

Walter Feldmann

Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, L¹⁾

Die Phenolyse des Trimetaphosphats. Über das Monophenyltriphosphat

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

(Eingegangen am 5. Mai 1966)

Die Ringaufspaltung des Trimetaphosphat-Anions durch Phenol in alkalischer Lösung führt zum Monophenyltriphosphat-Anion. Orientierende Versuche zeigen, daß sich Resorcin, Hydrochinon, *o*-, *m*- und *p*-Kresol wie Phenol verhalten. Monophenyltriphosphat ist in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur sehr beständig; beim Kochen entsteht Monophosphat und Monophenyldiphosphat. Im Gegensatz zu den genannten Phenolen spaltet Brenzcatechin Trimetaphosphat-Anionen in alkalischer Lösung relativ schnell unter Bildung von Diphosphat- und 2-Hydroxy-phenylmonophosphat-Anionen.

Das ringförmige Trimetaphosphat-Ion, $[P_3O_9]^{3-}$, ist nucleophilen Angriffen leicht zugänglich. Seine Spaltung durch Alkalilauge²⁾, NH_3 ^{3,4)}, Methylamin⁵⁾, Äthylamin⁵⁾, Dimethylamin⁶⁾ und Fluorid⁷⁾ in wäßriger Lösung führt zu Triphosphorsäurederivaten $[P_3O_9X]^{4-}$, $X = O^-, NH_2, NHR, NHR_2$ ($R = CH_3; C_2H_5$), F. Es sollte nun untersucht werden, ob Trimetaphosphat mit weiteren nucleophilen Reagenzien in wäßriger Lösung reagiert.

Durch Papierchromatographie⁸⁾ wurde jetzt gefunden, daß Phenol mit Trimetaphosphat in alkalischer Lösung ein Spaltprodukt ergibt. Über daraufhin durchgeführte Versuche wird im folgenden berichtet.

1) IL. Mitteil.: E. Thilo und A. Winkler, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin 8, 301 (1966).

2) E. Thilo und R. Rätz, Z. anorg. Chem. 258, 33 (1949).

3) O. T. Quimby und T. I. Flautt, Z. anorg. allg. Chem. 296, 220 (1958).

4) W. Feldmann und E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 328, 113 (1964).

5) W. Feldmann und E. Thilo, Z. anorg. allg. Chem. 327, 159 (1964).

6) W. Feldmann, Z. Chem. 5, 26 (1965).

7) W. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. 338, 235 (1965).

8) Für die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate und deren Derivate wurde das ammoniakalische Laufmittel nach Biberacher⁹⁾ und das saure methanolhaltige Laufmittel nach Pfrengle¹⁰⁾ verwendet. Zum Nachweis der Monophosphorsäureester des Phenols und des Brenzcatechins diente das ammoniakalische „Laufmittel A“ nach Cramer et al.¹¹⁾. Im folgenden wird, wenn nichts anderes gesagt, unter Nachweis die papierchromatographische Identifizierung verstanden.

9) G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 86 (1956).

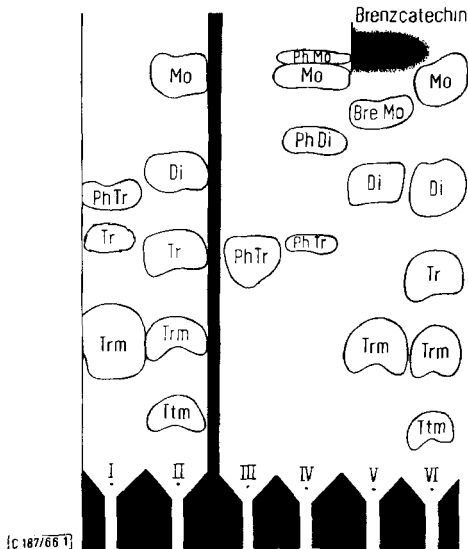
10) O. Pfrengle, Z. analyt. Chem. 158, 81 (1957).

11) H. Schaller, H. A. Staab und F. Cramer, Chem. Ber. 94, 1621 (1961).

I. Reaktion von Trimetaphosphat mit Phenol

1. Bildung und Darstellung des Monophenyltriphosphats

In einer phenolhaltigen, alkalischen ($\text{pH} = 9.0$) $0.5 \text{ m Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ -Lösung (s. S. 3257) sind nach 2 Tagen geringe Mengen eines neuen Phosphats nachzuweisen⁸⁾, nach 9 Tagen ist daneben auch etwas Triphosphat zu erkennen (s. Abbild. 1, Bahn I). Durch Silbersalzfällung (s. S. 3257) läßt sich nach 10 Tagen aus der Lösung kristallines $\text{Ag}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten, das — nach Überführung in das K-Salz — auf dem Chromatogramm nur den Fleck des neuen Phosphorsäurederivats ergibt (s. Abbild. 1, Bahn III).



Abbild. 1. Papierchromatographie zur Phenolyse des Trimetaphosphats. Saures, methanolhaltiges Laufmittel nach *Pfrenge*¹⁰⁾, aufsteigend.

Bahn I: 9 Tage alte phenolhaltige alkalische $0.5 \text{ m Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ -Lösung, $\text{pH} = 9.0$;

Bahn II: Testgemisch;

Bahn III: $\text{K}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5]$ -Lösung;

Bahn IV: angesäuerte $\text{K}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5]$ -Lösung ($\text{pH} \sim 1$) nach 2 Wochen;

Bahn V: Lösung, die ursprünglich $0.1 \text{ Mol Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$, $1 \text{ Mol Brenzcatechin}$ und 0.3 Mol NaOH im Liter enthielt, nach 1 Tag;

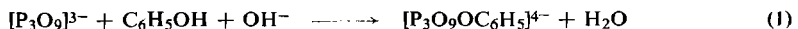
Bahn VI: Testgemisch

[c. 187/65 V]

Abkürzungen: Mo = Mono-, Di = Di-, Tr = Tri-, Trm = Trimeta- und Ttm = Tetrametaphosphat. PhMo = Monophenylmono-, PhDi = Monophenyldi-, PhTr = Monophenyltri- und BreMo = Brenzcatechinmonophosphat (= 2-Hydroxy-phenylmonophosphat). Brenzcatechin ergibt einen schwarzbraunen Fleck

Aus dem Silbersalz wurde das Salz $\text{Na}_3[\text{HP}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

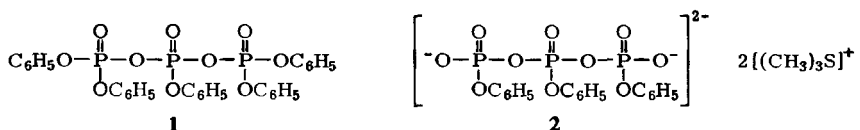
Hiernach wird Trimetaphosphat durch Phenol in alkalischer Lösung nach



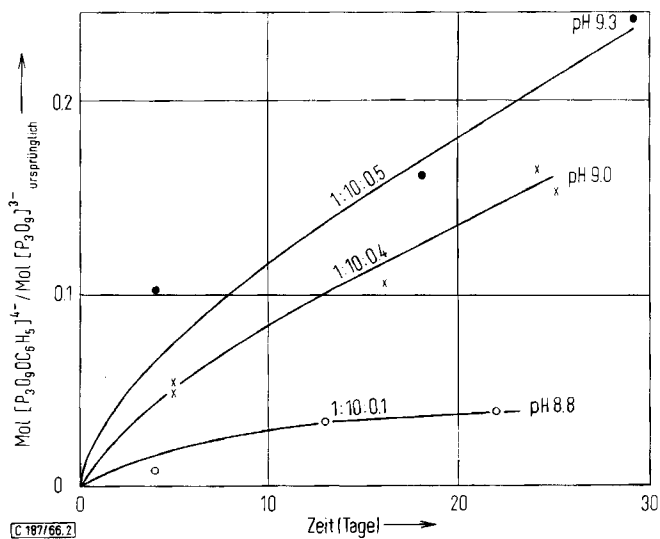
unter Bildung von Monophenyltriphosphat gespalten (Phenolyse).

Das nebenbei auftretende Triphosphat entsteht durch Hydrolyse des Trimetaphosphats in alkalischer Lösung²⁾ und nicht aus gebildetem Monophenyltriphosphat, da dieses sehr beständig ist und nicht unter Triphosphatbildung zersetzt wird.

Von den Phenylestern der Triphosphorsäure sind bisher das Pentaphenyltriphosphat (1) und das Bis(trimethylsulfonium)-triphenyltriphosphat (2) beschrieben. Der Pentaphenyl-



ester¹²⁾ wurde als viskoses, unzersetzt destillierbares Öl durch Umsetzung von 1 Mol $C_6H_5OP(O)Cl_2$ mit 2 Mol $(C_6H_5O)_2P(O)OH$ erhalten¹²⁾, das kristalline Triphenyltriphosphat aus dem Erhitzungsprodukt von Dimethyl-phenyl-thionophosphat¹³⁾. Durch Ionenaustausch ließ sich aus 2 eine Lösung der zweibasigen freien Triphenyltriphosphorsäure herstellen¹⁴⁾.



Abbild. 2. Die Bildung von $[P_3O_9OC_6H_5]^{4-}$ aus Gemischen, die $Na_3[P_3O_9]$, C_6H_5OH und $NaOH$ enthalten, in Abhängigkeit von der Zeit bei Raumtemperatur. Die wäßrige Schicht war ursprünglich bzgl. $[P_3O_9]^{3-}$ 0.5 m. Die Verhältniszahlen über den Kurven geben die Ausgangszusammensetzung der Mischungen in $[P_3O_9]^{3-}$: C_6H_5OH : $NaOH$ an. Die pH-Werte der wäßrigen Schicht, die sich während des Versuches nicht änderten, sind neben die Kurven geschrieben

Die Phenolyse des Trimetaphosphats findet — auch beim Kochen — nur in alkalischer Lösung statt⁸⁾. Eine Untersuchung des Phenolyseverlaufs bei verschiedenen pH-Werten (s. S. 3257 und Abbild. 2) ergab, daß die Monophenyltriphosphatbildung um so schneller verläuft, je größer der pH-Wert der Lösung ist und daß — jedenfalls nach 30 Tagen — kein Endzustand erreicht wird. Die Reaktion führt zu keinem Gleichgewicht, da aus Monophenyltriphosphat kein Trimetaphosphat zurückgebildet wird (s. S. 3254). Die pH-Abhängigkeit der Phenolyse spricht dafür, daß als spaltendes Agens nicht Phenol, sondern das Phenolat-Ion fungiert.

Im Gegensatz zu den Amidotriphosphaten^{4,5)} und zum Fluorotriphosphat⁷⁾ wird das Monophenyltriphosphat durch überschüssiges nucleophiles Reagens, d. h. durch Phenolat, nicht weitergespalten. In den S. 3257 beschriebenen Lösungen ließen sich weder Diphenylmonophosphat noch Phenylmonophosphat nachweisen⁸⁾.

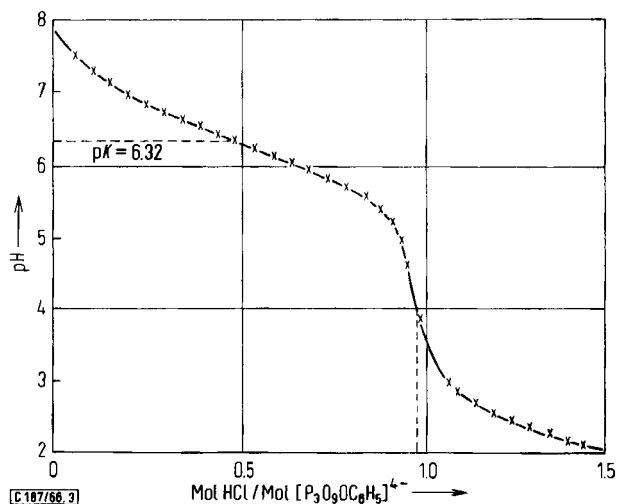
¹²⁾ A. Simon und C. Stölzer, Chem. Ber. **89**, 2253 (1956).

¹³⁾ G. Hilgetag, G. Schramm und H. Teichmann, Angew. Chem. **69**, 205 (1957).

¹⁴⁾ G. Hilgetag und G. Schramm, unveröffentlicht.

2. Eigenschaften des Phenyltriphosphats

a) Potentiometrische Titration des Monophenyltriphosphats mit Salzsäure



Abbild. 3. Potentiometrische Titration einer 0.103 *m* K₄[P₃O₉OC₆H₅]-Lösung mit 1 *n* HCl bei 20°

Wie die Titrationskurve einer ca. 0.1 *m* K₄[P₃O₉OC₆H₅]-Lösung zeigt (s. Abbild. 3), bildet Phenyltriphosphat beim Ansäuern das Ion [HP₃O₉OC₆H₅]³⁻, das wahrscheinlich eine endständige OH-Gruppe besitzt. Dieses Verhalten entspricht dem des Amido-⁴⁾ und des Fluorotriphosphats⁷⁾. Aus der Titrationskurve ergibt sich für das Ion [HP₃O₉OC₆H₅]³⁻ ein *pK*-Wert von 6.32, der in der gleichen Größenordnung liegt wie die bisher gefundenen *pK*-Werte der Ionen [HP₃O₉X]³⁻ (X = OH, *pK* = 5.83¹⁵⁾; X = NH₂, *pK* = 5.80⁴⁾; X = F, *pK* = 6.20⁷⁾).

b) Verhalten wäßriger Monophenyltriphosphatlösungen. Monophenyldiphosphat

Aus Ag₄[P₃O₉OC₆H₅] und NaCl- bzw. KCl-Lösung wurden 0.1 *m* Natrium- bzw. Kalium-monophenyltriphosphatlösungen hergestellt und a) ohne Zusatz (pH ~ 8), b) mit NaOH-Zusatz (pH ~ 12) und c) mit HCl-Zusatz (pH ~ 1) bei Raumtemperatur stengelassen. Nach 2 Wochen war in den Lösungen a) und b) nur Monophenyltriphosphat nachzuweisen⁸⁾, während die saure Lösung c) neben Monophenyltriphosphat Monophenyldiphosphat, Monophenylmonophosphat und Monophosphat enthielt (s. Abbild. 1, Bahn IV). Der chromatographische Nachweis des Monophenyldiphosphats erfolgte durch Vergleich mit dem unten (S. 3255) beschriebenen Natrium-monophenyldiphosphat.

Im Gegensatz zum Amidotriphosphat^{4,16)} und zum Fluorotriphosphat⁷⁾ ist also das Monophenyltriphosphat in neutraler und in alkalischer Lösung bemerkenswert beständig. In keinem Fall wurde Recyclisierung zu Trimetaphosphat beobachtet.

¹⁵⁾ J. J. Watters, E. D. Loughran und S. M. Lambert, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4855 (1956).

¹⁶⁾ W. Feldmann, Dissertat., Berlin, Humboldt-Universität 1962.

Beim Kochen verhalten sich die Lösungen a) und b) qualitativ gleichartig, in ihnen bilden sich nach einer Stunde die gleichen Spaltprodukte wie in der sauren Lösung c) nach zwei Wochen bei Raumtemperatur (vgl. Abbild. 1, Bahn IV). In der Lösung c) ist nach einstündigem Kochen die Konzentration der Spaltprodukte merklich größer als in den Lösungen a) und b).

Dies zeigt, daß im Gegensatz zum Fluorotriphosphat⁷⁾ und zum Amidotriphosphat¹⁶⁾ das Monophenyltriphosphat sehr wahrscheinlich nicht durch OH⁻-Ionen gespalten wird, sondern durch Wasser, und zwar in einer säurekatalysierten Reaktion an der Stelle der Kette, die nicht die Phenylgruppe trägt, schematisch:



unter Bildung von Monophosphat und Monophenyldiphosphat. Letzteres wird dann weiter zu Monophosphat und Monophenylmonophosphat hydrolysiert (s. Gl. 3).

Das Monophenyldiphosphat ließ sich als Silbersalz, $\text{Ag}_3[\text{P}_2\text{O}_6\text{OC}_6\text{H}_5]$, aus einer 3 Stunden gekochten wäßrigen $\text{Na}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5]$ -Lösung — mit etwas Phenyltriphosphat verunreinigt — oder rein aus einem 3 Stunden erhitzten Gemisch aus $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$, Phenol und NaOH erhalten. Aus $\text{Ag}_3[\text{P}_2\text{O}_6\text{OC}_6\text{H}_5]$ wurde $\text{Na}_3[\text{P}_2\text{O}_6\text{OC}_6\text{H}_5] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ dargestellt (s. S. 3258).

Beim Kochen einer $\text{Na}_3[\text{P}_2\text{O}_6\text{OC}_6\text{H}_5]$ -Lösung entsteht erwartungsgemäß Monophosphat und Monophenylmonophosphat⁸⁾:



Daneben wird auch Phenol gebildet, das durch Verseifung des Monophenylmonophosphats entsteht. Auch hier verläuft die Zersetzung in saurer Lösung schneller als in neutraler oder alkalischer.

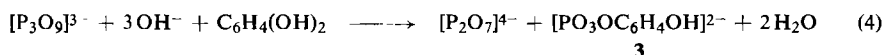
Im Gegensatz zum Monophenyltriphosphat wird das Pentaphenyltriphosphat (1) sehr schnell durch Wasser zersetzt¹²⁾, auch das Triphenyltriphosphat, $[\text{P}_3\text{O}_7(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]^{2-}$, ist in wäßriger Lösung nur mäßig beständig; nach 12 Tagen ist es bei Raumtemperatur vollständig aufgespalten unter Bildung von Monophenylmono- und Diphenyldiphosphat¹⁷⁾. Bezüglich der Hydrolysebeständigkeit der Phenyltriphosphate gilt demnach die Reihenfolge:



II. Reaktion von Trimetaphosphat mit anderen Phenolen. Über die Spaltung des Trimetaphosphats durch Brenzcatechin in alkalischer Lösung

Resorcin, Hydrochinon, *o*-, *m*- und *p*-Kresol reagieren, wie orientierende Versuche zeigen, mit Trimetaphosphat in alkalischer Lösung genau wie Phenol und liefern Spaltprodukte, die sich alle chromatographisch⁸⁾ wie Monophenyltriphosphat verhalten.

Brenzcatechin dagegen spaltet Trimetaphosphat — auch nur in alkalischer Lösung — unter Bildung von Diphosphat und 2-Hydroxy-phenylmonophosphat (3) (vgl. Abbild. 1, Bahn V):



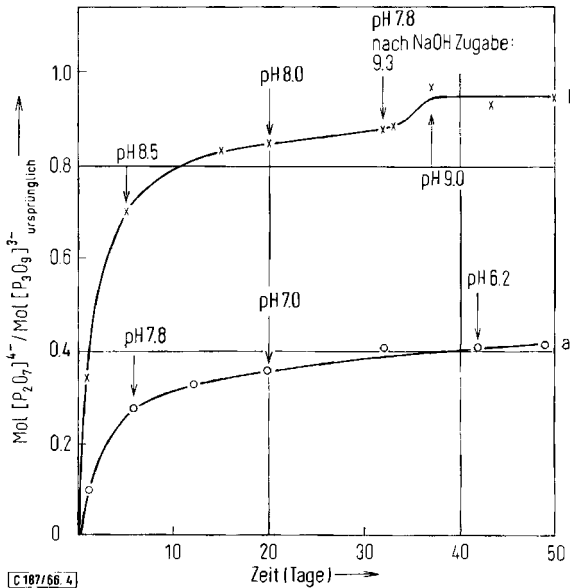
3

3 wurde als Ammoniumsalz isoliert und ist identisch mit dem in Anlehnung an *Genvesse*¹⁸⁾ dargestellten $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}]$ (s. S. 3258).

¹⁷⁾ H. Teichmann und G. Lehmann, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., Geol. Biol. 1962, Nr. 5, S. 43.

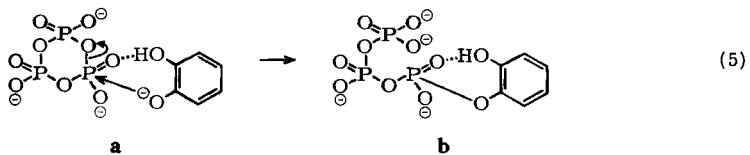
¹⁸⁾ P. Genvesse, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 127, 522 (1898).

Diphosphatbestimmungen¹⁹⁾ in alkalischen, Brenzcatechinhaltigen $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ -Lösungen (s. Abbild. 4) ergaben, daß die Reaktion (4) um so schneller verläuft, je höher der pH-Wert ist, und daß bei genügend hoher OH^- -Konzentration (vgl. Abbild. 4, Kurve b, nach NaOH-Zugabe) 1 Mol Diphosphat pro Mol Trimetaphosphat gebildet wird.

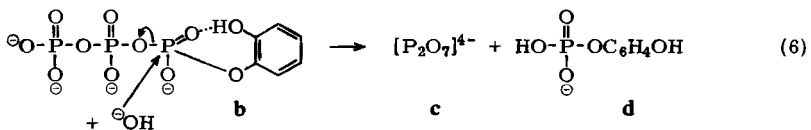


Abbild. 4. Bildung von Diphosphat aus 0.1 *m* $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$ -Lösungen, die Brenzcatechin (1 *m*) und verschiedene Mengen NaOH enthalten, in Abhängigkeit von der Zeit bei 20°. Kurve a: $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$: Brenzcatechin : NaOH = 1 : 10 : 1, Anfangs-pH = 8.3. Kurve b: $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$: Brenzcatechin : NaOH = 1 : 10 : 3, Anfangs-pH = 9.3; nach 32 Tagen wurde durch NaOH-Zugabe das pH wieder auf den Ausgangswert eingestellt. Die jeweils gemessenen pH-Werte (Glaselektrode) sind an den Kurven notiert

Im Gegensatz zur Spaltung durch Phenol wird die Reaktion des Trimetaphosphats mit Brenzcatechin wahrscheinlich durch Wasserstoffbrücken begünstigt (Gl. 5, a):



Das hierbei intermediär gebildete 2-Hydroxy-phenyltriphosphat **b** reagiert dann — ebenfalls infolge Ausbildung von Wasserstoffbrücken — mit OH^- -Ionen zu Diphosphat (**c**) und 2-Hydroxy-phenylmonophosphat (**d**):



¹⁹⁾ R. N. Bell, *Analytic. Chem.* **19**, 97 (1947).

Eine ganz ähnliche Reaktionsbegünstigung durch Wasserstoffbrückenbindungen wird auch bei der Reaktion von Methanphosphonsäure-isopropylester-fluorid („Sarin“) mit Brenzcatechin angenommen²⁰⁾.

Es wäre auch denkbar, daß als Zwischenprodukt der Spaltung von Trimetaphosphat durch Brenzcatechin das *o*-Phenylencyclophosphat, $[C_6H_4PO_4]^-$, entsteht. Da dieses aber nach *Cherbuliez*²¹⁾ durch Wasser sofort zu 2-Hydroxy-phenylmonophosphat zersetzt wird, kann seine intermediäre Bildung nicht nachgewiesen werden.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Thilo danke ich für Anregungen und Diskussionen, Frau G. Wöhlecke für gewissenhafte experimentelle Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

1. $Ag_4[P_3O_9OC_6H_5] \cdot H_2O$ bzw. $Ag_4[P_3O_9OC_6H_5]$: Zu 125 mMol $Na_3[P_3O_9] \cdot 6 H_2O$ (51.75 g) in 200 ccm Wasser gibt man 1.25 Mol Phenol (117.63 g) sowie 50 ccm 1 n NaOH und schüttelt 10 Tage. Die wäbr. Schicht (240 ccm; 0.5 m bzgl. ursprünglich vorhandenem $[P_3O_9]^{3-}$) wird mit 1 n HNO_3 auf pH 4–5 gebracht, zweimal mit Äther ausgeschüttelt (480 ccm; 240 ccm), auf das Doppelte mit Wasser verdünnt, mit 1 n Ammoniak auf pH ~ 7 gebracht und mit 1 n $AgNO_3$ fraktioniert gefällt. Die 1. Frakt. (24 ccm 1 n $AgNO_3$) aus Triphosphat, etwas Phenyltriphosphat und etwas Monophosphat wird verworfen. 2. Frakt. (weitere 50 ccm 1 n $AgNO_3$): nadlige Kristalle; nach Waschen mit Äthanol/Wasser (1 : 1), dann mit reinem Äthanol und Trocknen an der Luft Ausb. 6.69 g (8.60 mMol, 7.16%, bez. auf ursprünglich vorhandenes $Na_3[P_3O_9]$). Da aber in dem verwendeten Reaktionsgemisch gemäß Abbild. 2 nur 8.5% des Trimetaphosphats in Monophenyltriphosphat übergegangen sind, ergibt sich eine präparative Ausb. von 84%.

$Ag_4C_6H_5O_{10}P_3 \cdot H_2O$ (779.6) Ber. Ag 55.36 C₆H₅ 9.89 P 11.92 1 H₂O 2.31
Gef. Ag 55.12 C₆H₅ 9.55 P 11.91 H₂O 2.92

Atomverhältnis Ag : C₆H₅ : P : H₂O = 3.98 : 0.97 : 3.00 : 1.26

Ein in gleicher Weise hergestelltes zweites, praktisch röntgenamorphes, über Silicagel getrocknetes Präparat, hatte die Zusammensetzung:

$Ag_4C_6H_5O_{10}P_3$ (761.6) Ber. Ag 56.66 C₆H₅ 10.13 P 12.20
Gef. Ag 55.87 C₆H₅ 9.95 P 12.28 H₂O 0.88

Atomverhältnis Ag : C₆H₅ : P : H₂O = 3.93 : 0.98 : 3.00 : 0.37

2. $Na_3[HP_3O_9OC_6H_5] \cdot H_2O$: 2 mMol $Ag_4[P_3O_9OC_6H_5] \cdot H_2O$ (vorstehend) werden in 16 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren und Eiskühlung mit 4 ccm 2 n NaCl versetzt. Zur zentrifugierten Lösung gibt man 90 ccm Äthanol und soviel 20-proz. Essigsäure, bis die entstandene Trübung gerade verschwindet (pH 4–5), läßt unter Rühren 180 ccm Äthanol zutropfen, saugt die Nadeln ab und wäscht mit Äthanol und Äther. Ausb. 699.2 mg (83.5%).

$Na_3C_6H_6O_{10}P_3 \cdot H_2O$ (418.1) Ber. Na 16.50 C₆H₅ 18.44 P 22.22 1 H₂O 4.31
Gef. Na 16.84 C₆H₅ 17.51 P 22.14 H₂O 4.07

Atomverhältnis Na : C₆H₅ : P : H₂O = 3.07 : 0.95 : 3.00 : 0.95

3. Zur Untersuchung der Monophenyltriphosphat-Bildung in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden 0.5 m $Na_3[P_3O_9]$ -Lösungen verschiedenen NaOH-Gehalts ($[P_3O_9]^{3-}$: NaOH = 1 : 0.5; 1 : 0.4; 1 : 0.1) jeweils mit der zehnfachen Menge Phenol (bezogen auf $[P_3O_9]^{3-}$) bei

²⁰⁾ J. Epstein, D. H. Rosenblatt und M. M. Demek, J. Amer. chem. Soc. 78, 341 (1956).

²¹⁾ E. Cherbuliez, M. Schwarz und J. P. Leber, Helv. chim. Acta 34, 841 (1951).

Raumtemperatur geschüttelt. Zu bestimmten Zeiten wurde in aliquoten Teilen der wäßrigen Schicht das gesamte Phosphat durch Äthanol ausgefällt und in der Fällung der Gehalt an Phosphor und an Phenylgruppen ermittelt (s. S. 3259).

4. $Ag_3[P_2O_6OC_6H_5]$ (direkt aus $Na_3[P_3O_9]$, Phenol und NaOH): Ein bei der Herstellung von $Ag_4[P_3O_9OC_6H_5] \cdot H_2O$ (s. S. 3257) beschriebenes Gemisch aus $Na_3[P_3O_9]$, Phenol und NaOH wird 3 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man versetzt 400 ccm der wäßr. Schicht mit 1.6 l Äthanol, saugt den Niederschlag ab, fällt im Filtrat mit 4.0 l Äthanol rohes Natrium-monophenyldiphosphat (enthält⁸⁾ etwas Monophosphat) (1.72 g), löst das Fällungsprodukt in 172 ccm Wasser und fügt 57 ccm 1 n $AgNO_3$ in einem Guß zu. Nach 30 Min. Rühren wird der farblose, kristalline (in Rosetten angeordnete längliche Kristalle) Niederschlag abgesaugt und wie unter 1. gewaschen. Ausb. 1.29 g. Im Filtrat fällt mit 86 ccm Äthanol weiteres Silbersalz (0.94 g). Gesamtausb. 2.23 g Reinprodukt (3.9 mMol, 1.94%, bez. auf angewandtes $Na_3[P_3O_9]$).

$Ag_3C_6H_5O_7P_2$ (574.7) Ber. Ag 56.33 C₆H₅ 13.42 P 10.78

Gef. Ag 56.36 C₆H₅ 13.17 P 10.87 H₂O 0.03

Atomverhältnis Ag : C₆H₅ : P : H₂O = 2.98 : 0.97 : 2.00 : 0.01

5. $Na_3[P_2O_6OC_6H_5] \cdot 2.5 H_2O$: Man schlämmt 2.0 mMol $Ag_3[P_2O_6OC_6H_5]$ (1.149 g) in 17 ccm Wasser auf, fügt unter Rühren und Eiskühlung 3 ccm 2 n NaCl hinzu, versetzt die zentrifugierte Lösung tropfenweise mit 200 ccm Äthanol, saugt die Nadeln ab und wäscht mit Äthanol und Äther. Ausb. 580 mg (79%).

$Na_3C_6H_5O_7P_2 \cdot 2.5 H_2O$ (365.1) Ber. Na 18.90 C₆H₅ 21.12 P 16.97 2.5 H₂O 12.34

Gef. Na 18.76 C₆H₅ 20.22 P 17.05 H₂O 13.33

Atomverhältnis Na : C₆H₅ : P : H₂O = 2.96 : 0.95 : 2.00 : 2.69

6. $(NH_4)_2[PO_3OC_6H_4OH]$ aus Trimetaphosphat und Brenzcatechin in alkalischer Lösung: 10 mMol $Na_3[P_3O_9] \cdot 6 H_2O$ (4.1404 g), 100 mMol Brenzcatechin (11.011 g) und 30 ccm 1 n NaOH werden in Wasser gelöst. Man füllt auf 50 ccm auf, läßt 3 Wochen stehen, schüttelt dann 40 ccm der überstehenden Lösung (Bodenkörper: nach Gl. (4), S. 3255, entstandenes, durch das Debyeogramm nachgewiesenes $Na_4[P_2O_7] \cdot 10 H_2O$), entsprechend 8 mMol vom ursprünglichen $Na_3[P_3O_9]$, zur Entfernung der Hauptmenge des Brenzcatechins zweimal mit je 80 ccm Benzol aus, säuert die Lösung mit 8 ccm halbkonz. Schwefelsäure an und extrahiert die 2-Hydroxy-phenylphosphorsäure durch dreimaliges Ausschütteln mit Äther (100 ccm; 100 ccm; 60 ccm). Nach Versetzen der vereinigten Ätherauszüge mit 260 ccm Äthanol wird durch tropfenweise Zugabe von konz. wäßr. Ammoniak $(NH_4)_2[PO_3OC_6H_4OH]$ ausgefällt (längliche Kristallflitter). Nach Waschen mit Äther/Äthanol (1 : 1) Ausb. 907.2 mg (50.5%, bez. auf das angewandte $Na_3[P_3O_9]$; etwas sulfathaltig). Man löst 900 mg in 46 ccm Wasser und fällt mit 460 ccm Aceton 642.8 mg, Schmp. 177–180°.

$(NH_4)_2C_6H_5O_5P$ (224.2) Ber. C 32.14 H 5.85 N 12.50 P 13.82

Gef. C 31.81 H 6.02 N 12.29 P 13.83

Atomverhältnis C : N : P = 5.93 : 1.96 : 1.00

7. $(NH_4)_2[PO_3OC_6H_4OH]$ nach Genyresse¹⁸⁾: 7.43 g P_4O_{10} (26.2 mMol) und 5.77 g Brenzcatechin (52.4 mMol) werden unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Anschließend verührt man mit 15 ccm Wasser, schüttelt nach Filtrieren dreimal mit je 40 ccm Äther aus, verdünnt die vereinigten Auszüge auf das Doppelte mit Äthanol und setzt tropfenweise unter Rühren konz. wäßr. Ammoniak zu (bis pH ~7). Die seidenglänzenden Flitter werden abgesaugt und mit Äthanol/Äther (1 : 1) gewaschen. Ausb. 1.57 g (13%, bez. auf eingesetztes Brenzcatechin, 6.7%, bez. auf eingesetztes P_4O_{10}). Das Produkt ist etwas monophosphat-

haltig. Dreimaliges Umkristallisieren wie bei vorstehendem Versuch erbrachte 503 mg, Schmp. 177—180°.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{P}$ (224.2) Ber. C 32.14 H 5.85 N 12.50 P 13.82

Gef. C 31.30 H 5.55 N 12.40 P 14.11

Atomverhältnis C : N : P = 5.93 : 1.94 : 1.00

8. Die für die Papierchromatographie und für die Analyse als Vergleichssubstanzen benötigten Phenylmonophosphate $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_3\text{OC}_6\text{H}_5]$ und $\text{Na}[\text{PO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ wurden durch Hydrolyse von $\text{C}_6\text{H}_5\text{OP}(\text{O})\text{Cl}_2^{22)}$ bzw. von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}^{23)}$ dargestellt.

9. Zur Analyse. *P-Bestimmung*: 20stdg. Erhitzen auf dem Sandbad mit konz. Salpetersäure/konz. Schwefelsäure (1 : 1), Bestimmung mit Magnesiamixtur direkt bzw. bei $\text{Ag}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_4[\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_6\text{H}_5]$ und $\text{Ag}_3[\text{P}_2\text{O}_6\text{OC}_6\text{H}_5]$ nach vorheriger Fällung als Ammoniummolybdatophosphat. *Ag-Bestimmung* als AgCl , *Na-Bestimmung* als Na_2SO_4 nach Abtrennung von Phosphat-Ionen durch Kationenaustauschersäule (Wofatit KPS 200). *N-Bestimmung* wie bei l. c.⁴⁾

Phenylgruppenbestimmung: Bromierung der Phenylgruppen mit KBrO_3/KBr -Gemisch zu Monobromphenylphosphat und jodometrische Titration des überschüssigen Broms nach *Bauer-Moll*²⁴⁾. Im Gegensatz zu Phenol, das mit Brom Tribromphenol ergibt, reagieren, wie Versuche mit $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_3\text{OC}_6\text{H}_5]$ und $\text{Na}[\text{PO}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ zeigten und wie die Analyse der Monophenyldi- und Monophenyltriphosphate bestätigt, an Phosphat gebundene Phenylgruppen mit Brom unter Bildung von Monobromphenylphosphaten. Nach *Zetzsche* und *Nachmann*²⁵⁾ bildet Monophenylphosphorsäure mit Brom *p*-Brom-phenylphosphorsäure. Die C,H-Bestimmungen von $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}]$ wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für organische Chemie der DAW (Leitung: Dr. L. Redinger) ausgeführt, wofür auch hier bestens gedankt sei. Der Wassergehalt wurde als Differenz der %-Summe zu 100 angesetzt.

²²⁾ M. Miyano, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3524 (1955).

²³⁾ A. Bernton, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3361 (1922).

²⁴⁾ H. Bauer und H. Moll, Die organische Analyse, 4. Aufl., S. 123, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960.

²⁵⁾ Zetzsche und Nachmann, Helv. chim. Acta **9**, 420 (1926).