

## Neuere Untersuchungen zur Struktur von Polyphosphorsäurephenylester\*

Von

Hans Berger\*\*

Aus dem Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. August 1969)

Polyphosphorsäure-phenylester (Phenylpolyphosphat, Phenyl-*PPE*), hergestellt aus Phosphorpentoxid ( $P_4O_{10}$ ) und Triphenylorthophosphat, wurde mittels  $^{31}P$ -kernmagnetischer Resonanzspektroskopie untersucht. Die Substanz stellt im Gegensatz zu den Äthyl- und Methylpolyphosphaten, die aus  $P_4O_{10}$  und den entsprechenden Triestern entstehen, ein stabiles, definiertes Polymeres dar.

### *Recent Investigation of the Structure of Phenyl Polyphosphate*

The molecular structure of polyphosphate-phenylester, prepared by reacting phosphorus pentoxide with triphenylorthophosphate, was investigated, using  $^{31}P$ -NMR analysis. In contrast to the methyl and ethyl polyphosphates, which are equilibrium systems according to the theory of *van Wazer*, the phenyl ester forms a defined and stable polymer.

### I. Einführung

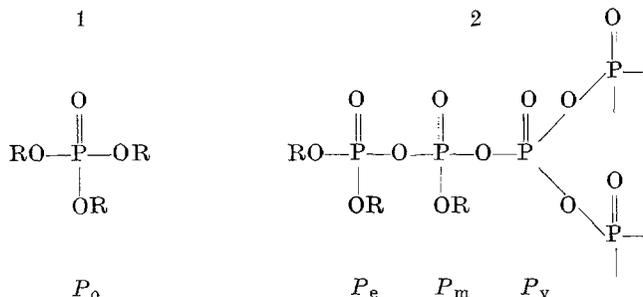
Organische Polyphosphate lassen sich aus  $P_4O_{10}$  und Orthophosphorsäureestern herstellen. Es sind homogene, zähflüssige Verbindungsgemische, in denen die Phosphatgruppen in vier verschiedenen Strukturelementen (Phosphat-Strukturen) vorliegen, nämlich als  $P_o$  = Orthophosphat, dem nicht umgesetzten Ausgangsprodukt<sup>1</sup>,  $P_e$  = endständige Phosphatgruppen,  $P_m$  = mittelständige Phosphatgruppen ohne Ver-

\* Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. h. c. *Gerhard Schramm*, in unvergeßlicher Erinnerung gewidmet.

\*\* Gegenwärtige Adresse: College of Medicine, Department of Biochemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA.

<sup>1</sup> *E. Schwarzmann* und *J. R. van Wazer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 365 (1961).

zweigungen,  $P_v$  = mittelständige Phosphatgruppen mit Verzweigung<sup>2</sup>. Diese vier Phosphat-Strukturen zeigen verschiedene Signale im <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektrum (Abb. 2).



Einheitliche stöchiometrische Reaktionsgleichungen für die Bildungsreaktion lassen sich nicht ableiten, ebenso wenig definierte chemische Strukturformeln für die Reaktionsprodukte. Die Bruttozusammensetzung eines solchen Polyphosphat-präparates wird am besten durch den Parameter  $R = \frac{\text{OR}}{P} \left[ \frac{(\text{Ligand})}{P} \right]$  angegeben, der sich aus den umgesetzten Molmengen Phosphorpentoxid und Neutralester errechnet. Alle  $R$ -Werte liegen definitionsgemäß zwischen 0 (reines  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und 3 (reiner neutraler Orthophosphorsäureester).

Van Wazer und Mitarb. haben gezeigt, daß Äthyl<sup>1</sup>- und Methyl<sup>2</sup>-polyphosphat keine stabilen, stöchiometrischen Strukturen darstellen, sondern daß die einzelnen Phosphatstrukturen ihre Liganden sehr leicht untereinander austauschen und in erster Näherung als ein im thermodynamischen Ligandenaustauschgleichgewicht stehendes System beschrieben werden können (Reorganisationstheorie)<sup>3, 4, 5</sup>:



Die Randbedingungen lauten:

$$P_o + P_e + P_m + P_v = 1$$

$$\frac{3 P_o + 2 P_e + P_m}{P_o + P_e + P_m + P_v} = \frac{\sum (\text{OR})_i}{\sum P_i} = R$$

Die beiden Gleichgewichtskonstanten lassen sich durch <sup>31</sup>P-kernmagnetische Resonanzspektroskopie (KMR) der Polyphosphate bestimmen,  $R$  ist aus der

<sup>2</sup> J. R. van Wazer und S. Norval, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4415 (1966).

<sup>3</sup> J. R. Parks und J. R. van Wazer, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4830 (1957).

<sup>4</sup> J. R. van Wazer, Phosphorus and its compounds I, Interscience Publishers, New York, 1964, S. 722.

<sup>5</sup> J. R. van Wazer und K. Moedritzer, Angew. Chem. **78**, 401 (1966).

Stöchiometrie der Einwaage bekannt. Verunreinigungen mit sauren Gruppen (P—OH-Gruppen) sind wegen der extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des  $P_4O_{10}$  immer in geringer Menge (2—10% des Gesamt-P) vorhanden, werden aber vernachlässigt.

Mit diesem Modell werden keine definierten Verbindungen erfaßt, sondern die Anteile der 4 Phosphatstrukturen als Funktionen der stöchiometrischen Gesamtzusammensetzung  $R$  mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten quantitativ beschrieben. Die von *van Wazer* gefundenen Konstanten weichen teilweise um den Faktor 10 von dem statistisch geforderten Wert  $ab^{1, 2}$ .

## II. Struktur von Polyphosphorsäure-phenylester

Bei Polyphosphorsäure-phenylester<sup>6</sup>, dessen Darstellung bereits sehr hohe Temperaturen erfordert (300° C), hatte sich gezeigt, daß kein leichter Ligandenaustausch besteht und die Beschreibung des Systems mit der Austauschtheorie Schwierigkeiten bereitet. In der vorliegenden Arbeit wurden die in Tab. 1 angeführten Phenyl-*PPE*-Präparate mit  $R$ -Werten von  $R \geq 1,25$  hergestellt und einer sorgfältigen <sup>31</sup>P-*KMR*-Analyse unterzogen.

Tabelle 1. Anteile der Phosphatstrukturen und die daraus errechneten Werte  $K_1$ ,  $K_2$  und  $R_P$  für verschiedene Phenyl-*PPE*-Präparate

$R$	$P_v$ , %	$P_m$ , %	$P_e$ , %	$P_o$ , %	$K_1$	$K_2$	$R_P$
1,26	19,2	41,4	25,8	14,0	0,290	0,59	1,05
1,28	17,6	42,5	24,5	16,0	0,236	1,13	1,07
1,31	17,5	43,5	25,9	19,3	0,226	0,87	1,07
1,40	17,3	40,2	25,1	16,9	0,269	1,08	1,08
1,46	16,2	37,2	24,2	21,5	0,284	1,37	1,06
1,48	16,7	38,1	23,9	22,0	0,275	1,47	1,00
1,52	17,0	37,0	23,2	22,8	0,289	1,57	1,08
1,64	14,2	36,1	23,1	26,8	0,252	1,82	1,15
1,66	14,9	32,5	18,9	33,7	0,266	3,07	1,03
1,74	14,5	32,3	16,9	35,6	0,233	5,22	1,02
1,78	14,1	31,5	20,6	33,7	0,293	2,51	1,11
1,91	10,0	27,6	18,0	44,9	0,237	3,82	1,19
1,95	13,1	26,4	15,1	45,9	0,284	5,31	0,95
2,01	10,2	26,2	17,2	46,5	0,256	4,13	1,20
2,14	10,8	23,1	15,2	52,1	0,292	5,21	1,15
2,29	6,2	19,7	12,6	61,5	(0,201)	7,65	1,16
2,50	2,8	12,8	8,3	76,3	(0,142)	14,15	(1,29)
2,73	—	7,4	5,6	86,2		20,4	(1,33)

Die Anteile der einzelnen Phosphatstrukturen, die daraus errechneten Werte  $K_1$  und  $K_2$  und der weiter unten eingeführte  $R_P$ -Wert sind in Tab. 1 wiedergegeben. Abb. 1 zeigt die Verteilung der einzelnen Phosphatstrukturen als Funktion der Bruttozusammensetzung  $R$  in %.

<sup>6</sup> G. Schramm und H. Berger, Z. Naturforsch. **22b**, 587 (1967).

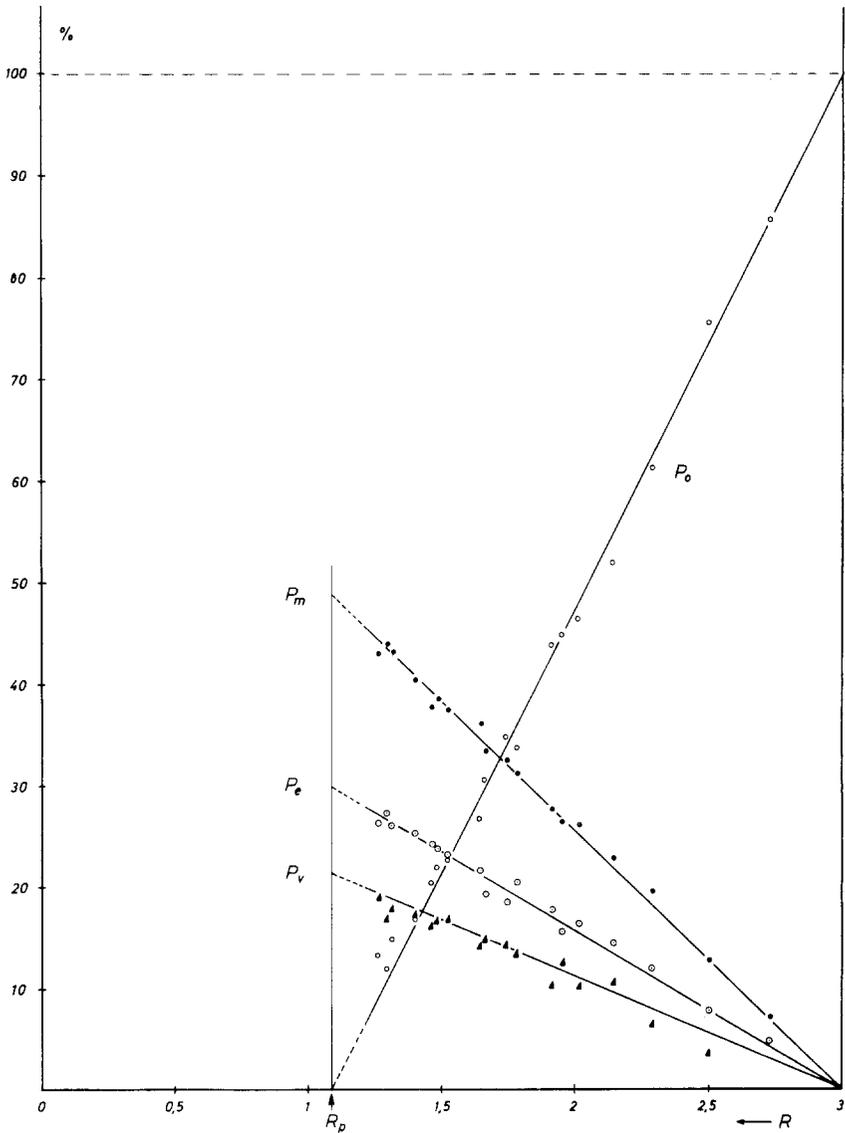


Abb. 1. Anteile der Phosphatstrukturen in Phenyl-PPE als Funktion der Bruttozusammensetzung  $R$

Für  $R < 1,2$  waren keine homogenen, spektroskopierbaren Präparate zu erhalten. Alle Meßpunkte lassen sich linearisieren, und der  $P_o$ -Anteil (Triphenylorthophosphat) wird bei  $R = 1,1$  zu 0 extrapoliert. Eine solche Verteilung der Phosphatstrukturen entspricht nicht einem im

Austauschgewicht stehenden System, in welchem definitionsgemäß die mittelständigen Phosphatgruppen bei  $R = 1$ , die endständigen Phosphatgruppen bei  $R = 2$  Maxima durchlaufen müßten und bei  $R \rightarrow 3$  ( $P_m < P_e$ ) werden muß<sup>4</sup>. Entsprechend ist zwar  $K_1$  konstant,  $K_2$  weist jedoch einen exponentiellen Gang zu höheren Werten auf. Die gefundene Verteilung im Phenyl-*PPE* zeigt, daß es sich vielmehr in dem gesamten vermessenen (und einer Messung zugänglichen) Bereich um stabile Polyphosphatstrukturen handelt, die mit überschüssigen Mengen Neutral-ester keinen Ligandenaustausch mehr eingehen, sondern nur noch verdünnt werden.

Folgende weitere Versuche stützen dieses Ergebnis:

1. Aus  $P_4O_{10}$  und Diphenyläther konnte auch beim Kochen unter Rückfluß dieses Äthers ( $259^\circ C$ ) kein Polyphosphat erhalten werden, während Diäthyläther mit  $P_4O_{10}$  ein Äthylpolyphosphat bildet (*Langheld-Ester*<sup>7, 2)</sup>, das mit einer von der Austauschtheorie geforderten Zusammensetzung im Einklang steht<sup>8</sup>.

2. Tetraphenylpyrophosphat (*TPP*) geht, wie die *KMR*-Spektren zeigen, auch bei hohen Temperaturen keinen Ligandenaustausch unter Disproportionierung in Orthophosphat und Polyphosphate ein, was bei Tetraäthylpyrophosphat schon nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur der Fall ist<sup>1</sup>.

3. Bei einem Ligandenaustauschgleichgewicht sollte die Verminderung einer bestimmten Phosphatstruktur eine Verschiebung der Verteilung aller Phosphatstrukturen nach sich ziehen.

Abb. 2 zeigt das Spektrum von Phenyl-*PPE*,  $R = 1,74$  (a) und das Spektrum desselben Präparats, nachdem 4 Stunden bei  $200^\circ C$  unter Vakuum Triphenylphosphat ( $\Delta = 18$  ppm) abdestilliert worden war (b).

Man sieht, daß sich der  $P_o$ -Gipfel beträchtlich verringert hat, was einem neuen Wert  $R' = 1,29$  entspricht. Das Verhältnis der 3 polymeren Banden untereinander ist jedoch das gleiche geblieben, so daß  $P_o$  nicht als Partner eines Austauschsystems, sondern als Mischkomponente mit einem stabilen Polyphosphat vorhanden ist. Wird der  $P_o$ -Anteil aller in Tab. 1 angeführten Proben von den Gemischen abgezogen, so lassen sich die daraus errechneten Anteile der 3 Phosphatstrukturen  $P_e$ ,  $P_m$ ,  $P_v$  mitteln und ergeben folgende Charakteristik der Strukturzusammensetzung des Polyphosphorsäurephenylesters:

<i>P</i> -Sorte	Anteil in %, Mittelwert
$P_e$	$30,0 \pm 2,2$
$P_m$	$48,5 \pm 2,5$
$P_v$	$21,5 \pm 3,0$

<sup>7</sup> K. Langheld, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1857 (1910).

<sup>8</sup> H. Berger, Dissertation Univ. Tübingen, 1968.

Der auf die gleiche Weise gemittelte  $R$ -Wert aller Proben ergibt  $R_p = 1,09 \pm 0,08$ . Dieselben Werte können aus der graphischen Extrapolation des  $P_0$ -Anteils auf 0 erhalten werden. Phenyl-*PPE* liegt somit wenig über der Metaphosphatzusammensetzung ( $R = 1$ ). Dem Wert  $R_p = 1,09$  entspricht ein Brutto-Molgewicht von 1030.

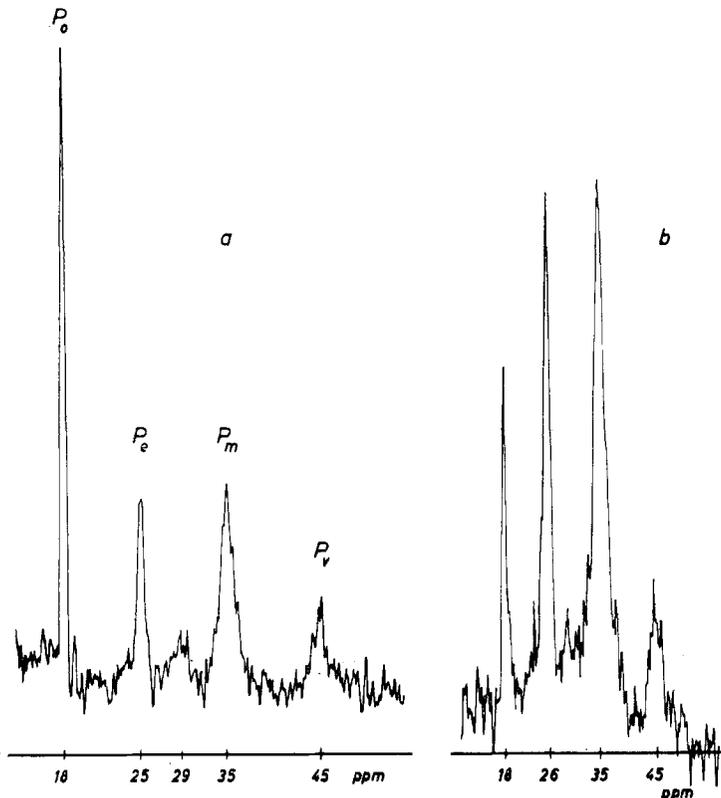


Abb. 2.  $^{31}\text{P}$ -*KMR*-Spektren von Phenyl-*PPE*,  $R = 1,74$ ; a vor, b nach Entfernung von Triphenylphosphat

### III. Diskussion der Struktur

Das Phenylpolyphosphat läßt sich erst bei einem Überschuß an  $P_0$  in homogener Phase fassen und untersuchen. Aus dem gefundenen Wert  $R_p = 1,1$  folgt, daß das Polymere aus 1 Mol  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  und 2,3 Mol Triphenylphosphat entstanden ist und somit im Mittel  $6,3x$  P-Atome enthält. Eine stöchiometrische Reaktionsgleichung mit der Bildung eines einzigen, einheitlichen Reaktionsproduktes läßt sich daraus nicht ableiten. Nimmt man die Strukturanteile von  $P_e = 30\%$ ,  $P_m = 50\%$ ,



Ketten mit vielen Verzweigungen einschließlich der Strukturen **1** und **2** sind ohne weitreichende Austauschreaktionen auf Grund der Struktur des  $P_4O_{10}$  nicht zu erwarten. Die verbleibenden Strukturen **3** und **4** können dann nur zusammen mit Ringen nach **5** verwirklicht sein, so daß aus der Analyse der Phosphatstrukturen des Phenyl-*PPE* ein beträchtlicher Anteil von Polyphosphatringen gefordert werden muß.

Eine chromatographische Aufarbeitung des Phenyl-*PPE* und eine direkte chemische Analyse von Ringverbindungen, ebenso eine Molekulargewichtsbestimmung, sind wegen der außergewöhnlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Esters, über die an anderer Stelle näher berichtet wird<sup>9</sup>, noch nicht gelungen.

Aus den vorgenannten Ergebnissen läßt sich nichts über die Bildungsreaktion des Phenyl-*PPE* selbst, also über die Vorgänge im Bereich  $R < 1$  („Ultraposphatbereich“) aussagen. Welche Art von Ligandenaustauschreaktionen hier stattfinden und ob es sich in diesem Bereich um Strukturgleichgewichte handelt, bleibt offen.

Herrn Prof. Dr. *E. Fluck*, Stuttgart, und Herrn Dipl.-Chem. *K. Schwamm*, München, bin ich für die sorgfältige Aufzeichnung der  $^{31}P$ -*KMR*-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

### 1. Ausschluß von Feuchtigkeit

Alle Geräte wurden bei 120° C getrocknet und Apparaturen unter strömendem trockenem  $N_2$  zusammgebaut. Abwäg-, Einfüll- und Umfülloperationen wurden entweder im geschlossenen System oder in einem mit  $P_4O_{10}$  getrockneten Kasten unter  $N_2$ -Spülung vorgenommen. Der Stickstoff wurde zur Trocknung durch  $H_2SO_4$ , feste KOH und durch eine Säule mit auf Sintersteine geschüttetem Phosphorpentoxid geblasen.

### 2. Darstellung von Phenyl-*PPE*

Phenyl-*PPE* wurde aus Triphenylphosphat (Fluka, phenolfrei) und kleinen, jeweils frischen Packungen  $P_4O_{10}$  (Merck, p. a.) nach der Vorschrift von *Schwamm* und *Berger*<sup>6</sup> unter bestmöglichem Feuchtigkeitsschluß hergestellt. Die Präparate zeigten titrimetrisch<sup>9</sup> 2—5% POH-Gruppen, bez. auf Gesamtphosphor.

Reaktionsbeispiel: In einem 500-ml-Rundkolben mit Rührer und Phosphorpentoxid-Röhrchen-Verschluß wurden 130 g Triphenylphosphat (= 0,398 Mol) geschmolzen. In den geschmolzenen Ester (Schmp. 49° C) wurden 44,47 g  $P_4O_{10}$  (= 0,156 Mol) mittels eines birnenförmigen Kolbens mit Schliffansatz ohne Berührung mit der Außenluft eingetragen und sofort gut verrührt. Bei Zimmertemp. wurde heftig weitergerührt, bis sich die Suspension in eine steife, gelartige Masse verwandelt hatte und die Wärmeentwicklung abgeklungen war. Dann wurde der Kolben in eine kalte Heizhaube gestellt und unter Rühren auf 270—300° C aufgeheizt. Nach 2 Stdn

<sup>9</sup> *H. Berger*, in Vorbereitung.

hatte sich alles gelöst und war in ein klares, homogenes, gelbes Produkt übergegangen, das noch weitere 10 Min. bei 300° C gerührt und dann von geringen festen Rückständen an der Kolbenwand abgossen und abgekühlt wurde.

Ber. P 18,2% Gef. P 17,1%.

$R_{\text{ber.}} = 1,17$   $R_{\text{gef.}} = 1,29$ .

P—OH = 5% vom Gesamt-P.

### 3. Darstellung von Tetraphenylpyrophosphat nach Khorana und Todd<sup>10</sup>

7,85 g Diphenylphosphorsäure (Schmp. 70° C; 0,031 Mol) wurden in einem 250 ml Kolben in absol. Äther vorgelegt, in die gerührte Lösung 3,53 g Dicyclohexylcarbodiimid (= 0,017 Mol), gelöst in absol. Äther, langsam zugetropft und bei Zimmertemp. 1 Stde. gerührt. Dann wurde im Laufe von 2 Stdn. der gebildete Harnstoff bei 0° C quantitativ kristallisiert und die Lösung ohne Berührung mit der Außenluft filtriert. Der Äther wurde abdestilliert und als Rückstand Tetraphenylpyrophosphat als helles, gelbliches, leichtflüssiges Öl erhalten. Ausb. 7,1 g = 94% d. Th. Das Rohprodukt wurde zweimal im Vak. destilliert. Sdp.<sub>0,03</sub> 210—220° C,  $n_D^{20} = 1,5598$ .

### 4. <sup>31</sup>P-KMR-Spektroskopie

Die Spektren wurden teilweise mit einem Varian HR 60-Gerät bei einer Frequenz von 24,3 MHz, teilweise mit einem Varian HA 100 bei 40,1 MHz aufgenommen. Die Verschiebungen sind in ppm gegen 86proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als äußere Bezugssubstanz angegeben.

Alle Phenyl-PPE-Präparate wurden unmittelbar nach ihrer Darstellung in die Meßröhrchen eingegossen und lösungsmittelfrei vermessen. Für gut aufgelöste Spektren mit Spin—Spin-Aufspaltungen waren die Proben, vor allem jene mit niedrigen *R*-Werten, zu zähflüssig und zu konzentriert. Dadurch wurde die Fehlerbreite bei der quantitativen Bestimmung, besonders der kleinen Banden, beträchtlich vergrößert. Andererseits schien dadurch eine Veränderung der ursprünglichen Zusammensetzung durch Zutritt von Feuchtigkeit, die bei allen in CHCl<sub>3</sub>-Lösung aufgenommenen Spektren sehr bedeutend war, ausgeschaltet. Die quantit. Auswertung der Spektren erfolgte durch Ausschneiden und Auswiegen der einzelnen Banden.

<sup>10</sup> H. G. Khorana und A. R. Todd, J. Chem. Soc. [London] C 1963, 2257.