

## ZUR HYDROLYSE VON TRIMETAPHOSPHIMAT IN ALKALISCHEN LÖSUNGEN

Werner TÖPELMANN<sup>a</sup>, Berthold THOMAS<sup>a</sup>, Hans-Albert LEHMANN<sup>a</sup>,  
Lubomír MEZNÍK<sup>b</sup>, Josef NOVOSAD<sup>b</sup> und Karel DOSTÁL<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, 8027 Dresden, DDR und*

<sup>b</sup> *Institut für anorganische Chemie, Purkyně-Universität, 611 37 Brno, ČSSR*

Eingegangen am 23. Mai 1980

Der Verlauf der Hydrolyse von K- bzw. Na-Salzen des Trimetaphosphimats in alkalischen Lösungen wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Unterschied zu Angaben in der Literatur konnte während des bis zum Monophosphat führenden Abbaus das Auftreten einer Reihe verschiedener Zwischenprodukte nachgewiesen werden, von denen keines eine cyclische Struktur besitzt.

Über die Hydrolyse von Trimetaphosphimat (*I*), \*  $(\text{PO}_2(\text{NH}))_3^{3-}$ , wurde von uns kürzlich berichtet<sup>1-3</sup>. Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung der sauren Hydrolyselösungen bestätigte dabei frühere Angaben aus der Literatur, nach denen als erste Reaktionsprodukte nur die cyclischen Verbindungen Diimidotrimetaphosphat und Imidotrimetaphosphat, jedoch keine Catenaphosphate gebildet werden<sup>1</sup>. Ebenso konnten wir sicherstellen<sup>2</sup>, daß im alkalischen Medium die von Waněk und Mitarbeitern<sup>4</sup> postulierte Ringöffnung von *I* zum Monoamidodiimidotriphosphat (*II*) nach



unter den von ihnen angegebenen Bedingungen noch nicht erfolgt<sup>2</sup> und die von Waněk isolierte Substanz in Übereinstimmung mit Arbeiten von Nielsen und Mitarbeitern<sup>5,6</sup> als Addukt  $\text{Na}_3(\text{PO}_2(\text{NH}))_3 \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  angesehen werden muß. Weitere Untersuchungen zur Hydrolyse von *I* in alkalischen Lösungen zeigten<sup>3</sup>, daß bei geeigneter Reaktionsführung doch verschiedene Zwischenprodukte beim hydrolytischen Abbau von *I* zum Monophosphat (*III*) nachzuweisen sind. Unter diesen Reaktionsprodukten tritt auch *II* (ref.<sup>3</sup>) auf. Die völlige Klärung des Hydrolyseverlaufes unter den angegebenen Bedingungen ist Gegenstand dieser Arbeit.

\* Die für die einzelnen Verbindungen verwendeten Zahlensymbole sind in der Bildunterschrift zu Abb. 4 noch einmal zusammengestellt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Hydrolyse wurden ca. 10%ige Lösungen von  $K_3(PO_2(NH))_3$  bzw.  $Na_3(PO_2(NH))_3 \cdot 4 H_2O$  in 2,5 molarer KOH bzw. NaOH in Teflon-Gefäßen auf 363–368 K erhitzt. Bei Änderung der Laugekonzentration (bis ca. 5 molar) oder der Reaktionstemperatur (330–350 K) traten, abgesehen von der Reaktionszeit und der Konzentration der einzelnen Verbindungen in den Hydrolyselösungen, keine Änderungen im prinzipiellen Reaktionsablauf auf.

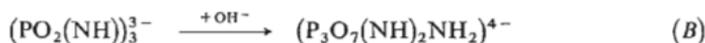
Die Darstellung von  $^{15}N$ -markiertem Kaliumtrimetaphosphimat geschah auf dem üblichen Wege über  $(^{15}N)PCl_2)_3$ , das aus  $^{15}NH_4Cl$  (von Berlin-Chemie mit einem  $^{15}N$ -Gehalt von 97,7%) und  $PCl_3$  erhalten und in Kaliumacetatlösung hydrolysiert wurde.

Die Aufnahme der  $^{31}P$ -NMR-Spektren erfolgte an einem FT-Spektrometer Bruker WH 90 DS bei 36,44 MHz. Als externer Standard diente 85%ige  $H_3PO_4$ . Der Punktabstand in den Spektren betrug 0,37 Hz. Alle Aufnahmen sind breitbandig  $^1H$ -entkoppelt. Die Spektren wurden in 2,5 molarer KOH bzw. NaOH bei 300 K aufgenommen. In einigen Fällen war es notwendig, vor Aufnahme der Spektren die Laugekonzentration weiter zu erhöhen, um eine Trennung der einzelnen Signale zu erreichen, da die NMR-Parameter der untersuchten Verbindungen in unterschiedlichem Maße pH-abhängig sind.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bereits nach ca. 3-stündigem Erhitzen lassen sich in den Spektren der Hydrolyselösungen neben dem Singulett von *I* noch weitere  $^{31}P$ -NMR-Signale erkennen. In Abb. 1 ist das Spektrum einer Lösung von *I* nach 200-stündigem Erhitzen dargestellt. Wie bereits gezeigt<sup>3</sup>, müssen das doppelte Dublett bei ca. 0 ppm sowie die beiden Dubletts bei ca. 1 und 7 ppm der Verbindung *II* zugeordnet werden. Die beiden Signalgruppen bei ca. 2–2,5 ppm entsprechen in ihrer Lage und ihrer Struktur – es sind insgesamt 5 Linien eines  $AB_2$ -Spektrums zu beobachten – völlig den Signalen, die bei gleichen Aufnahmebedingungen vom Diimidotriphosphat (*IV*) erhalten werden<sup>3</sup>.

Beide Substanzen, *II* und *IV*, treten in den Hydrolyselösungen immer gleichzeitig nebeneinander in vergleichbaren Konzentrationen auf. Da auch im weiteren Verlauf der Hydrolyse trotz sinkenden Gehaltes der Hydrolyselösungen an unzersetztem Trimetaphosphimat *II* in relativ hoher Konzentration neben *IV* nachzuweisen ist, muß angenommen werden, daß *II* und *IV* nach verschiedenen Mechanismen unabhängig voneinander gebildet werden, etwa nach



und somit eine Desamidierung von *II* zu *IV* offenbar nicht bzw. nicht allein die Bildung von *IV* erklären kann.

Wie die in Abb. 2 gezeigte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Aufnahme einer alkalischen Hydrolyselösung von *I* nach 600-stündigem Erhitzen auf 363–368 K zeigt, entstehen während des zum Monophosphat führenden Abbaus noch weitere Phosphorverbindungen in relativ hoher Konzentration. Neben dem Singulett von *III* (zwischen 5 und 6 ppm) sind etwa gleichzeitig das Signal des Monoamidophosphats (*V*) bei 9 ppm und das des Imidodiphosphats (*VI*) bei 3 ppm sowie das Singulett des Diamidoimidodiphosphats (*VII*) bei 6 ppm und die beiden Dubletts vom Monoamidoimidodiphosphat (*VIII*) bei ca. 8 ppm bzw. ca. 1 ppm ( $^2J_{\text{pp}} = 3,6 \text{ Hz}$ ) zu beobachten. Nach längeren Reaktionszeiten wird dann auch Diamidophosphat (*IX*) gebildet (14 ppm).

Im folgenden soll das Vorgehen bei der Zuordnung der NMR-Signale erläutert werden. Das ist notwendig, weil die Verbindungen aus den Hydrolysaten bisher noch nicht isoliert werden konnten. Über die Zuordnung der Signale von *II* und *IV* wurde bereits geschrieben<sup>3</sup>. Einige andere Signale konnten durch Zugabe der entsprechenden Vergleichssubstanz identifiziert werden, so *IX*, *V*, *III*, *VI* und natürlich auch *I*.

Für die Linien von *VII* und *VIII* wurde die Zuordnung auf folgende Weise gestützt: Es ist bekannt, daß beide Verbindungen bei der sauren Hydrolyse des Tetraamidoimidodiphosphats gebildet werden. Wird Tetraamidoimidodiphosphat,  $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{NH}_2)_2$ , in Zitratpuffer bei pH 3,0 und Raumtemperatur 1–3 Stunden hydrolysiert, so lassen sich – bei gleichen Aufnahmebedingungen – in

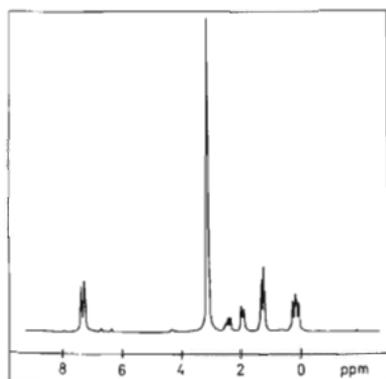


Abb. 1

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Trimetaphosphimat-Lösung in 2,5 molarer KOH nach 200-stündiger Hydrolyse bei 363–8 K

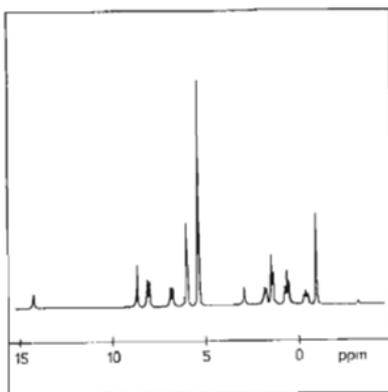


Abb. 2

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Trimetaphosphimat-Lösung in 2,5 molarer KOH nach 600-stündiger Hydrolyse bei 363–8 K

den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Hydrolyselösungen wie in denen von *I*, nacheinander auftretend, das Singulett von *VII* bei 6 ppm und die beiden Dubletts von *VIII* bei 8 ppm bzw. 1 ppm nachweisen. In den Hydrolyselösungen von *I* wird das Dublett von *VIII* bei 1 ppm vom entsprechenden Dublett von *II* überlagert (Abb. 2).

Eine weitere Zuordnungshilfe liefert das Spektrum von alkalischen Hydrolysaten von *IV*. Erwartungsgemäß fehlen in diesem Spektrum neben dem Signal von *I* auch die Linien der anderen Verbindungen, die mehr als zwei Stickstoffatome im Molekül enthalten, also die von *II* und *VII*.

Schließlich haben wir noch eine weitere Möglichkeit zur Zuordnung genutzt: die Markierung mit Stickstoff-15. Hydrolysiert man vollständig  $^{15}\text{N}$ -markiertes Trimetaphosphimat in der üblichen Weise, dann erhält man von diesen Lösungen  $^{31}\text{P}$ -Spektren, die als zusätzliche Information die Kopplungen des Phosphors mit benachbarten  $^{15}\text{N}$ -Kernen enthalten. Der in Abb. 3 dargestellte Ausschnitt eines solchen Spektrums, das nach 400-stündiger Hydrolyse aufgenommen wurde, zeigt im Vergleich mit dem Spektrum des unmarkierten Hydrolysats die erwarteten zusätzlichen Aufspaltungen. *III* tritt unverändert als Singulett auf, *V* und *VI* erscheinen hingegen als Dubletts. Die Linien der bei tiefem Feld gelegenen Dubletts von *II* und *VIII* sind jeweils in doppelte Dubletts aufgespalten entsprechend den Kopplungen mit unterschiedlichen  $^{15}\text{N}$ -Kernen. Die Struktur des Spektrums von *VII* ist infolge Überlagerung nicht gut zu erkennen, es zeigt eine tripletartige Grundstruktur.

Der Verlauf der Hydrolyse des Trimetaphosphimats in alkalischen Lösungen kann durch das Schema in Abb. 4 wiedergegeben werden. Man kann auf Grund der vorliegenden Untersuchungen allerdings noch nicht entscheiden, ob einige der angeführten möglichen Reaktionen für den Hydrolyseverlauf ohne Bedeutung sind.

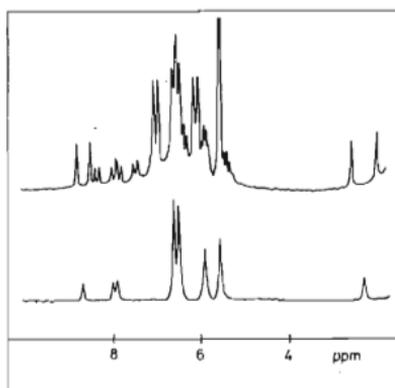


Abb. 3

Ausschnitt aus dem  $^{31}\text{P}$ -Spektrum der Trimetaphosphimat-Lösung in 2,5 molarer KOH nach 400-stündiger Hydrolyse bei 363–8 K

Oben: Spektrum der  $^{15}\text{N}$ -markierten Verbindungen, unten: Spektrum der unmarkierten Verbindungen.

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, sind in den Hydrolysaten ohne Ausnahme alle Verbindungen enthalten, die durch hydrolytische Spaltung der P-N-Bindungen entstehen können. Über in geringem Ausmaß gegen Ende der Hydrolyse entstehende Verbindungen, deren Bildung nur durch Kondensationsreaktionen von während der Hydrolyse entstandenen Zwischenprodukten erklärbar ist, wird in einer nach-

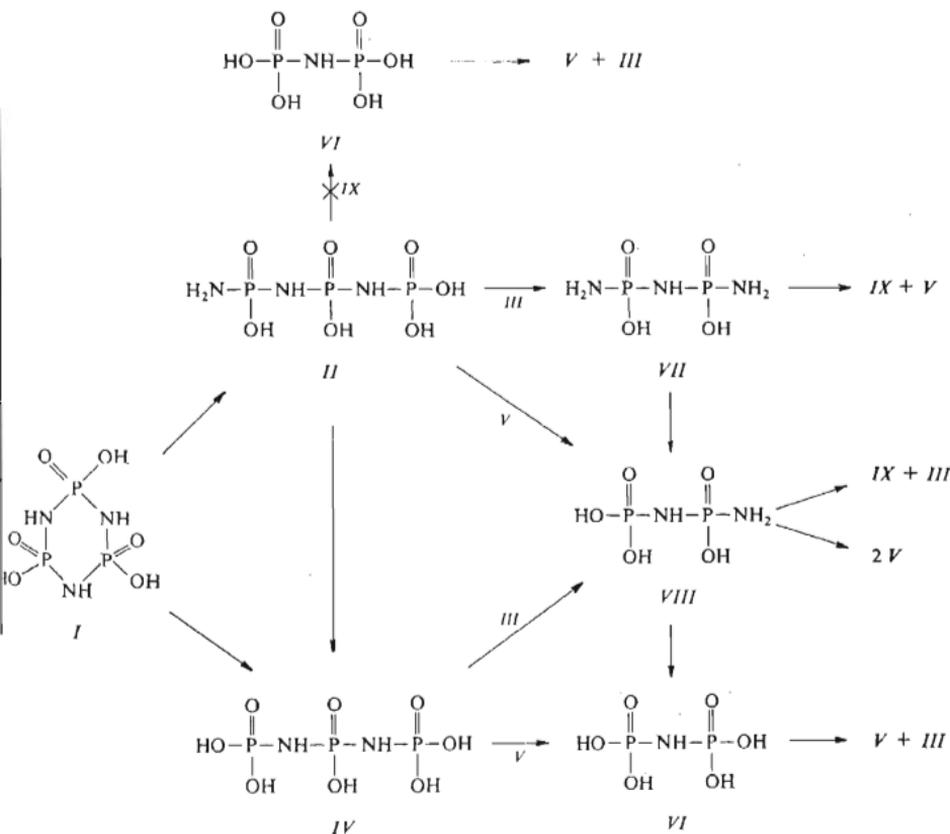


ABB. 4

Schema der Hydrolysereaktionen des Trimetaphosphimats und seiner Folgeprodukte in alkalischer Lösung

*I* Trimetaphosphimat, *II* Monoamidodiimidotriphosphat, *III* Monophosphat, *IV* Diimidotriphosphat, *V* Monoamidophosphat, *VI* Imidodiphosphat, *VII* Diamidoimidodiphosphat, *VIII* Monoamidoimidodiphosphat, *IX* Diamidodiphosphat.

folgenden Arbeit berichtet. Die Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der angeführten Verbindungen von der Alkalität der Lösungen ist ebenfalls Gegenstand weiterer Untersuchungen.

#### LITERATUR

1. Mezník L., Novosad J., Dostál K.: diese Zeitschrift 43, 2846 (1978).
2. Mezník L., Töpelmann W.: Z. Chem. 18, 232 (1978).
3. Töpelmann W., Thomas B., Mezník L.: Z. Chem. 19, 445 (1979).
4. Waněk W., Novobilsky V., Thilo E.: Z. Chem. 7, 109 (1967).
5. Pustinger J. W., Cave W. T., Nielsen M. L.: Spectrochim. Acta 1959, 909.
6. Nielsen M. L.: Unveröffentlichte Ergebnisse.