

Walter Feldmann

Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, LIII¹⁾

Das Trimetaphosphat als Triphosphorylierungsmittel für Alkohole und Kohlenhydrate in wäßriger Lösung. Seine Sonderstellung unter den kondensierten Phosphaten

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

(Eingegangen am 15. Juni 1967)

Trimetaphosphat reagiert im Gegensatz zu anderen kondensierten Phosphaten mit Methanol und Äthanol in wäßrig-alkalischer Lösung bei Raumtemperatur zu Methyl- bzw. Äthyltriphosphat (1), auch mit Propandiol-(1.3) und Butandiol-(1.4) erfolgt Bildung von Triphosphorsäurederivaten. Äthandiol-(1.2) wird durch Trimetaphosphat unter den gleichen Bedingungen in 2-Hydroxy-äthylmonophosphat übergeführt, daneben erfolgt auch Triphosphorylierung. Zucker reagieren mit alkalischer Trimetaphosphatlösung unter Bildung von Phosphorsäureestern, die sowohl Mono- als auch Triphosphatgruppen enthalten. Die Sonderstellung des Trimetaphosphat-Ions unter den kondensierten Phosphaten beim Verhalten gegenüber nucleophilen Reagenzien in wäßriger Lösung beruht möglicherweise auf seiner Aktivierung durch Bildung relativ stabiler Wasserstoffbrücken zwischen den kleinen Ring-Anionen und Wasser.

Das ringförmige Trimetaphosphat-Ion, $P_3O_9^{3-}$, nimmt unter den Anionen der keine Substituenten tragenden kondensierten Phosphate eine Sonderstellung ein. Durch nucleophile Reagenzien wird es in wäßriger Lösung schon bei Raumtemperatur relativ leicht gespalten, wobei Triphosphorsäurederivate, $P_3O_9X^{4-}$, entstehen²⁻⁶⁾. Der Vorgang kann Triphosphorylierung genannt werden. Es war zu prüfen, ob sich die triphosphorylierende Wirkung des Trimetaphosphats in wäßriger Lösung auch auf Alkohole und Kohlenhydrate erstreckt. Ferner war die Frage interessant, warum gerade das Trimetaphosphat-Ion so leicht nucleophilen Angriffen zugänglich ist.

¹⁾ LII. Mitteil.: *W. Wieker*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

²⁾ *O. T. Quimby* und *T. J. Flautt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **296**, 220 (1958); *W. Feldmann* und *E. Thilo*, ebenda **328**, 113 (1964).

³⁾ *W. Feldmann* und *E. Thilo*, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 159 (1964).

⁴⁾ *W. Feldmann*, *Z. Chem.* **5**, 26 (1965).

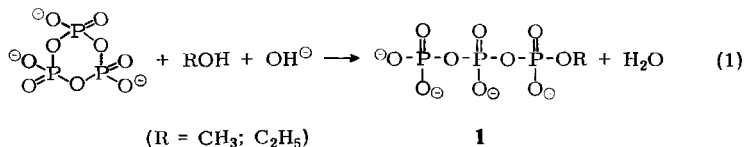
⁵⁾ *W. Feldmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **338**, 235 (1965); *R. E. Mesmer*, *J. inorg. nuclear Chem.* **28**, 691 (1966).

⁶⁾ *W. Feldmann*, *Chem. Ber.* **99**, 3251 (1966).

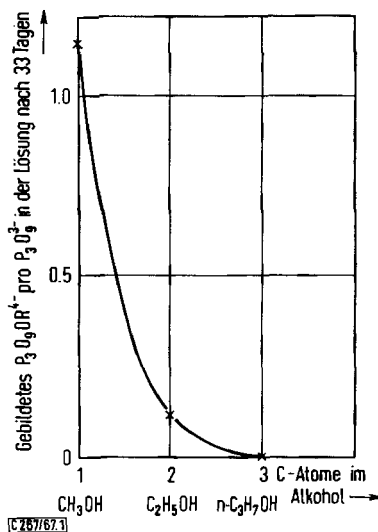
I. Die Triphosphorylierung einwertiger Alkohole

1. Die Reaktion von Trimetaphosphat mit Methanol und Äthanol

Papierchromatographisch⁷⁾ wurde gefunden, daß Trimetaphosphat-Ionen durch alkalische Wasser/Methanol- bzw. Wasser/Äthanol-Mischungen bei Raumtemperatur zu Triphosphat-Ionen, vgl. l. c.⁸⁾, und zu Phosphorsäurederivaten aufgespalten werden, die sich auf Grund der Zusammensetzung der dargestellten kristallinen Silbersalze $\text{Ag}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{OCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und des Natriumsalzes $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{OCH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s. S. 3859) und auf Grund ihres hydrolytischen Verhaltens (s. S. 3852) als Methyl- bzw. Äthyltriphosphat erweisen:



Die Reaktion ist der früher beschriebenen Phenolyse des Trimetaphosphats⁶⁾ analog, sie verläuft wie diese nur in alkalischer Lösung und, wie S. 3859 näher auseinandergesetzt, nur in Gegenwart genügender Mengen Wasser.



Abbild. 1. Triphosphorylierung von einwertigen Alkoholen. Gebildetes Alkyltriphosphat pro Trimetaphosphat in der Reaktionslösung nach 33 Tagen in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome des Alkohols. Ausgangslösung: $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 : \text{NaOH} : \text{ROH} = 1 : 1 : 125$; 0,06 m bezüglich $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Quantitative Auswertung der Chromatogramme nach Rössel⁷⁾

⁷⁾ Der Nachweis der verschiedenen Phosphate erfolgte papierchromatographisch nach O. Pfrengle, Z. analyt. Chem. **158**, 81 (1957) (saurer methanolhaltiges Laufmittel), und nach G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 86 (1956) (ammoniakalisches Laufmittel). Quantitativ wurden die Chromatogramme nach T. Rössel, Z. analyt. Chem. **196**, 6 (1963), ausgewertet.

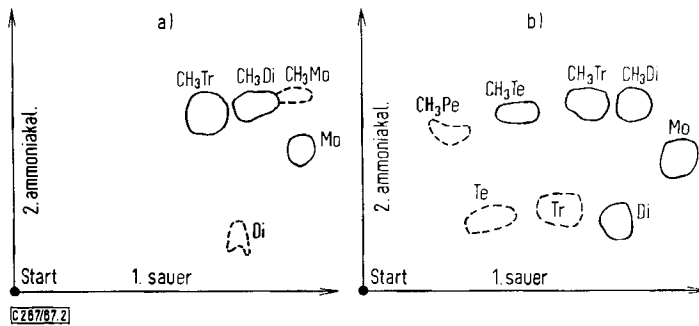
⁸⁾ E. Thilo und R. Rätz, Z. anorg. Chem. **258**, 33 (1949).

Wie Abbild. 1 zeigt, wird Methanol viel schneller triphosphoryliert als Äthanol; beim *n*-Propanol — das gleiche gilt auch für Propanol-(2) und die höheren Alkohole — wurde keine Esterbildung bei Raumtemperatur beobachtet.

Eine wäßrige Lösung des Natriummethyltriphosphats wurde vor kurzem von *Schneider, Brintzinger* und *Erlenmeyer*⁹⁾ durch Umsetzung von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Lösung mit Dimethylsulfat und nachfolgende Ionenaustauscherchromatographie erhalten.

2. Verhalten wäßriger Alkyltriphosphatlösungen

Die aus den Ag-Salzen und NaCl-Lösung hergestellten Natriummethyl- bzw. äthyltriphosphatlösungen wurden ohne Zusatz (pH \sim 8), mit NaOH-Zusatz (pH \sim 12) und mit HCl-Zusatz (pH \sim 1) bei Raumtemperatur stehengelassen und nach 2 Wochen chromatographiert.

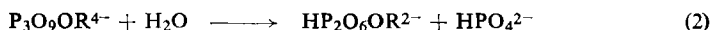


Abbild. 2. Zweidimensionale Chromatogramme (1. Laufmittel sauer nach *Pfrenge*⁷⁾, 2. Laufmittel ammoniakalisch nach *Biberacher*⁷⁾). a) Angesäuerte (pH \sim 1) $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{OCH}_3$ -Lösung nach 2 Wochen. b) Bei Raumtemperatur eingedunstete $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{OCH}_3$ -Lösung. Bedeutung der Abkürzungen: Mo = Mono-, Di = Di-, Tr = Tri-, Te = Tetraphosphat. CH₃ vor den Symbolen bezeichnet das entsprechende Methylphosphat; CH₃Pe = Methylpentaphosphat

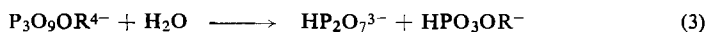
Abbild. 2a) zeigt das zweidimensionale Chromatogramm der sauren Methyltriphosphatlösung — saure Äthyltriphosphatlösung verhält sich ebenso —, auf dem neben Methyltriphosphat Methyl-diphosphat und Monophosphat sowie etwas Methylmonophosphat und Diphosphat zu erkennen ist.

Die Zuordnung der Flecke ergab sich aus dem Vergleich mit einem zweidimensionalen Chromatogramm eines Gemisches, welches die homologe Reihe der Polyphosphate und Methylpolyphosphate enthielt und durch Umsetzen der Lösung eines „Hexaphosphatglases“ mit Dimethylsulfat erhalten wurde.

Nach den chromatographischen Befunden erfolgt in saurer Lösung analog wie beim Phenyltriphosphat⁶⁾ in der Hauptsache eine säurekatalysierte Spaltung an dem Phosphoratom, welches nicht die Alkoxygruppe trägt:



Daneben werden in kleinen Mengen nach



auch Diphosphat und Monoalkylphosphat gebildet.

⁹⁾ P. W. Schneider, H. Brintzinger und H. Erlenmeyer, *Helv. chim. Acta* **47**, 992 (1964).

Im Gegensatz zu den sauren Lösungen sind schwach und stark alkalische Methyltriphosphat- bzw. Äthyltriphosphatlösungen sehr stabil. In ihnen waren die genannten Zersetzungsprodukte nach 2 Wochen erst andeutungsweise vorhanden.

Ganz ähnlich wie die Alkyltriphosphate verhält sich Adenosintriphosphat¹⁰⁾: Es ist in alkalischer Lösung wesentlich stabiler als in saurer, die Hydrolyse erfolgt ebenfalls hauptsächlich analog Gl. (2).

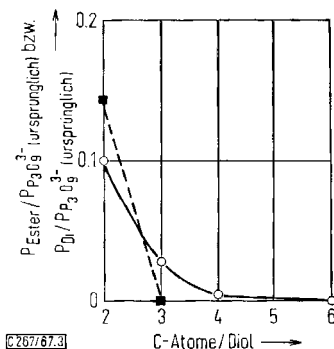
Anders als in den genannten Fällen reagiert Methyltriphosphat beim Eindunsten seiner Lösung bei Raumtemperatur: Der sirupartig-glasige Eindunstrückstand enthält die Methylpolyphosphate vom Methyl-di- bis zum Methylpentaphosphat, daneben Monophosphat, Diphosphat und geringe Mengen Tri- und Tetraphosphat (s. Abbild. 2b)), die durch nebeneinanderlaufende Spaltungs- und Kondensationsreaktionen entstehen. Eine ähnliche Dismutation zu nieder- und höhermolekularen Verbindungen erfolgt in Lösungen von Tributylammoniumadenosintriphosphat in wasserfreiem Pyridin¹¹⁾. Diese Vorgänge haben ihr Analogon in der Bildung von Polyphosphatgemischen beim Schmelzen von Natriumtriphosphat¹²⁾.

Wie beim Phenyltriphosphat⁶⁾ wurde auch bei den Alkyltriphosphaten in keinem Fall Recyclisierung zu Trimetaphosphat beobachtet.

II. Reaktion des Trimetaphosphats mit mehrwertigen Alkoholen und mit Kohlenhydraten

1. Das Verhalten von Trimetaphosphat gegenüber Diolen

Auch die Diole Äthandiol-(1.2), Propandiol-(1.3) und Butandiol-(1.4) werden durch Trimetaphosphat in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur in Phosphorsäureester übergeführt, wobei, ebenso wie bei den einwertigen Alkoholen, die Menge Phosphor, die im gleichen Zeitraum esterartig gebunden wird¹³⁾, mit steigender Zahl der C-Atome des eingesetzten Diols abnimmt (s. Abbild. 3).



Abbild. 3. Die Reaktion von Trimetaphosphat mit Diolen HO-[CH₂]_n-OH. Menge P in gebildetem Phosphorsäureester (○) bzw. in Diphosphat (■) pro Menge P im ursprünglich vorhandenen P₃O₉³⁻ in Abhängigkeit von der Zahl der C-Atome des Diols nach 25 Tagen. Ausgangslösung: Na₃P₃O₉ : NaOH : HO-[CH₂]_n-OH = 1 : 1 : 10; 0,1 m bezüglich Na₃P₃O₉

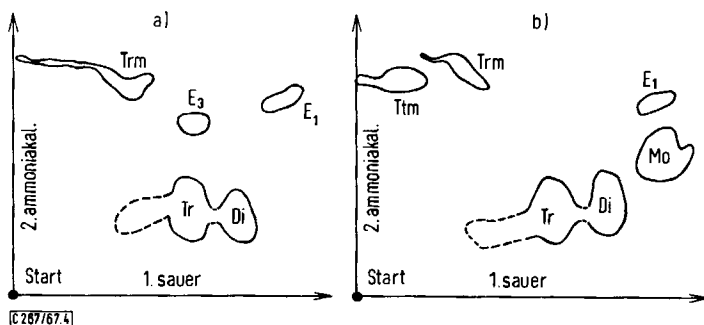
¹⁰⁾ M. Tetas und J. M. Lowenstein, *Biochemistry* [Washington] **2**, 350 (1963); P. W. Schneider und H. Brintzinger, *Helv. chim. Acta* **47**, 1717 (1964).

¹¹⁾ D. L. M. Verheyden, W. E. Wehrli und J. G. Moffatt, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2257 (1965).

¹²⁾ H. Grunze, *Silikattechnik* **7**, 134 (1956).

¹³⁾ Der esterartig gebundene Phosphor bildet hier — wie auch bei den Versuchen mit Zuckern (s. S. 3856) — unabhängig davon, ob in den Estern Mono- und/oder Triphosphatgruppen vorliegen, auf dem Chromatogramm nach Biberacher⁷⁾ einen einheitlichen, gut quantitativ auswertbaren Fleck.

In den Reaktionslösungen der Versuche mit Propandiol-(1.3) und Butandiol-(1.4) ließen sich papierchromatographisch⁷⁾ unverändertes Trimetaphosphat, daraus durch alkalische Hydrolyse entstandenes Triphosphat und ein Phosphorsäureester nachweisen, der die gleiche Position wie Methyl- und Äthyltriphosphat besitzt. Hieraus ist zu schließen, daß die genannten Dirole ebenso wie Methanol und Äthanol mit Trimetaphosphat unter Bildung von Triphosphorsäurederivaten reagieren. In der Reaktionslösung des Versuches mit Äthandiol-(1.2) sind ebenfalls Trimetaphosphat, Triphosphat und ein Phosphorsäureester mit „Triphosphorsäurederivat-Position“ nachzuweisen. Daneben tritt aber auch noch viel anorganisches Diphosphat auf und ein Phosphat, das auf dem zweidimensionalen Chromatogramm (s. Abbild. 4a)) die gleiche Position wie 2-Hydroxy-äthylmonophosphat besitzt (vgl. Abbild. 4b)) und wie dieses leicht zu übersehen ist, da sein Fleck beim Entfernen der Untergrundbläue des Chromatogramms durch Ammoniak verschwindet. (Das 2-Hydroxy-äthylmonophosphat in Abbild. 4 b) wurde durch Umsetzung von Na_3PO_4 mit Äthylenchlorhydrin erhalten¹⁴⁾.)



Abbild. 4. Zweidimensionale Chromatogramme (Laufmittel wie bei Abbild. 2, S. 3852). a) Lösung von 0.1 Mol $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, 0.1 Mol NaOH und 1 Mol Äthandiol-(1.2) pro l nach 5 Monaten. b) Gemisch aus Mono-, Di-, Tri-, Trimeta-, Tetrametaphosphat und 2-Hydroxy-äthylmonophosphat. Abkürzungen wie bei Abbild. 2; Trm = Trimeta-, Ttm = Tetrametaphosphat, E_1 = 2-Hydroxy-äthylmonophosphat, E_3 = Triphosphorsäurederivat des Äthandiols-(1.2)

Nach diesem Befund erfolgt neben der Triphosphorylierung des Äthandiols-(1.2) analog Gleichung (1), S. 3851, auch eine Spaltung nach



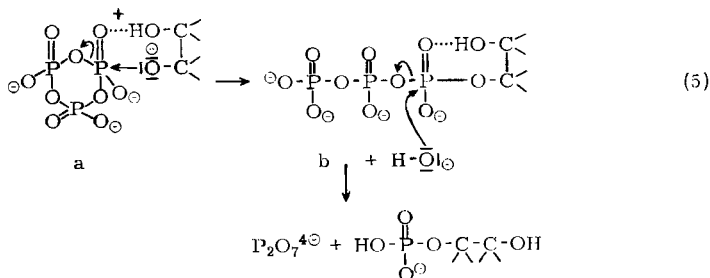
unter Bildung von Diphosphat und 2-Hydroxy-äthylmonophosphat. Aus den chromatographisch⁷⁾ für den in Abbild. 3 eingetragenen Versuch mit Äthandiol-(1.2) ermittelten Mengen Phosphor, die 25 Tage nach Versuchsbeginn als Diphosphat und als Phosphorsäureester vorliegen, errechnet sich nach Gl. (6), S. 3860, ein Verhältnis Monophosphat- : Triphosphatgruppen = 8.1 : 1. Das bedeutet, daß die Phosphorylierung des Äthandiols-(1.2) durch Trimetaphosphat hauptsächlich zum Monophosphorsäurederivat führt.

Demnach entsprechen die Dirole in ihrem Verhalten gegenüber Trimetaphosphat den Dihydroxybenzolen⁶⁾: Während 1.2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin) und Äthan-

¹⁴⁾ R. H. A. Plimmer und W. J. N. Burch, J. chem. Soc. [London] 1929, 279.

diol-(1.2) — ersteres vollständig, letzteres in der Phosphorylierungsreaktion hauptsächlich — mit Trimetaphosphat in alkalischer Lösung zu Diphosphat und Monophosphorsäurederivat reagieren, werden die 1.3- und die 1.4-Verbindungen in Derivate mit Triphosphatgruppen übergeführt.

Die Ursache für das besondere Verhalten der 1.2-Dihydroxyverbindungen liegt wahrscheinlich darin, daß — wie Gl. (5) verdeutlicht — hier leicht intermolekulare (5a) und intramolekulare (5b) Wasserstoffbrücken ausgebildet werden, weil der P=O-Abstand im Trimetaphosphat mit dem Abstand der O-Atome in den 1.2-Dihydroxyverbindungen kommensurabel ist.



Der röntgenographisch bestimmte P=O-Abstand im Trimetaphosphat-Anion beträgt durchschnittlich 1.48 Å¹⁵⁾, während im Äthandiol-(1.2) der C—C-Abstand, der wegen des C—C—O-Winkels von 109.5° nur wenig kleiner als der Abstand der beiden O-Atome ist, zu 1.54 Å ermittelt wurde¹⁶⁾. Auch der C—C-Abstand im Brenzcatechin liegt in der gleichen Größenordnung (C—C-Abstand in aromatischen Verbindungen = 1.40 Å¹⁷⁾). Bei den 1.3- und 1.4-Dihydroxyverbindungen ist diese Entsprechung in den Abständen nicht gegeben, und daher reagieren diese wie die Monohydroxyverbindungen mit Trimetaphosphat unter Bildung von Derivaten mit Triphosphatgruppen.

Das Triphosphorsäurederivat, das beim Versuch mit Äthandiol-(1.2) auftritt (s. Fleck E₃ in Abbild. 4a), ist wahrscheinlich ein beiderseitig triphosphoryliertes Äthandiol, das im Gegensatz zum einseitig triphosphorylierten Produkt (s. Gl. (5b)) keine intramolekularen Wasserstoffbrücken bildet und daher nicht unter Bildung von Diphosphat und 2-Hydroxy-äthylmonophosphat weitergespalten werden kann.

Wasserstoffperoxid verhält sich ganz ähnlich wie die genannten 1.2-Dihydroxyverbindungen gegenüber Trimetaphosphat in alkalischer Lösung. Es liefert neben Triphosphat und etwas Monophosphat Diphosphat und Peroxomonophosphat¹⁸⁾. Dieser Befund spricht dafür, daß Wasserstoffperoxid gemäß Gl. (4) als HO₂⁻-Ion mit P₃O₉³⁻ reagiert. Wegen des kristallographisch im H₂O₂ ermittelten O—O-Abstandes von 1.49 Å sowie wegen des praktisch rechten O—O—H-Winkels¹⁹⁾ besteht eine gute Komensurabilität zwischen P=O (P—O-Abstand = 1.48 Å¹⁶⁾) und $\ominus\text{O}-\text{O}$.



¹⁵⁾ H. M. Ondik, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 226 (1965).

¹⁶⁾ O. Bastiansen, Acta chem. scand. **3**, 415 (1949).

¹⁷⁾ H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, 3./4. Aufl., S. 309, S. Hirzel-Verlag, Leipzig 1955.

¹⁸⁾ W. Feldmann, unveröffentl.

¹⁹⁾ S. C. Abrahams, R. L. Collin und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. [London] **4**, 15 (1951).

2. Das Verhalten von Trimetaphosphat gegenüber Zuckern

Da Zucker sowohl direkt benachbarte als auch weiter voneinander entfernte Hydroxylgruppen tragen, ist nach Vorstehendem zu erwarten, daß sie mit Trimetaphosphat in alkalischer Lösung unter Bildung von Zuckerphosphaten reagieren, die Mono- und Triphosphatgruppen enthalten.

Tatsächlich reagieren Glucose und Saccharose relativ leicht mit Trimetaphosphat bei Raumtemperatur in alkalischer Lösung unter Bildung von Zuckerphosphaten und Diphosphat. Die Reaktion der Glucose wurde nicht eingehend untersucht, da hier wegen der teilweisen Isomerisierung von Glucose zu D-Fructose und D-Mannose in verdünnter alkalischer Lösung²⁰⁾ der Reaktionsverlauf unübersichtlich wird.

Versuche mit Saccharose zeigten, daß die Menge des Phosphors, der an Saccharose gebunden ist¹³⁾ und das Verhältnis Monophosphatgruppen : Triphosphatgruppen, das sich — s. S. 3860, Gl. (6) — aus der gebildeten Diphosphatmenge berechnen läßt, von der zugesetzten Natriumhydroxidmenge abhängt (s. Tab. 1).

Tab. 1. Reaktion von Trimetaphosphat mit Saccharose

Ausgangszusammensetzung Mol/l			nach 4 Wochen % des ursprünglichen Phosphors als		Monophosphat/ Triphosphatgruppen in Saccharosephosphat
P ₃ O ₉ ³⁻	Saccharose	NaOH	Saccharosephosphat	Diphosphat	
0.1	1.0	0.1	54.7	14.1	0.45
0.1	1.0	0.2	37.7	47.3	5.07

Unter den in Tab. 1 angeführten Bedingungen stieg das Verhältnis Monophosphat- : Triphosphatgruppen bei einer Verdopplung der NaOH-Konzentration um mehr als das Zehnfache.

Die Darstellung eines amorphen, wahrscheinlich nicht einheitlich zusammengesetzten Saccharosephosphats mit P : Saccharose = 2 : 1 und Monophosphat- : Triphosphatgruppen = 3 : 1 gelang in einer wäßrig-alkoholischen Lösung (s. S. 3860). Dieses Saccharosephosphat zersetzt sich in saurer Lösung bei Raumtemperatur langsam unter Bildung⁷⁾ von Monophosphat, Diphosphat, Triphosphat und Spuren Tetraphosphat sowie zweier Saccharosephosphate, die auf Grund ihrer Flecklage auf dem zweidimensionalen Chromatogramm (Chromatographieflüssigkeiten wie bei Abbild. 2) wahrscheinlich Saccharosediphosphat und Saccharosemonophosphat sind. Das letztgenannte Phosphat hat die gleiche Position wie das von *Neuberg* und *Pollak*²¹⁾ aus POCl₂ und Saccharose dargestellte Saccharosemonophosphat. Diese Befunde machen wahrscheinlich, daß hier tatsächlich Triphosphatgruppen vorliegen, die sich z. T. als anorganisches Triphosphat abspalten, z. T. analog Gl. (2) und (3) zersetzen. Die Spuren Tetraphosphat müssen durch eine Kondensationsreaktion entstanden sein (vgl. S. 3853). In neutraler und alkalischer Lösung erfolgt gleichartige, aber viel langsamere Zersetzung.

²⁰⁾ C. A. L. de Bruyn und W. A. van Ekenstein, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **14**, 156 (1895).

²¹⁾ C. Neuberg und H. Pollak, Biochem. Z. **23**, 515 (1910).

3. Das Verhalten von Trimetaphosphat gegenüber anderen Kohlenhydraten

Lösliche Stärke wird durch Trimetaphosphat in alkalischer Lösung ebenfalls partiell phosphoryliert, was sich auf dem Chromatogramm⁷⁾ im Auftreten eines am Startpunkt verbleibenden Phosphatflecks bemerkbar macht. Die Phosphorylierung von Stärke mit Trimetaphosphat in schwach alkalischer Suspension ist auch vor kurzem von *Kite*, *Maywald* und *Schoch* beobachtet und zur Herstellung spezieller Lebensmittelstärken mit sehr geringem P-Gehalt verwendet worden²²⁾. Meist verwendet man aber zur Herstellung von Stärkephosphaten POCl_3 als Phosphorylierungsmittel²³⁾.

Auch Cellulose reagiert geringfügig mit alkalischer Trimetaphosphatlösung (maximale aufgenommene Menge Phosphor bei Cellulose-Verbandwatte ca. 0.3 mg-Atom P/g) unter Bildung von Produkten, die Kationenaustauschereigenschaften haben. Die Umsetzung von Cellulose mit den herkömmlichen Phosphorylierungsmitteln (POCl_3 , Phosphorsäure in Gegenwart von Schwefelsäure) führt aber zu Produkten mit wesentlich höherem P-Gehalt (16–17% P)²³⁾.

III. Über die Sonderstellung des Trimetaphosphats unter den kondensierten Phosphaten beim Verhalten gegenüber nucleophilen Reagenzien in wäßriger Lösung

Im Gegensatz zu Trimetaphosphat reagieren — wie Vergleichsversuche zeigten — Triphosphat, hochkondensiertes Polyphosphat und Tetrametaphosphat innerhalb von zwei Wochen in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur nicht mit Methanol, auch Saccharose wirkt in alkalischer Lösung auf lineare Polyphosphate nicht und auf Tetrametaphosphat nur andeutungsweise ein. Durch Fluorid in neutraler und alkalischer Lösung⁵⁾ und durch Ammoniak²⁾ werden lineare Polyphosphate ebenfalls nicht angegriffen, und Tetrametaphosphat wird nur geringfügig gespalten. Diese Befunde zeigen, daß lineare Polyphosphate gegenüber nucleophilen Angriffen relativ stabil sind.

Von den ringförmigen Phosphaten wird das Trimetaphosphat leicht, das Tetrametaphosphat aber bedeutend schwerer durch nucleophile Reagenzien gespalten. Das steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen von *Thilo* und *Schülke*²⁴⁾, wonach Trimetaphosphat viel schneller als Tetrametaphosphat und letzteres wieder schneller als Pentameta- und Hexametaphosphat durch Natronlauge hydrolysiert wird (s. Abbild. 5). Die Zunahme der hydrolytischen Beständigkeit — und ganz allgemein der Beständigkeit gegenüber nucleophilen Angriffen — der Metaphosphatring-Anionen mit wachsendem Kondensationsgrad muß mit der Zunahme der Ringgröße selbst gekoppelt sein, denn die P—O-Bindungslängen in den P—O—P-Brücken der Ring-Anionen in den kristallinen Metaphosphaten²⁵⁾ und die chemische Verschiebung bei der ³¹P-Kernresonanz in der Lösung²⁶⁾ geben keine Hinweise auf unterschiedliches chemisches Verhalten der verschiedenen Metaphosphate.

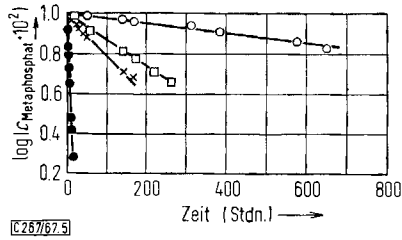
²²⁾ *F. E. Kite, E. C. Maywald und T. J. Schoch*, Stärke **15**, 131 (1963).

²³⁾ *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 16, S. 344, Verlag Urban & Schwarzenbach, München-Berlin 1965; desgl. Bd. 5, S. 201 (1954).

²⁴⁾ *E. Thilo und U. Schülke*, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 293 (1965).

²⁵⁾ Literaturangaben hierüber bei *F. Liebau*, Fortschr. Mineralog. **42**, 266 (1966).

²⁶⁾ *E. Fluck*, Z. Naturforsch. **20b**, 505 (1965).



Abbild. 5. Die alkalische Ringaufspaltung der Metaphosphate nach Thilo und Schülke²⁴⁾. Logarithmen der Metaphosphatkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit (o = Hexameta-, □ = Pentameta-, x = Tetrameta-, • = Trimetaphosphat)

Versuch einer Deutung für die Ursache des Einflusses der Ringgröße auf die Stabilität der Metaphosphate gegenüber nucleophilen Angriffen in wäßriger Lösung

Die Ringaufspaltung des Trimetaphosphats durch 1.2-Dihydroxyverbindungen ist oben so interpretiert worden, daß sich Wasserstoffbrücken zwischen den betreffenden Reagenzien und den P=O-Gruppen bilden (s. S. 3855, Gl. (5)). Eine Folge dieser Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist, wie Gl. (5) verdeutlicht, eine Positivierung von P-Atomen und dadurch ein erleichterter nucleophiler Angriff. Die Tatsache, daß aber auch solche Reagenzien, wie Fluorid⁵⁾, Amine⁴⁾ oder Phenol⁶⁾ und Alkohole (vgl. S. 3851), die keine oder nur schwache Wasserstoffbrücken mit P=O-Gruppen bilden könnten, mit Trimetaphosphat in wäßriger Lösung reagieren, führt zu der Annahme, daß die Trimetaphosphatring-Anionen deshalb so leicht aufgespalten werden, weil sie mit dem Wasser des Lösungsmittels Wasserstoffbrücken bilden, die zur Positivierung von P-Atomen Anlaß geben. Für diese Annahme spricht auch der auf S. 3851 erwähnte Befund, daß die Spaltung von Trimetaphosphat durch alkalisches Methanol nur in Gegenwart genügender Mengen Wasser erfolgt (s. Tab. 2). (Für die hier aufgeführten Versuche wurden wegen der Löslichkeit in Methanol anstelle von $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und NaOH $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{P}_3\text{O}_9$ und als Base $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$ verwendet.)

Tab. 2. Reaktion von Trimetaphosphat mit Methanol in Lösungen, die 0.06 Mol $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{P}_3\text{O}_9$ und 0.06 Mol $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH}$ pro l, aber verschiedene Mengen Wasser und Methanol enthalten

Ausgangszusammensetzung				nach 10 Tagen % P als		
$\text{P}_3\text{O}_9^{3-} : [(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{OH} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$				$\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{P}_3\text{O}_9\text{OCH}_3^{4-}$
1	:	1	: 393 : 80 = 1.00 : 0.20	100	—	—
1	:	1	: 125 : 646 = 1.00 : 3.17	87.6	4.3	8.1

Auf Grund dieser Vorstellung von der Rolle des Wassers bei der Spaltung des Trimetaphosphat-Ions könnte die Ursache für die Zunahme der Stabilität der Ring-Anionen mit steigender Ringgröße darin zu suchen sein, daß die Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen Wasser und den Ring-Anionen mit zunehmender Ringgröße abnimmt. Der kleine Trimetaphosphatring — aus den Angaben von Ondik¹⁵⁾ berechnet

sich der Radius des durch die P-Atome gebildeten Kreises zu 1.67 Å — sollte nämlich eher in der Lage sein, eine Wassermolekel (Radius einer Wassermolekel, ermittelt im Eis²⁷⁾ = 1.38 Å) in seiner Umgebung zu fixieren als der größere Tetrametaphosphatring — der Radius des durch die P-Atome gebildeten Kreises berechnet sich aus den Angaben von *Jarchow*²⁸⁾ zu 2.08 Å, allerdings ist der Wert nicht ganz exakt, da die P-Atome im $P_4O_{12}^{4-}$ -Ion in wäßriger Lösung nicht genau in einer Ebene liegen²⁹⁾ — oder z. B. der bedeutend größere Hexametaphosphatring (Radien des ebenen durch die P-Atome gebildeten ellipsenartigen Ringes = 2.61 bzw. 3.93 Å³⁰⁾).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. *Thilo* danke ich für fördernde Diskussionen, Herrn Prof. Dr. *H. Grunze* für interessante Hinweise. Frau *G. Wöhlecke* und Fräulein *G. Gerbing* habe ich für experimentelle Mitarbeit zu danken.

Beschreibung der Versuche

1. *Silber-methyltriphosphat-1-Wasser*, $Ag_4P_3O_9OCH_3 \cdot H_2O$: Zu einer Lösung von 60 mMol $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$ (24.86 g) in 120 ccm Wasser gibt man 9 Mol *Methanol* (364 ccm), 60 ccm *n* NaOH und füllt mit Wasser auf 1 l auf. Nach dreiwöchigem Stehenlassen bei Raumtemperatur filtriert man von ausgeschiedenem $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ und säuert das Filtrat mit *n* HNO_3 auf pH ~ 5 an. Danach wird die Lösung mit wenig konz. wäßrigem Ammoniak auf pH ~ 9 gebracht und mit *n* $AgNO_3$ fraktioniert gefällt. Die 1. Frakt. (20 ccm *n* $AgNO_3$) aus Triphosphat und wenig Methyltriphosphat wird verworfen, 2. Frakt. (weitere 180 ccm *n* $AgNO_3$): feine Nadeln; nach Waschen mit Methanol/Wasser (1:1), Methanol und Äther und Trocknen über Silicagel Ausb. 16.69 g (23.3 mMol, 38.8%, bez. auf ursprünglich vorhandenes $Na_3P_3O_9$). In der zur Fällung verwendeten Reaktionslösung waren gemäß quantitativer Chromatographie⁷⁾ 35.0 mMol *Methyltriphosphat* (58.4% des verwendeten Trimetaphosphats) vorhanden, so daß die Ausbeute der Fällung 66.6% beträgt.

$Ag_4CH_3O_{10}P_3 \cdot H_2O$ (717.5) Ber. Ag 60.14 C 1.67 H 0.70 P 12.95 H_2O 2.51

Gef. Ag 59.68 C 1.87 H 0.68 P 13.13 H_2O 2.23

Atomverhältnis Ag : P : C : H_2O = 3.92 : 3.00 : 1.10 : 0.88.

2. *Natrium-methyltriphosphat-2-Wasser*, $Na_4P_3O_9OCH_3 \cdot 2H_2O$: 5 mMol $Ag_4P_3O_9OCH_3 \cdot H_2O$ = 3.5875 g werden in 15 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren und Eiskühlung mit 10 ccm *2n* NaCl versetzt. Zur zentrifugierten Lösung gibt man 200 ccm *Methanol* in einem Guß und läßt 2 Stdn. bei -20° stehen, wobei ein feinkristalliner Niederschlag (Nadeln) entsteht. Man gibt 400 ccm *Aceton* hinzu, saugt ab und wäscht mit Äthanol und bei aufgesetztem $CaCl_2$ -Rohr mit Äther. Nach Trocknen über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz ist das Präparat röntgenamorph und enthält ~2 Mol H_2O /Formeleinheit. Ausb. 1.3763 g (69.4%). Das Präparat ist hygroskopisch.

$Na_4CH_3O_{10}P_3 \cdot 2H_2O$ (396.0) Ber. Na 23.23 P 23.47 Gef. Na 22.91 P 23.31

Atomverhältnis Na : P = 3.97 : 3.00.

3. *Silber-äthyltriphosphat-1-Wasser*, $Ag_4P_3O_9OC_2H_5 \cdot H_2O$: Zu 2400 ccm eines Äthanol/Wasser-Gemisches (1:1) gibt man 320 ccm 0.5 *m* $Na_3P_3O_9$ und 160 ccm *n* NaOH. Nach 7 Wochen wird von ausgeschiedenem $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ filtriert und die Lösung mit *n* HNO_3

²⁷⁾ J. D. Bernal und R. H. Fowler, *J. chem. Physics* **1**, 516 (1933).

²⁸⁾ O. H. Jarchow, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1253 (1964).

²⁹⁾ E. Steger und A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **291**, 76 (1957).

³⁰⁾ K.-H. Jost, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **19**, 555 (1965).

auf pH ~ 5 und anschließend mit konz. NH_3 -Lösung auf pH ~ 9 gebracht. Die fraktionierte Fällung mit $n \text{ AgNO}_3$ erbrachte in der 1. Frakt. (58 ccm) amorphes, flockiges Triphosphat und in der 2. Frakt. (58 ccm) nach Absaugen und Waschen mit Äthanol/Wasser (1:1), Äthanol und Äther und Trocknen über Silicagel 4.28 g $\text{Ag}_4\text{P}_3\text{O}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5.87 mMol = 3.7%, bez. auf angewandtes $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$). Nadelige Kristalle.

$\text{Ag}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_{10}\text{P}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (731.5) Ber. Ag 58.99 C 3.28 H 0.96 P 12.71 H_2O 2.46
Gef. Ag 59.40 C 3.51 H 0.75 P 12.26 H_2O 2.69

Atomverhältnis Ag : P : C : H_2O = 4.17 : 3.00 : 2.22 : 1.13.

4. *Natriumsaccharosephosphat, welches Mono- und Triphosphatgruppen enthält:* 400 mMol Saccharose (136.92 g) werden in einem Gemisch aus 440 ccm Wasser, 600 ccm Äthanol und 240 ccm $n \text{ NaOH}$ gelöst. Nach Zugabe von 160 ccm 0.5 $m \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ läßt man bei Raumtemperatur stehen, wobei bereits nach 1 Stde. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Nachweis durch Papierchromatographie und durch das Debyeogramm) in langen Nadeln auszukristallisieren beginnt. Nach 3 Wochen ist kein Trimetaphosphat mehr nachzuweisen. Man saugt nach 4 Wochen vom gebildeten Bodenkörper ab und versetzt 600 ccm des Filtrats (gemäß P-Bestimmung zu Beginn des Versuchs 31.33 mMol ursprünglichem $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ entsprechend) mit 2400 ccm Methanol. Nach 10 Min. Rühren und 45 Min. Stehenlassen wird das ausgefällte Saccharosephosphat abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und wegen der Hygroskopizität bei aufgesetztem CaCl_2 -Rohr trockengesaugt. Ausb. nach Trocknen über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz 6.99 g Saccharosephosphat (25.5%, bez. auf die Menge Phosphor in der Ausgangslösung). Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß gemäß dem im Saccharosephosphat gefundenen Verhältnis Mono- : Triphosphatgruppen = 3 : 1 (s. unten) die Hälfte des in der Ausgangslösung enthaltenen Phosphors in Diphosphat übergeführt ist, ergibt sich eine präparative Ausb. von 51%.

Bestimmung des Verhältnisses Monophosphat- : Triphosphatgruppen im Saccharosephosphat: In einem kleinen Parallelversuch hatten 1.943 mMol $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 1.457 mMol $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ gebildet (ermittelt durch P-Bestimmung im abgesaugten $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Da außer Diphosphat nur Saccharosephosphat entsteht¹³, entspricht die Molmenge Diphosphat der Molmenge Monophosphatgruppen im Saccharosephosphat. Daraus ergeben sich $1.943 - 1.457 = 0.486$ mMol Triphosphatgruppen. Das Verhältnis Monophosphat- : Triphosphatgruppen beträgt mithin $1.457 : 0.486 = 3.00 : 1.00$. Dieser Wert und die Analysendaten ergeben die Zusammensetzung $[(\text{Na}_3\text{HP}_3\text{O}_9)(\text{NaHPO}_3)_3]_{0.33}\text{C}_{12}\text{H}_{20.67}\text{O}_{11}\cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ (2) oder $[(\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_9)(\text{NaHPO}_3)_3]_{0.33}\text{C}_{12}\text{H}_{20.67}\text{O}_{11}\cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$ (2a).

2 bzw. 2a (574.9) Ber. Na 12.00 C 25.07 H 3.72 P 10.77
Gef. Na 12.04 C 25.07 H 4.36 P 10.61

Atomverhältnis Na : P : C : H = 3.01 : 1.97 : 12.00 : 24.9.

5. *Bestimmung des Verhältnisses Monophosphat- : Triphosphatgruppen bei den Phosphorylierungsversuchen mit Äthandiol-(1.2) und Saccharose:* Mittels quantitativer Papierchromatographie^{7, 13} wurde der Anteil des Diphosphat-Phosphors (P_{Di}) und des esterartig gebundenen Phosphors (P_{E}) am Gesamtphosphor bestimmt. Daraus ergibt sich unter der Voraussetzung, daß dem Diphosphat äquivalente Mengen an veresterten Monophosphatgruppen entsprechen:

$$\frac{\text{Monophosphatgruppen}}{\text{Triphosphatgruppen}} = \frac{3 \text{ P}_{\text{Di}}}{2 \text{ P}_{\text{E}} - \text{P}_{\text{Di}}} \quad (6)$$

6. *Zur Analyse:* Na-, P- und Ag-Bestimmung wie bei l. c.⁶). Die C- und H-Bestimmungen wurden dankenswerterweise vom Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der DAW (Leitung: Dr. L. Redinger) durchgeführt. [267/67]