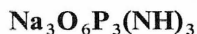


## HYDROLYSE VON NATRIUMTRIMETAPHOSPHIMAT



Lubomír MEZŇÍK, Josef NOVOSAD und Karel DOSTÁL

*Institut für anorganische Chemie,  
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

*Prof. Dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften zum 75. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 1. Juni 1977

Unter Verwendung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und Papierchromatographie wurde die Hydrolyse des Natriumtrimetaphosphimats in sauren und alkalischen Lösungen untersucht. Im sauren Medium wird das Anion  $[\text{P}(\text{NH})\text{O}_2]_3^{3-}$  in der ersten Phase quantitativ über DITMP\* zu ITMP, also unter sukzessiver Substitution der NH-Gruppen durch Sauerstoffatome, hydrolysiert, ohne daß dabei die Anionenringöffnung experimentell erfaßbar wäre. Zum Unterschied von einigen Literaturangaben wurde festgestellt, daß Natriumtrimetaphosphimat bei Raumtemperatur auch nicht in 30%igem NaOH unter Bildung von kettenförmigen Amidodiimidotriphosphat hydrolysiert wird.

Wiewohl sich mit der Untersuchung der Hydrolyse des cyclischen Trimetaphosphimatanions  $[\text{P}(\text{NH})\text{O}_2]_3^{3-}$  eine Reihe von Autoren<sup>1-9</sup> beschäftigte, sind die Ansichten hinsichtlich des Mechanismus dieser Reaktion bisher nicht einheitlich. Zur Untersuchung dieser Hydrolyse wurde vorläufig neben einigen Versuchen experimentellen Charakters hauptsächlich die Papier- und Säulenchromatographie herangezogen.

Wir hatten es uns in dieser Arbeit zur Aufgabe gemacht, mit Hilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR in Kombination mit der Papierchromatographie zur Lösung der Frage des Mechanismus der TMPm-Hydrolyse im sauren Medium beizutragen und einen Versuch zu unternehmen, die Widersprüche in den Literaturangaben<sup>6,10-13</sup> hinsichtlich des TMPm-Verhaltens im alkalischen Medium zu erläutern, und zwar namentlich mit Rücksicht auf die Isolierungsmöglichkeit des ADITP, welches angeblich als Primärprodukt bei der hydrolytischen Öffnung des Trimetaphosphimatcyclus entsteht<sup>6,10,11</sup>.

\* In dieser Arbeit werden folgende terminologischen Kürzungen verwendet: Orthophosphat (Monophosphat) MP, Diphosphat DP, Triphosphat TP, Amidomonophosphat AMP, Amidodiphosphat ADP, Amidotriphosphat ATP, Amidodiimidotriphosphat ADITP, Amidoimidotriphosphat AITP, Cyclo-tri- $\mu$ -imidotriphosphat (Trimetaphosphimat) TMPm, Cyclo-di- $\mu$ -imidotriphosphat (Diimidotrimetaphosphat) DITMP, Cyclo- $\mu$ -imidotriphosphat (Imidotrimetaphosphat) ITMP, Cyclotriphosphat (Trimetaphosphat) TMP.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe des Spektrometers "Varian XL-100" aufgenommen, als Standard zur Ermittlung der chemischen Verschiebung diente eine 85% ige wäßrige Phosphorsäurelösung. Es wurden die Spektren der gesättigten (ca. 0,4M) Natriumtrimetaphosphimatlösungen in 12 mm-Küvetten mit der CW-Methode aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Substanzen sowie auch deren Kopplungskonstanten stimmten mit den Literaturangaben<sup>24</sup> überein. Zur chromatographischen Hydrolysenuntersuchung wurde die absteigende Methode nach Biberacher<sup>14</sup> (Lösungsmittel mit der Zusammensetzung 20 ml Isopropanol, 20 ml Methyläthylketon, 20 ml Dimethylformamid, 39 ml Wasser und 1 ml 25% ige Ammoniak) herangezogen. Die Phosphatflecke am Chromatogramm wurden mittels einer Sansonischen Lösung<sup>15</sup> (85 ml Wasser, 10 ml 1N-HCl, 5 ml 60%iges  $\text{HClO}_4$  und 1 g Ammoniummolybdat) entwickelt. Natriumtrimetaphosphimat und die Substanzen, die als fallweise Produkte seiner Hydrolyse in Betracht kamen und die auch als Testsubstanzen zur Chromatographie und bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messung zur Anwendung gelangten, wurden auf Grund der Literaturangaben<sup>5,16-23</sup> hergestellt. Ihre Reinheit wurde analytisch, spektral und chromatographisch überprüft.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*TMPm-Hydrolyse im sauren Medium*

Wie die Vorversuche zeigten, verläuft die Natriumtrimetaphosphimathydrolyse im Medium verdünnter Chlorwasserstoffsäure (pH 3, in 0,1M-HCl) bei Raumtemperatur sehr langsam. Im Falle der Lösung mit pH = 3 zeigte sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum das Signal von DITMP als erstes spektral und chromatographisch unter diesen Bedingungen erfaßbares Produkt erst nach 165 Tagen, bei der Lösung in 0,1M-HCl nach 30 Tagen. In Lösungen von 10%igem und 20%igem HCl war der Hydrolysenverlauf demgegenüber zu schnell und führte in kurzer Zeit über DITMP und ITMP (die sich infolge ihrer geringen Stabilität in so starksauren Medien nur in kleinen Konzentrationen chromatographisch nachweisen ließen) bis zum Endprodukt, nämlich zum Monophosphat. Auf Grund dieser Erkenntnisse und weiterer Orientierungsversuche zeigte es sich, daß es vom Gesichtspunkt der Erfassungsmöglichkeit, Identifizierung und der eventuellen Isolierung der einzelnen Hydrolysenzwischenprodukte angezeigt ist, die Hydrolyse in fast gesättigter TMPm-Lösung in 1M-HCl bei 60°C, also unter gleichen, wie in den vorangegangenen Arbeiten<sup>2,3,5</sup> verwendeten Temperaturbedingungen, zu überprüfen.

In Abb. 1 ist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der 10 Minuten unter den angeführten Bedingungen hydrolysierten TMPm-Lösung veranschaulicht. An ihm ist das Singlett mit der chemischen Verschiebung bei -1,6 ppm des entsprechenden TMPm, desweiteren das Triplett bei -4,0 ppm und das Dublett bei -7,6 ppm, das dem DITMP entspricht, ersichtlich.

Nach weiteren 20 Minuten Hydrolyse kann in der untersuchten Lösung auch die Gegenwart von ITMP nachgewiesen werden. Erst wenn sich eine bestimmte Menge dieses cyclischen Imidotriphosphates gebildet hat, zeigten sich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-

-Spektren ebenso wie auf den Chromatogrammen der Hydrolysate die ersten Spuren des Orthophosphates (MP) und etwas später auch die des TMP.

Nach fünfstündiger TMPm-Hydrolyse ist, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, in der Lösung bereits keine Ausgangssubstanz mehr vorhanden, es befindet sich in ihr jedoch DITMP (Triplet bei  $-4,0$  und Dublett bei  $-7,6$  ppm), ITMP (Dublett bei  $-9,6$  ppm und Triplet bei  $-19,0$  ppm), TMP (Singlett bei  $-21$  ppm) und das  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Anion (Singlett bei  $-0,3$  ppm). Die Gegenwart dieser Substanzen in der untersuchten Lösung wurde auch mittels Papierchromatographie nachgeprüft; mittels dieser empfindlicheren Methode wurde in der durch fünfstündige TMPm-Hydrolyse gewonnenen Lösung noch die Gegenwart kleiner ITP- und DP-Mengen nachgewiesen. In keinem Fall wurden zwischen den Hydrolyseprodukten ADITP, DITP und AITP, und zwar weder spektral noch chromatographisch, gefunden.

Diese von uns erreichten Ergebnisse weisen eindeutig darauf hin, daß die experimentell üblicherweise faßbaren eventuell auch isolierbaren Produkte der sauren TMPm-Hydrolyse keine Substanzen mit kettenförmigen Anionenaufbau (d.i. DITP u. IDP), wie es Stokes<sup>1</sup> und Ficquelmont<sup>4</sup> vermutet haben, sind.

Damit werden die späteren Angaben<sup>2,3,5</sup> bestätigt, daß es sich bei den zuerst isolierten Hydrolysaten um cyclisches DITMP und ITMP handelt. Von Quimby und Mitarbeitern<sup>2,3</sup> wird vorausgesetzt, daß die TMPm-Hydrolyse stets unter Öffnung des Anionenringes und der primären Bildung von Amidodiimidotriphosphat (ADITP)

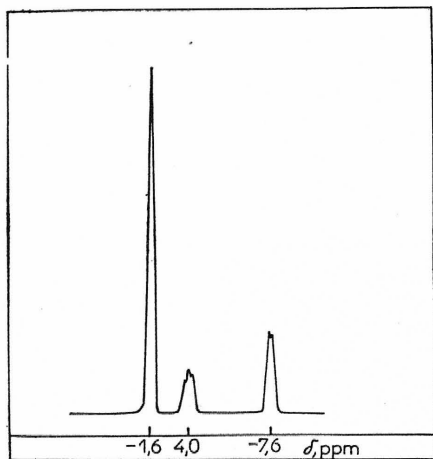


ABB. 1

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der TMPm-Lösung in 1N-HCl nach zehnminütiger Hydrolyse bei 60°C

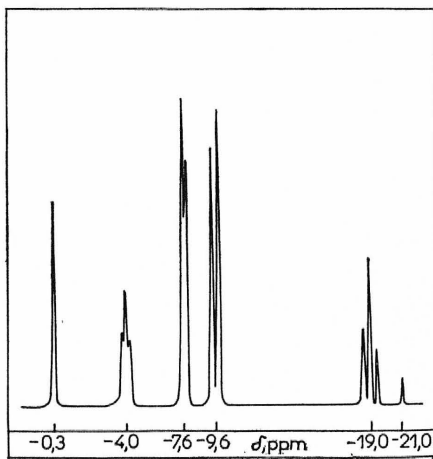
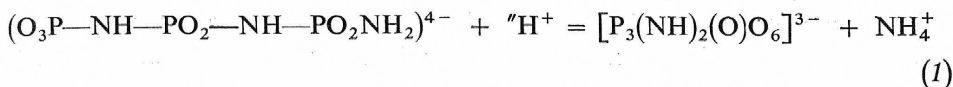


ABB. 2

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der TMPm-Lösung in 1N-HCl nach fünfstündiger Hydrolyse bei 60°C

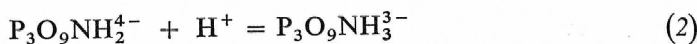
verläuft, das unter  $\text{NH}_4^+$ -Ionenabspaltung zum Anion mit niedrigerer Anzahl von Stickstoffatomen im Grundskelett recycelisiert, wie dies beispielsweise die Gleichung (1)

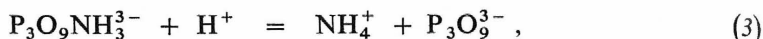


zum Ausdruck bringt. Die recyclichen Reaktionen dieses Typs sind, wie von Quimby und Flautt<sup>7</sup> sowie von Feldmann und Thilo<sup>8</sup> für den ATP-Fall und von Waněk, Novobilský und Thilo<sup>6</sup> für den Fall des vermutlichen ADITP gerade für saure Lösungen charakteristisch.

Zu einer anderen Anschauung hinsichtlich der TMPm-Hydrolyse gelangten Pollard, Nickless und Warrender<sup>5</sup>. Sie folgerten, daß der sukzessive endogene Austausch der NH-Gruppe für ein Sauerstoffatom, das zur Bildung von DITMP, ITMP, ggf. bis zu TMP führt, ohne offensichtliche Öffnung des Zyklus nach vorhergehender Phosphorprotonisierung und Interaktion des freien Elektronenpaars des vom Wassermoleküle stammenden Sauerstoffatoms mit vakanten *d*-Orbitalen des Phosphoratoms erfolgt. Die Berechtigung dieser Voraussetzung belegen sie namentlich mit der Feststellung, daß in den ersten hydrolytischen TMPm-Produkten kein MP in Erscheinung tritt. Seine Bildung und gemeinsam mit ihm auch die TMP- und ITP-Bildung kann in den Hydrolysenprodukten erst nach der ITMP-Bildung nachgewiesen werden. Erst aus ITMP entsteht TMP und ITP, welches sich weiter leicht zu MAP und DP hydrolytisch spaltet; MAP wird verhältnismäßig schnell zu MP hydrolysiert, wobei es sich gleichzeitig in sehr geringem Ausmaß zu DP kondensiert.

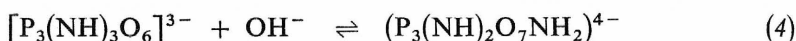
Wie schon angeführt wurde, beweisen die Ergebnisse unserer spektral- und chromatographischen Untersuchung, daß es sich bei den TMPm-Hydrolysenprodukten im sauren Medium um DITMP, ITMP, ITP, DP und MP handelt. Jedoch weder diese Erkenntnisse noch die Feststellung, daß die ersten MP-Anteile hydrolytisch erst aus ITMP entstehen, können zur Formulierung einer eindeutigen Schlußfolgerung über den Hydrolysenmechanismus des TMPm- — eventuell der übrigen Cycloimidophosphate — ausreichen. Es muß daher in Betracht gezogen werden, daß die kettenförmigen Amidophosphate aus den Cycloimidophosphaten im Sinn des Quimby-Mechanismus primär entstehen können, und zwar in Konzentrationen, die niedriger sind als der Empfindlichkeit der verwendeten Identifizierungsmethoden entspricht, ggf., daß ihre Recyclisierung so schnell verläuft, daß sich auch die Hydrolyseprodukte experimentell nicht erfassen lassen. Gegen diese zweiten Möglichkeit sprechen jedoch gewissermaßen die Erkenntnisse von Feldmann und Thilo<sup>8</sup> hinsichtlich der ATP-Cyclisierung. Wie aus den kinetischen Untersuchungen dieser Autoren hervorgeht, handelt es sich um einen zweistufigen Prozeß





wobei die eigentliche Cyclisierungsreaktion (3) verhältnismäßig langsam verläuft (pH 4,5, Halbwertszeit ca. 30 Minuten). In sauereren Lösungen verläuft neben der Cyclisierung des ATP gleichzeitig auch seine Hydrolyse unter Entstehen von TP, DP und MP.

Zwecks quantitativer Charakterisierung der Cyclisierungsgeschwindigkeit des ADITP bemühten wir uns um die Herstellung dieser Substanz mittels alkalischer TMPm-Hydrolyse, die nach Stokes<sup>1</sup> Waněk und Mitarbeitern<sup>6</sup> im Sinn der Gleichung (4)



verläuft. Wie von den Autoren<sup>6</sup> angeführt wird, ist ADITP nur im stark alkalischen Medium beständig; in Lösungen mit einer Konzentration, die niedriger ist als 0,25M-NaOH, erfolgt seine Recyclisierung zu TMPm. Durch Lösen von  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{.}(\text{NH})_3\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 10–20%iger wäßriger NaOH-Lösung und Fällen des Reaktionsproduktes mit Alkohol kann angeblich kristallinisches ADITP in Form des Hydrats  $\text{Na}_4[\text{P}_3(\text{NH})_2\text{O}_7\text{NH}_2] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen werden<sup>6</sup>. Sein Röntgenogramm ist mit dem des Präparats, das auf analoge Weise von Herzog und Nielsen<sup>9</sup> hergestellt wurde, identisch. Von Pustinger, Cave und Nielsen<sup>12</sup> wird jedoch angeführt, daß der Charakter der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren dieser Substanz auf lediglich einen Typ der Substitution an Phosphoratomen hinweist, ein Umstand, der Nielsen<sup>13</sup> zur Schlußfolgerung bewegte, daß es sich nicht um ADITP, sondern um eine Additionsverbindung des TMPm mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_3[\text{P}_3(\text{NH})_3\text{O}_6] \cdot \text{NaOH} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  handelt. Zwecks Erläuterung dieser Widersprüche befaßten wir uns allgemeiner mit der Überprüfung des TMPm-Verhaltens im alkalischen Medium.

#### *TMPm-Verhalten im alkalischen Medium*

Auf Grund unserer vorläufigen Feststellung, daß TMPm in der Lösung mit pH = 11, in 0,1N-NaOH und 1N-NaOH bei Raumtemperatur selbst nach 6 Monaten keine Anzeichen einer Hydrolyse zeigt, wurde von uns das TMPm-Verhalten in 10 und 20%iger wäßriger NaOH-Lösung untersucht. Wie sich zeigte, erscheint in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren dieser stark alkalischen Lösungen sofort nach dem Lösen des TMPm nur ein einziges Resonanzsignal, dessen chemische Verschiebung bei 1,8 ppm, bzw. 3,5 ppm sich von der chemischen Verschiebung des TMPm in neutraler wäßriger Lösung (–1,6 ppm) unterscheidet. Charakter des Spektrums der alkalischen TMPm-Lösungen ändert sich jedoch selbst nach sechsmonatlichem Aufbewahren bei Raumtemperatur nicht, ein Umstand, der darauf hindeutet, daß sich in ihnen dauernd eine Verbindung mit nur einem Substitutionstyp auf dem Phosphoratom befindet und daß es sich offensichtlich um den ursprünglichen Trimetaphosphimat-

cyclus handelt. Durch Alkoholzugabe scheidet sich aus den untersuchten stark alkalischen Lösungen eine kristalline Substanz aus, die eine veränderliche NaOH-Menge enthält und, wie schon früher festgestellt wurde<sup>12,13</sup>, gleichfalls ein einziges Resonanzsignal in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren gibt. In alkalischen wäßrigen TMPm-Lösungen erfolgt also bei Raumtemperatur keine Eröffnung des Trimetaphosphimatrings und keine ADITP-Bildung; aus diesen Lösungen kann, wie von Waněk, Novobilský und Thilo<sup>6</sup> angeführt wurde, diese Verbindung in Form des Hydrats  $\text{Na}_4\text{P}_3\text{O}_7(\text{NH})_2\text{NH}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  nicht gewonnen werden. In Übereinstimmung mit diesen Angaben zeigten sich auf den frischen gerade so wie auf den alten Chromatogrammen der stark alkalischen TMPm-Lösungen nach dem Entwickeln stets zwei Flecke, von denen der eine auf Grund seiner Lage dem TMPm, der zweite mit dem niedrigeren  $R_F$ -Wert, der nach Meinung der Autoren<sup>6</sup> dem zum ADITP gehörenden Fleck entspricht. Wie sich jedoch zeigte, entspricht der erste Fleck, der nach der Chromatogrammenwicklung nicht deutlich blau ist, den  $\text{Na}^+$ -Ionen, die sich in der Lösung in großer Konzentration befinden und bewirken, daß sich der eigentliche Fleck des Trimetaphosphimatanions zu dem niedrigeren  $R_F$ -Wert hin verschiebt. Auch die krystallinische, aus den alkalischen TMPm-Lösungen mit Alkohol gefällte und durch ein charakteristisches Röntgenogramm gekennzeichnete Substanz gibt nach dem Lösen am Chromatogramm zwei Flecke. Es handelt sich offensichtlich um eine Additionsverbindung vom Typ  $[\text{Na}_3\text{P}_3(\text{NH})_3\text{O}_6] \cdot x \text{NaOH} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ . Erst nach Entfernung des überschüssigen NaOH durch mehrmaliges Waschen mit wasserfreiem Alkohol kann reines NatriumTMPm zurückgewonnen werden.

Die Untersuchung der Lage des einzigen Signals in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der alkalischen TMPm-Lösungen in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration zeigte, daß sich das Signal durch sukzessives Erhöhen dieser Konzentration systematisch von seinem ursprünglichen Wert von  $-1,6$  ppm in neutraler wäßriger Lösung zum Wert von  $4,7$  ppm bei der TMPm-Lösung in 30%igem NaOH erhöht. Diese Tatsache kann offensichtlich mit der fortschreitenden Neutralisierung der NH-Gruppen im cyclischen Skelett des  $[\text{P}_3(\text{NH})_3\text{O}_6]^{3-}$  Trimetaphosphimatanions erklärt werden. Mit der Lösung dieser Frage beschäftigen wir und in unserer weiteren Arbeit.

*Abschließend sprechen wir Dr. P. Trška, Technische Hochschule für Chemie, Prag, für die Aufnahme der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren unseren Dank aus.*

#### LITERATUR

1. Stokes H. N.: Amer. Chem. J. 18, 629 (1896).
2. Narath A., Lohman F. H., Quimby O. T.: J. Amer. Soc. 78, 4493 (1956).
3. Quimby O. T., Narath a., Lohman F. H.: J. Amer. Chem. Soc. 82, 1099 (1960).
4. de Ficquelmont A. M.: Ann. Chim. (Paris) 12, 169 (1939).
5. Pollard F. H., Nickless G., Warrender R. W.: J. Chromatogr. 9, 493 (1962).
6. Waněk W., Novobilský V., Thilo E.: Z. Chem. 7, 109 (1967).
7. Quimby O. T., Flautt T. J.: Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 220 (1958).

8. Feldmann W., Thilo E.: Z. Anorg. Allg. Chem. 327, 159 (1964); 328, 113 (1964).
9. Herzog A. H., Nielsen M. L.: Anal. Chem. 30, 1492 (1958).
10. Waněk W., Thilo E.: Z. Chem. 7, 108 (1967).
11. Waněk W., Thilo E.: diese Zeitschrift 35, 2712 (1970).
12. Pustinger J. W., Cave W. T., Nielsen M. L.: Spectrochim. Acta 1959, 909.
13. Nielsen M. L.: Unpublizierte Ergebnisse.
14. Biberacher G.: Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 86 (1956).
15. Sansoni B.: Angew. Chem. 65, 423 (1953).
16. deFicquelmont A. M.: Ann. Chim. (Paris) 30, 1490 (1939).
17. Quimby O. T., Lohman F. H.: Document Nr. 6013 with ADI Auxiliary Publications Project Photoduplikation Service, Library of Congress, Washington 25, D.C.
18. Klement R., Biberacher G.: Z. Anorg. Allg. Chem. 283, 246 (1956).
19. Klement R., Biberacher G.: Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 74 (1956).
20. Klement R., Koch O.: Chem. Ber. 87, 333 (1954).
21. Thilo E.: *Condensed Phosphates and Arsenates*; Advan. Inorg. Chem., Vol. 4, S. 1, Academic Press, 1962.
22. Thilo E., Seemann H.: Z. Anorg. Allg. Chem. 267, 65 (1952).
23. Pollard F. H., Nickless G., Bigwood A. M.: J. Chromatogr. 16, 207 (1964).
24. Crutchfield M. M., Dungen C. H., Letcher J. H., Mark V., van Wazer J. R.: <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance; *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 5. Interscience, 1967.

Übersetzt von K. Grundfest.