Mono-, Di- und Triphosphorsäure besteht, zu denen auch noch der  $E_3P_1$ -Ester hinzukommen dürfte, der sich chromatographisch nicht nachweisen läßt<sup>10)</sup>, da er mit dem Laufmittel beim Trocknen der Chromatogramme verdampft.

<sup>9)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **39**, 338 [1854].

<sup>10)</sup> A. WINKLER und E. THILO, J. prakt. Chem., **4. R.**, **14**, 180 [1961].

Auf den ersten Blick scheinen die gefundenen  $R_F$ -Werte nicht ganz verständlich zu sein. Trägt man sie aber in Abhängigkeit vom Äthyl : P-Verhältnis der Verbindungen auf (s. Abbild. 3), so erkennt man, daß die  $R_F$ -Werte der Derivate der drei verschiedenen



Abbild. 3  
 $R_F$ -Werte von Estern der Mono- (· · · · ·),  
Di- (— — —) und Triphosphorsäure (—————)  
in Abhängigkeit vom Äthyl : P-Verhältnis

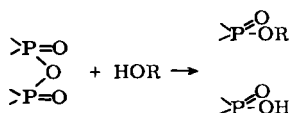
Säuren  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  sich gesetzmäßig ändern. Die  $R_F$ -Werte der Derivate der Monophosphorsäure ( $P_1$ ) steigen mit zunehmendem E : P-Verhältnis regelmäßig an. Für  $E_3P_1$  ist bisher kein  $R_F$ -Wert anzugeben, da der Ester — wie erwähnt — chromatographisch nicht nachweisbar ist. Die  $R_F$ -Werte der Diphosphorsäure ( $P_2$ ) steigen zunächst linear an und nähern sich für das  $E_4P_2$  einem Grenzwert, und die der Triphosphorsäure ( $P_3$ ) liegen auf einer Geraden. Bei gleichem Äthyl : P-Verhältnis haben — abgesehen von den freien Säuren — die Derivate der höherkondensierten Säuren die höheren  $R_F$ -Werte, wahrscheinlich deshalb, weil mit wachsendem Äthylgehalt der Moleküle ihre Affinität zum alkoholischen Lösungsmittel zunimmt.

Versucht man, sich ein Bild davon zu machen, wie die gefundenen Spaltprodukte etwa aus den beiden postulierten Primärschubstanzen des Langheld-Esters durch Hydrolyse entstanden sein könnten, so kommt man zu dem Schluß, daß papierchromatographisch drei Substanzen nachgewiesen sind, die durch einfache Hydrolyse aus Tetrameta- und Isotetrametaphosphorsäure-tetraäthylester rein formelmäßig niemals entstehen können. Es sind dies die Pyrophosphorsäure  $P_2$ , das Tetraäthylidiphosphat  $E_4P_2$ , das Triäthylidiphosphat  $E_3P_2$  und das wahrscheinlich auch vorhandene, aber bisher nicht sicher nachgewiesene Triäthylmonophosphat  $E_3P_1$ .

Außerdem zeigen IR-Aufnahmen und eine OH-Gruppenbestimmung nach TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF im Langheld-Ester, daß er auf vier Atome P etwa 0.8 unveresterte OH-Gruppen enthält, wofür ja auch spricht, daß wirklich trockenes  $P_4O_{10}$  praktisch überhaupt nicht mit trockenem Äther reagiert. Offenbar setzt die Reaktion von  $P_4O_{10}$  mit Äther nur ein, wenn einige P—O—P-Bindungen im Phosphor(V)-oxid von vornherein hydrolytisch gespalten sind. Erst dann kann der Äther nach dem Schema



in Reaktion treten, wie es F. VÖGELI<sup>11)</sup> bei der Reaktion von sirupöser  $H_3PO_4$  mit Diäthyläther gezeigt hat. In Folgereaktionen reagiert dann der entstandene Alkohol nach



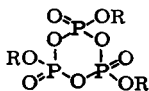
unter erneuter Spaltung einer P—O—P-Bindung, wobei wiederum eine  $>P(O)OH$ -Gruppierung entsteht, die in der Lage ist, mit Äther weiter zu reagieren. Danach kann das Reaktionsprodukt aus  $P_4O_{10}$  und Äther, der sogenannte Langheld-Ester, nicht oder zumindest nicht allein aus den beiden obengenannten tetrameren Phosphorsäureestern bestehen, sondern muß ein Gemisch verschiedenster Ester darstellen.

Analog hergestellte Chromatogramme des in Chloroform nicht löslichen Anteils des  $P_4O_{10}$ -Äther-Umsetzungsproduktes, des sogenannten Nebenproduktes, zeigen die gleichen Spaltprodukte, nur sind die äthylärmeren Bestandteile darin mengenmäßig häufiger vertreten als in dem chloroformlöslichen Anteil, was besagt, daß Polyphosphorsäureester in Chloroform um so schwerer löslich sind, je mehr freie OH-Gruppen sie enthalten.

Daß man aus diesen und aus den früheren Versuchen noch keinen sicheren Schluß auf die Struktur des Langheld-Esters ziehen kann, ergab eine Reihe von Versuchen mit den Äthylierungsprodukten der Trimeta- und Triphosphorsäure, die wir mit der Absicht herzustellen versuchten, Vergleichssubstanzen für die Identifizierung der verschiedenen Chromatogrammeflecke zu erhalten.

#### VERSUCHE ZUR HERSTELLUNG VON TRIMETAPHOSPHORSÄURE-ÄTHYLESTERN

Zur Herstellung des Triäthyltriphosphats ( $E_3P_3$ ), das auf dem Chromatogramm den Fleck 7 ergeben sollte, versuchten wir zunächst, den Triester der Trimetaphosphorsäure (III) mit ringförmigem P—O—P-Gerüst zu gewinnen, der dann durch Ringaufspaltung in  $E_3P_3$  übergeführt werden sollte.



III

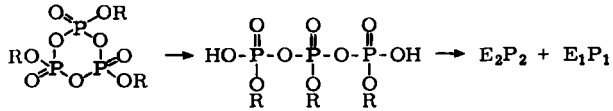
Den Trimetaester (III) wollen F. CRAMER und H. HETTLER<sup>12)</sup> vor kurzem durch Umsetzen von Silbertrimetaphosphat  $Ag_3P_3O_9$  mit Äthyljodid erhalten haben. Die Voraussetzung dafür war ein wasserfreies  $Ag_3P_3O_9$  als Ausgangsmaterial, dessen Monohydrat  $Ag_3P_3O_9 \cdot H_2O$  aus Lösungen von  $Na_3P_3O_9$  in Wasser mit  $AgNO_3$  leicht zu gewinnen ist<sup>12,13)</sup>. Beim Versuch, dieses Monohydrat zu entwässern, zeigte sich, daß es im Ölpumpenvakuum über Phosphor(V)-oxid bei  $72^\circ$  nur 0.83 Mol  $H_2O$  abgibt, ohne daß sich das Anion dabei verändert. Erhitzt man es höher, so zersetzt sich das Salz, und es hinterbleibt ein Gemisch neutraler und saurer Silberdiphosphate, wobei intermediär auch höhere Polyphosphate mit Kettenlängen bis über  $n = 9$  entstehen.

<sup>11)</sup> Jber. Fortschr. Chem. 1847/1848, 694.

<sup>12)</sup> Chem. Ber. 91, 1181 [1958].

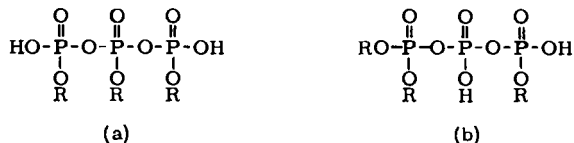
<sup>13)</sup> E. THILO und R. RÄTZ, Z. anorg. Chem. 258, 33 [1949]; M. WALLIS, Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1953.

Daher setzten wir wie CRAMER und HETTLER das 0.17-Hydrat mit Äthyljodid in wasserfreiem Acetonitril bei 55° um, filtrierten vom ausgeschiedenen AgJ ab und chromatographierten wie vorher den Langheld-Ester. Das Resultat zeigt Abbild 1a. Das Chromatogramm enthält die gleichen Flecke wie das des Langheld-Esters. Während durch Hydrolyse des R<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>9</sub> nach



rein formelmäßig nur Diäthylidiphosphat E<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und Äthylmonophosphat E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> oder E<sub>1</sub>P<sub>1</sub> allein zu erwarten war, traten zusätzlich P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>P<sub>1</sub> und E<sub>4</sub>P<sub>2</sub> auf, die CRAMER und HETTLER bei ihrer Aufarbeitung offenbar entgangen waren.

Ähnliches beobachteten wir beim Versuch, das Pentaäthyltriphosphat durch Äthylieren von Silbertriphosphat Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> mit Äthyljodid in wasserfreiem Chloroform zu erhalten. Bei Fällung von Natriumtriphosphat Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> mit Silbernitrat fällt das Silbersalz als Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·H<sub>2</sub>O an<sup>14)</sup>. Auch dieses läßt sich ohne Zersetzung des Anions bei 60° i. Vak. über Phosphor(V)-oxid nur bis auf einen Gehalt von 0.17 Mol H<sub>2</sub>O/Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> entwässern; oberhalb von 65° geht auch das Ag<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·aq vollständig in ein Gemisch saurer Diphosphate über. Setzt man die noch 0.17 Mol H<sub>2</sub>O enthaltende Substanz mit Äthyljodid in siedendem Chloroform um und chromatographiert das Filtrat wieder wie vorher, so erhält man ein Chromatogramm, das wiederum die Flecke enthält wie das des Langheld-Esters mit zusätzlich einem Fleck 10a zwischen den früheren Flecken 9 und 10. Durch zweidimensionale Chromatographie ergab sich, daß dieser Fleck bei der Hydrolyse mit HCl/H<sub>2</sub>O in drei Flecke (10a, 10a'; 10a, 8'; 10a, 2') übergeht, die neben der Ausgangssubstanz den Verbindungen E<sub>2</sub>P<sub>1</sub> und P<sub>1</sub> in etwa dem Verhältnis 2 : 1 entsprechen. Der Fleck 10a muß daher durch symmetrisches Tetraäthyltriphosphat E<sub>4</sub>P<sub>3</sub> hervorgerufen sein, das beim Chromatographieren des Langheld-Esters nicht gefunden wurde. Außerdem geht im zweidimensionalen Chromatogramm dieser Substanz der dem E<sub>3</sub>P<sub>3</sub> entsprechende Fleck 7 nicht wie beim Langheld-Ester in nur drei Flecke E<sub>1</sub>P<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>P<sub>2</sub> und E<sub>3</sub>P<sub>3</sub> über, sondern es treten zusätzlich Flecke der Substanzen E<sub>1</sub>P<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>P<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>P<sub>3</sub> und P<sub>1</sub> auf, was darauf schließen läßt, daß hier neben dem symmetrischen (a) auch der unsymmetrische (b) Triester der Triphosphorsäure vorgelegen hat. Geringe Mengen an E<sub>2</sub>P<sub>3</sub> sind wahrscheinlich aus dem unsymmetrischen E<sub>3</sub>P<sub>3</sub> durch partielle Verseifung entstanden.



Für diese Interpretation sprechen die Flecke für E<sub>2</sub>P<sub>1</sub> und besonders der für E<sub>1</sub>P<sub>2</sub>, die nur aus dem unsymmetrischen E<sub>3</sub>P<sub>3</sub> entstanden sein können. Daß diese Zuordnung richtig ist, zeigt auch der gefundene R<sub>F</sub>-Wert (s. Tab. 1 und Abbild. 3). Rein formel-

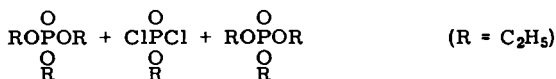
<sup>14)</sup> R. RÄTZ und E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 333 [1953].



mäßig wären aus einem Pentaäthyltriphosphat  $E_5P_3$  nur  $E_3P_2$ ,  $E_2P_1$  und  $E_1P_1$  als Hydrolysenprodukte zu erwarten, wenn man annimmt, daß beim Chromatographieren keine P—O—R-Bindungen verseift werden, wofür kein Anlaß besteht, da sogar bei der HCl/H<sub>2</sub>O-Behandlung der Chromatogramme offensichtlich vorwiegend nur P—O—P-Bindungen hydrolytisch gespalten werden. Daß bei der Reaktion von Silbertriphosphat mit Äthyljodid kein reines Pentaäthyltriphosphat gebildet wird, nehmen auch E. SCHWARZMANN und J. R. VAN WAZER<sup>15)</sup> auf Grund kernmagnetischer Resonanzmessungen an.

Übrigens führten auch andere Versuche zur Herstellung einheitlicher und definierter Ester kondensierter Phosphorsäuren meist zu keinem einheitlichen Ergebnis.

a) Die Umsetzung von 2 Molekülen  $E_3P_1$  mit dem Äthylester der Dichlorophosphorsäure:



ergab bei 150–190° ein Gemisch, dessen Chromatogramm folgende Bestandteile zeigte:  $E_4P_2$ ,  $E_3P_2$ ,  $E_2P_1$ ,  $E_3P_3$ ,  $E_2P_2$ . Der Ansatz wurde nach A. D. F. TOY<sup>16)</sup> durchgeführt, der aus  $E_3P_1$  und  $\text{ROPOCl}_2$  Pentaäthyltriphosphat erhalten haben will.

b) Beim Versuch, nach A. SIMON und C. STÖLZER<sup>17)</sup> Pentaäthyltriphosphat aus Diäthylphosphat und Äthylchlorophosphat bei Gegenwart von Pyridin bei 0–5° herzustellen, erhielten wir auf dem Chromatogramm Flecke von  $E_2P_1$ ,  $E_3P_2$ ,  $E_4P_2$  und  $E_4P_3$ , von denen die Bildung von  $E_4P_3$  formelschematisch nicht zu verstehen ist.

c) „Tetraäthyltriphosphat“, auch nach SIMON und STÖLZER<sup>17)</sup> aus Diäthylphosphat und Dichlorophosphorsäure bei Gegenwart von Pyridin hergestellt, ergab auf dem Chromatogramm die gleichen Flecke wie das vermeintliche  $E_5P_3$ .

Stellt man zusammen, welche Ester bei der Chromatographie von Äthylierungsprodukten kondensierter Phosphorsäuren gefunden wurden (Tab. 2), so ergibt sich,

Tab. 2. Bei der Chromatographie von Äthylierungsprodukten kondensierter Phosphorsäuren aufgefundene Verbindungen

Äthylgruppen	Kondensationsgrad		
	Mo	Di	Tri
0	+	+	
1	+	+	
2	+	+	+
3	?	+	+
			symm. unsymm.
4		+	(+)

daß nur Verbindungen zu beobachten sind, die 1–3 P-Atome im Molekül enthalten. Außerdem wird eine relativ große Zahl von Substanzen gefunden, die rein formelmäßig als Hydrolysenprodukte der vermeintlichen Primärprodukte nicht erklärbar

<sup>15)</sup> E. SCHWARZMANN und J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. 83, 365 [1961].

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 2065 [1950].

<sup>17)</sup> Chem. Ber. 89, 2253 [1956].

sind. Offenbar ist daran die Anwesenheit von Wasser schuld, dessen Gegenwart durch die Natur der Ausgangssubstanzen bisher nicht auszuschließen war. Das Wasser dürfte dabei katalytisch für Umesterungen verantwortlich sein oder gewisse Primärprodukte hydrolytisch zu Verbindungen spalten, die entweder überhaupt erst reaktionsfähig sind oder sekundär zu anderen Kondensationsprodukten rekondensieren. Aber auch an echte Umlagerungen von P—O—P-Kettenverbindungen könnte gedacht werden, wie sie bei der Umlagerung von Polyphosphaten mit Kettenlängen  $n \geq 5$  in Trimetaphosphat beobachtet worden sind (WIEKER<sup>18)</sup>). Ähnliche Anschauungen vertritt VAN WAZER auch in anderem Zusammenhang<sup>15,19)</sup> und faßt sie unter dem Begriff „structural reorganisation“ zusammen, die im Fall der Polyester kondensierter Phosphorsäuren schon bei Raumtemperatur ablaufen soll, wobei bisher aber auf die Wirkung von Wasserspuren nicht näher eingegangen wurde. Dieses große Reaktions- und Umlagerungsvermögen der Polyester kondensierter Phosphorsäuren dürfte auch die Ursache für das von SCHRAMM<sup>20)</sup> und vielen anderen beobachtete Phosphorylierungsvermögen des Langheld-Esters und seine große Wirksamkeit bei Kondensationsreaktionen sein.

<sup>18)</sup> W. WIEKER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 1047 [1960]; E. THILO und W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 164 [1957].

<sup>19)</sup> J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its compounds, I, S. 722, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.

<sup>20)</sup> G. SCHRAMM und H. WISSMANN, Chem. Ber. **91**, 1073 [1958]; G. SCHRAMM, H. GRÖTSCH und W. POLLMANN, Colloques int. Centre nat. Rech. sci., No. **106**, 25 [1962].