

Hans Berger

Zum Abbaumechanismus von Polyphosphorsäureestern

Aus dem Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen *)

(Eingegangen am 12. November 1970)

Polyphosphorsäure-phenylester und -methylester wurden mit kleinen Mengen Phenol umgesetzt und der Gang der Abbaureaktionen mit Hilfe der ^{31}P -Kernresonanzspektren der entstandenen Reaktionsgemische untersucht. Die Analyse ergibt allgemeine Regeln für den nucleophilen Abbau von Polyphosphorsäureestern.

On the Degradation Mechanism of Polyphosphoric Acid Esters

Phenyl and methyl polyphosphates were reacted with small amounts of phenol, the course of the degradation reactions being followed by ^{31}P n. m. r. spectroscopy of the obtained reaction mixtures. The analysis reveals general rules for the nucleophilic degradation of polyphosphate esters.

Polyphosphorsäure-phenylester (Phenyl-PPE) und -methylester (Methyl-PPE), hergestellt aus Phosphorpentoxid und den entsprechenden Orthophosphorsäuretriestern¹⁻³⁾, sind komplexe Moleküle und Molekülgemische, die im einfachen ^{31}P -Kernresonanzspektrum 4 verschiedene Signale, entsprechend den 4 Bauelementen (Phosphatstrukturen) der Polyphosphate aufweisen, nämlich:

Orthophosphat, $(\text{O})\text{P}(\text{OR})_3 = \text{P}_\text{O}$; Endgruppen, $-(\text{O})\text{P}(\text{OR})_2 = \text{P}_\text{e}$; mittelständige Phosphatgruppen $-(\text{O})\text{P}(\text{OR})- = \text{P}_\text{m}$ und Verzweigungen, $-(\text{O})\text{P}- = \text{P}_\text{v}$.

Die chemischen Verschiebungen dieser Phosphatgruppen für Phenyl-PPE, Methyl-PPE und Polyphosphorsäure sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Polyphosphat-Strukturelemente in ppm \pm 1 (lösungsmittelfrei, gegen ext. 86proz. Phosphorsäure)

	Phenyl-PPE	Methyl-PPE	Polyphosphorsäure (PP)
P_O	+18	+1	0
P_e	+26	+12.5	+14
P_m	+35	+27	+29
P_v	+45	+43	—

*) Derzeitige Anschrift: College of Medicine, Department of Biochemistry, University of Arizona, Tucson, Arizona, 85721, USA.

1) G. Schramm und H. Berger, Z. Naturforsch. **226**, 587 (1967).

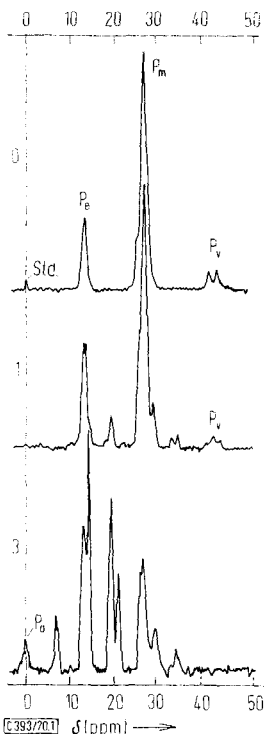
2) H. Berger, Mh. Chem. **101**, 559 (1970).

3) J. R. van Wazer und S. Norval, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4415 (1966).

Setzt man Phenyl-PPE und Methyl-PPE mit Phenol um, so werden durch P--O--P-Spaltung neue Phosphatgruppen, darunter solche mit gemischten Liganden, P(OH)(OPhe), P(OR)(OPhe), P(OR)(OH), gebildet, die neue Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum hervorrufen. Da sich Phosphatgruppen mit (OPhe)-Liganden durch ein positives Inkrement der chemischen Verschiebung von etwa 5--7 ppm pro Phenylrest von den entsprechenden Phosphatgruppen mit (OH)- oder (OR)-Liganden unterscheiden¹⁾, wird eine qualitative und quantitative Analyse der Abbauprodukte ermöglicht.

Ergebnisse und Diskussion

Phenyl-PPE der Bruttozusammensetzung $R = \text{OPhe}/\text{OP} = 1.1$ und Methyl-PPE derselben Bruttozusammensetzung (Proben 0) wurden in jeweils 4 verschiedenen Versuchen (Proben 1--4) mit verschiedenen Mol-% Phenol, bezogen auf 100 Mol-% Gesamtphosphor der Polymeren, umgesetzt, und zwar Phenyl-PPE mit 21.3, 58.5, 69.1 und 100 Mol-% und Methyl-PPE mit 10, 30, 50 und 70 Mol-% Phenol. Die Proben 1 wurden so gewählt, daß gleiche Molmengen P_v -Gruppen und Phenol vorhanden waren.



Abbild. 1. ^{31}P -NMR-Spektren von Methyl-PPE und dessen Reaktionsprodukten 1 und 3 bei der Umsetzung mit Phenol (Spektren lösungsmittelfrei gegen ext. 86proz. Phosphorsäure)

Abbild. 1 zeigt exemplarisch die Art der erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen und die Prozentverteilungen aller Banden sind in Tab. 2

zusammengefaßt. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die aus den Mol-Einwaagen bei quantitativer Reaktion zu erwartenden und die aus den Spektren tatsächlich ermittelten neuen P(OH)- und P(OPhe)-Gruppen. P(OH)-Gruppen wurden zur Kontrolle auch wasserfrei titriert⁴⁾. Die Werte bestätigen die richtige Zuordnung und quantitative Abschätzung der einzelnen Resonanzsignale. In der Phenyl-PPE-Reihe wird Phenol ausschließlich phosphoryliert [P(OH) = P(OPhe)]. Diphenyläther konnte

Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Anteile der Phosphatstrukturen beim Abbau von Phenyl- und Methyl-PPE mit Phenol. Phe = Phenyl

Bande Nr.	ppm :1	Phosphatstruktur	Probe 0 %	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %	Probe 4 %
Phenyl-PPE							
1	- 5	P _o (OH) ₂ (OPhe) = Monophenylphosphat	—	—	2.0	2.5	2.5
2	+ 13	P _o (OH)(OPhe) ₂ = Diphenylphosphat	—	—	11.0	17.5	38.5
3	+ 18	P _o = Triphenylphosphat	18.0	17.5	17.0	18.0	18.0
4	+ 20.5	P _c (OH)(OPhe)	—	11.0	34.5	35.0	29.0
5	+ 26.0	P _c (OPhe) ₂	26.0	25.5	25.0	22.0	12.0
6	+ 29.5	P _m (OH)	4.0	10.5	2.0	—	—
7	+ 34.5	P _m (OPhe)	34.5	35.5	8.5	5.0	—
8	+ 45.0	P _v	17.5	—	—	—	—
Methyl-PPE							
1	0	P _o (OH)(OCH ₃) ₂ = Dimethylphosphat	—	—	2.5	3.3	10.1
2	+ 6	P _o (OH)(OCH ₃)(OPhe)	—	—	2.7	4.9	19.7
3	+ 12.5	P _c (OCH ₃) ₂	19.3	19.4	19.3	18.2	11.1
4	+ 14	P _c (OH)(OCH ₃)	—	3.9	16.3	22.2	25.2
5	+ 19	P _c (OCH ₃)(OPhe)	—	4.9	11.8	16.5	13.2
6	+ 21	P _c (OH)(OPhe)	—	—	3.3	7.6	11.7
7	+ 27	P _m (OCH ₃)	70.6	59.5	29.5	17.9	4.2
8	+ 29	P _m (OH)	—	6.1	9.4	6.7	4.0
9	+ 34	P _m (OPhe)	—	2.9	3.5	2.9	0.8
10	+ 43	P _v	10.1	3.2	1.5	—	—

Tab. 3. Bilanz der neu auftretenden P(OH)- und P(OPhe)-Gruppen beim Abbau von Phenyl- und Methyl-PPE mit Phenol

* Fehler durch Feuchtigkeit bei der Titration

Probe	P(OH) = P(OPhe) % berechnet	P(OPhe) % NMR	P(OH) % NMR	P(OH) % Titration	% Phosphorylierung, bezogen auf Phenol
Phenyl-PPE					
0	—	—	4,9	—	—
1	21,3	23,9	4,9 + 21,3	4,9 + 32,9*	100
2	58,5	57,1	4,9 + 57,9	4,9 + 57,9	100
3	69,1	69,3	4,9 + 64,0	4,9 + 69,1	100
4	100	81,7	4,9 + 82,9	4,9 + 82,3	82,3
Methyl-PPE					
0	—	—	—	1,5	—
1	10	8	10	15,5*	80
2	30	22	32	31,0	73
3	50	32	45	48,0	64
4	70	46	70	69,0	66

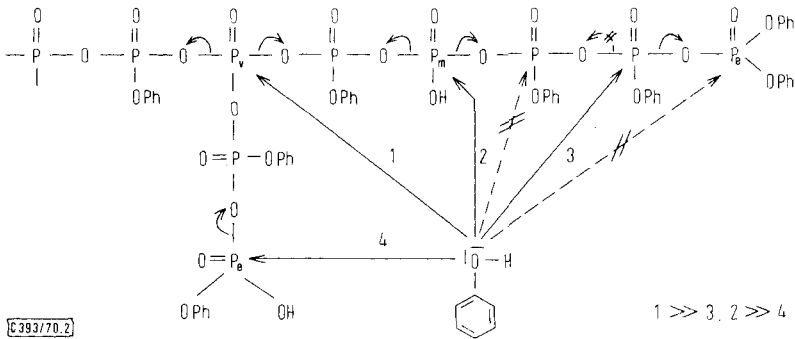
auch in Probe 4 nicht nachgewiesen werden. Bei Methyl-PPE tritt als Konkurrenzreaktion die bekannte säurekatalysierte Alkylierung durch Alkylphosphate⁵⁾ ein [P(OH) > P(OPhe)], so daß nur der in Spalte 5 angegebene Prozentsatz des Phenols phosphoryliert, der Rest jedoch zu Anisol methyliert worden ist. Aus Probe 4 wurde Anisol durch Destillation in etwa 60% Ausbeute isoliert.

⁴⁾ H. Berger, Dissertation, Univ. Tübingen 1968.

⁵⁾ G. Hilgetag und H. Teichmann, Angew. Chem. 77, 1001 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 914 (1965).

Aus der Änderung der Prozentverteilung der einzelnen Phosphatstrukturen mit zunehmendem Abbau durch Phenol, die durch graphische Darstellung der Tab. 2 leicht veranschaulicht werden kann, lassen sich die folgenden Abbaureaktionen entnehmen:

1. Phenyl-PPE: Das Nucleophil greift zuerst und selektiv P_v -Gruppen an. Das nachher unverzweigte Polymere wird durch Endabbau (Angriff am α -P und Austritt von Diphenylphosphat) und unter Kettenspaltung durch nucleophilen Angriff an $P_m(OH)$ -Gruppen weiter zerlegt. Als Endprodukt entsteht Phosphorsäurediphenylester, zuletzt aus Triphenylpyrophosphat. Als Zwischenprodukte erscheinen nur einbasige Phosphorsäuregruppen, zuletzt als stabilstes das symmetrische Diphenylpyrophosphat. Die Verhältnisse sind im Formelschema in Abbild. 2 dargestellt.

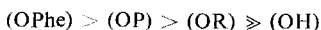


Abbild. 2. Formelschema zum Abbau von Phenyl-PPE

2. Methyl-PPE: Obwohl die größere Komplexheit und die unübersichtlich verlaufende Nebenreaktion der Alkylierung die Auswertung erschweren, liegen folgende Abbaureaktionen vor:

Verzweigungen werden durch Angriff an einer Nachbargruppe unter Austritt von P_v gespalten. Die Reaktion ist jedoch nicht selektiv, Kettenspaltung verläuft nebenher. Das Polymere wird vorwiegend durch Kettenspaltung und nicht wie Phenyl-PPE durch Endabbau zerlegt. Orthophosphate treten erst bei hoher Phenolkonzentration (Probe 4) als Endprodukte auf. Das Nucleophil greift somit an solchen P_m - und $P_m(OH)$ -Gruppen an, daß benachbarte Gruppen in der Reihenfolge $P_v > P_m > P_e$ austreten. Auch hier wurde keine sekundäre Phosphorsäurefunktion gefunden, weshalb auch für die Methylierungsreaktionen nur voll methylierte Gruppen als Donoren in Frage kommen.

Die Ergebnisse lassen sich am besten unter dem Gesichtspunkt der Reaktionslenkung durch die Austrittsgruppe („leaving group“, Todd⁶⁾) zusammenfassen. Ein Nucleophil greift Polyphosphorsäureester immer in der Weise an, daß die beste Austrittsgruppe freigesetzt wird. Die Austrittstendenz ist im Fall der Phosphate proportional der Säurestärke der entstehenden Phosphorsäurefunktion. Es werden nur primäre Säuregruppen gebildet. Damit folgt aus obigen Versuchen die nachstehende Reihenfolge des Ligandeneinflusses auf die Austrittstendenz von Phosphatgruppen:



⁶⁾ A. R. Todd, Proc. nat. Acad. Sci. 45, 1389 (1959).

Reaktivitäten von Ringstrukturen (Phenyl-PPE²⁾) und Ligandenaustauschprobleme (Methyl-PPE³⁾) werden mit dieser Untersuchung nicht erfaßt. Die gefundenen Mechanismen stehen jedoch im Einklang mit anderen Polyphosphatreaktionen, z. B. der Äthanololyse von Polyphosphorsäure⁷⁾ oder dem Abbau von Polyphosphorsäure mit Fluorwasserstoff⁸⁾ und lassen sich mit dem elektronischen Verhalten der PO₄-Tetraeder bei zunehmender Kovalenz der Liganden erklären⁹⁾. Daher sollten die hier in wasserfreier, saurer Phase mit Phenol erhaltenen Ergebnisse auch für andere Nucleophile und saure Lösungen¹⁰⁾ gültig sein.

Herrn Dipl.-Chem. K. Schumann, München, danke ich für die unverzügliche und sorgfältige Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeitsvorgänge wurden unter größtmöglichem Feuchtigkeitsausschluß unter strömendem trockenem Stickstoff vorgenommen.

1. *Phenyl-PPE* wurde, wie in l. c.²⁾ beschrieben, hergestellt.

2. *Reaktion von Phenol mit Phenyl-PPE (Polyphosphorsäure-phenylester)*

Beispiel für Probe 3: 11.93 g (0.0695 Mol P) *Phenyl-PPE*²⁾, $R = 1.3$, wurden in einem 250-ccm-Kolben eingewogen (Trockenkasten) und dann unter strömendem, trockenem Stickstoff auf 80° erwärmt und gerührt. Nun wurden 3.67 g *Phenol* (0.039 Mol) einpipettiert und 4 Stdn. bei 80° gerührt. Danach wurde die Probe in Meßröhrchen abgefüllt und bei 4° bis zur ³¹P-NMR-Messung aufbewahrt (12 Tage).

Die Proben 1, 2 und 4 wurden auf die gleiche Weise hergestellt.

3. *Darstellung von Methyl-PPE (Polyphosphorsäure-methylester):* 41.3 ccm (0.351 Mol) *Trimethylphosphat*, durch mehrfache Destillation über eine Kolonne gereinigt, wurden unter getrocknetem Stickstoff mit 44.52 g P₄O₁₀ (0.157 Mol) ohne Berührung mit der Außenluft mittels eines birnenförmigen Kolbens mit Schliffansatz versetzt und unter getrocknetem Stickstoff bei 100° gerührt, bis nach etwa 15 Stdn. aus der anfänglichen Suspension eine homogene, leicht gelbliche Phase entstanden war. Das Produkt wurde abgekühlt und bei 4° für weitere Untersuchungen aufbewahrt.

Ber. P 32.3% R 1.08

Gef. P 31.9% R 1.1 P(OH) 1.5% vom Gesamt-P.

4. *Reaktion von Phenol mit Methyl-PPE*

Beispiel für Probe 2: Wie unter 2. wurden 16.13 g *Methyl-PPE*, $R = 1.1$, in einem 250-ccm-Kolben vorgelegt, auf 80° erwärmt und magnetisch gerührt. Dazu wurden 4.75 g *Phenol* (0.051 Mol) pipettiert und 4 Stdn. bei 80° gerührt. Anschließend wurde die Probe in Meßröhrchen gefüllt und bei 4° für die ³¹P-NMR-Messung aufbewahrt.

Die Proben 1, 3 und 4 wurden auf die gleiche Weise hergestellt.

5. *³¹P-NMR-Spektroskopie:* Alle Spektren wurden mit einem Varian HA 100-Gerät bei einer Frequenz von 40.1 MHz aufgenommen und alle Proben lösungsmittelfrei vermessen. Die chemischen Verschiebungen wurden gegen 86proz. Phosphorsäure als äußerer Bezugs-substanz angegeben. Die quantitative Auswertung erfolgte durch Ausschneiden und Auswiegen der einzelnen Gipfel der Spektren.

⁷⁾ F. B. Clark und J. W. Lyons, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4401 (1966).

⁸⁾ A. Hood und W. Lange, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4956 (1950).

⁹⁾ J. R. van Wazer und K. A. Holst, J. Amer. chem. Soc. **72**, 639 (1950).

¹⁰⁾ H. Berger, in Vorbereitung.