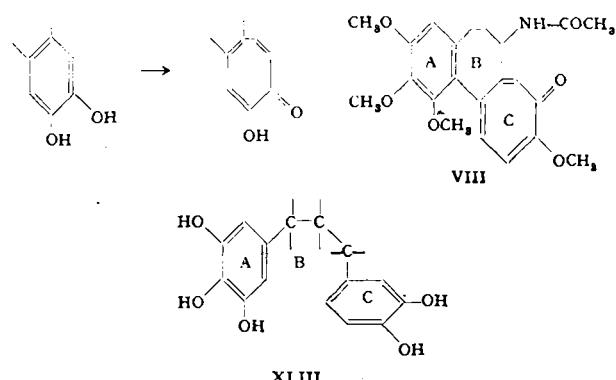


Formaldehyd oder eines biologischen Äquivalents (wie Glycin in Gegenwart eines oxydierenden Systems) in Betracht.



In diesem Zusammenhang wird die Bildung des Colchicins (VIII) über eine hypothetische Zwischenstufe vom Typus XLIII für möglich gehalten. Diese Verbindung enthält das Kohlenstoffgerüst der Anthocyane, so daß ein genetischer Zusammenhang zwischen Anthocyanaen und Colchicin nicht ausgeschlossen zu sein scheint.

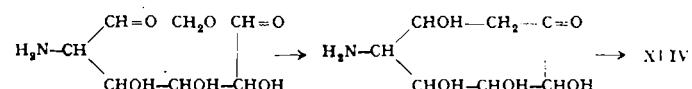
Die verhältnismäßig leichte Isomerisierung der Tropolone zu Derivaten der Benzoesäure veranlaßt Dewar<sup>58)</sup> zu der beachtenswerten Vermutung, daß das p-Aminotropolon (XLIV) eine natürliche Vorstufe der p-Aminobenzoesäure darstellen könnte und hält auch den Verlauf der Biogenese anderer natür-

<sup>58)</sup> Nature [London] 166, 790 [1950].

licher Benzoesäure-Derivate über Tropolon-Zwischenstufen für möglich.

Für das p-Aminotropolon schlägt Dewar folgendes biogenetisches Schema vor: Glucosamin wird zum Dialdehyd oxydiert, mit Formaldehyd kondensiert und dehydratisiert.

Auf die toxischen Eigenschaften der Tropolone wurde bereits im Abschnitt über die Thujaplicine kurz eingegangen. Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Wirkung und Konstitution ist hierbei



noch offen und bedarf erst einer eingehenden experimentellen Untersuchung.

### Zusammenfassung

Das Tropolon hat in den letzten Jahren wachsendes Interesse beansprucht. Erst 1945 von Dewar rein hypothetisch in die organische Systematik eingeführt, erwies es sich als die Stammsubstanz einer ganzen Reihe von Naturstoffen. Daneben besitzt das Tropolon auf Grund seines durch besondere Resonanzstabilität bedingten aromatischen Verhaltens großes theoretisches Interesse.

Die Erforschung des synthetisch zugänglichen Tropolons befindet sich noch in vollem Gange, doch sind die bisherigen Ergebnisse bereits sehr beachtenswert.

Eingeg. am 30. Juli 1951 [A 377]

## Aus der Chemie der kondensierten Phosphate

Von Prof. Dr. E. THILO, Berlin\*)

I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität

Die Ermittlung des Baues der Anionen der kondensierten Phosphorsäuren ermöglichte wichtige Rückschlüsse auf ihre Konstitution. Man kann die nunmehr in Metaphosphate, Polyphosphate, Isometaphosphate und eine weitere Gruppe mit noch nicht restlos geklärter Konstitution einteilen. Zu letzteren gehören das Grahamsche und das Kurrolsche Salz. Zur Chemie der Umwandlungen des Kurrolschen Salzes konnte ein neuer wichtiger Beitrag geleistet werden.

Bei seiner, die noch heute gültige Theorie der Säuren begründenden Arbeit über die Phosphorsäure entdeckte Thomas H. Graham<sup>1)</sup> 1834, also vor rund 120 Jahren, das nach ihm als Grahamsches Salz bezeichnete Natriummetaphosphat. Er stellte es durch Schmelzen von zweifachsaurem Natriumphosphat  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  oder von Phosphorsalz  $\text{NH}_4\cdot\text{Na}\cdot\text{HPO}_4$  her und erteilte ihm die Formel  $\text{NaPO}_3$ . Seitdem sich bald darauf zeigte, daß es mehrere, chemisch verschiedene Verbindungen der gleichen Zusammensetzung gibt und besonders Robert Maddrell<sup>2)</sup> 1847 das heute nach ihm benannte Salz vermeintlich gleicher Bruttozusammensetzung hergestellt hatte, ist eine heute nach vielen Hundert zählende Reihe von Arbeiten über diese und ihnen ähnliche Verbindungen erschienen. Diese Reihe wuchs besonders schnell an, seit man erkannte, daß einige dieser Verbindungen als Enthärtungsmittel von Wasser in der Lebensmittelindustrie und als Katalysatoren bei technischen Verfahren von größter und allergrößter Wichtigkeit sind. Man kam bald zu der Vermutung, und besonders Fleitmann<sup>3)</sup> (1848), G. Tammann<sup>4)</sup> (1890), G. v. Knorre<sup>5)</sup> (1900) und F. Warschauer<sup>6)</sup> (1903) sind hierbei zu nennen, daß der Unterschied dieser Substanzen auf verschiedenem Polymerisationsgrad beruhen müsse. Aber man traf, soweit wir heute wissen, nur in wenigen Fällen eine richtige Wahl für die Formeln und ganz besonders der Na-

\*) Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung der GDCh am 28. 9. 1951.

<sup>1)</sup> Poggendorfs Ann. Chem. 32, 33 [1834].

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. Chem. 61, 53 [1847].

<sup>3)</sup> Th. Fleitmann u. Henneberg, Lieb. Ann. Chem. 65, 304 [1848].

<sup>4)</sup> Th. Fleitmann, Poggendorfs Ann. Chem. 78, 233, 338 [1849].

<sup>5)</sup> Z. physik. Chem. 6, 122 [1890]; J. prakt. Chem. 45, 417 [1892].

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 24, 369 [1900].

<sup>7)</sup> Ebenda 36, 137 [1903].

men der verschiedenen Substanzen, und es dürfte kaum ein zweites Gebiet der anorganischen Chemie geben, bei dem bis noch vor kurzem ein solcher Wirrwarr in Bezug auf Namengebung, Formulierung und Konstitutionsvorschläge bestand.

Eine erste, allerdings auch nur vorläufige Ordnung in dieses Gebiet brachten Arbeiten von A. Boullée<sup>7)</sup> (1935), Partridge<sup>8)</sup> (1941) und B. Topley<sup>9)</sup> (1949), und heute<sup>10)</sup> (1950) zeigt sich auf Grund systematischer Konstitutionsbeweise mit fast rein chemischen Methoden, daß man vier Gruppen von polymeren oder besser kondensierten Phosphaten unterscheiden muß.

- I. Die Metaphosphate im eigentlichen Sinne und der Zusammensetzung  $(\text{NaPO}_3)_x$ .
- II. Die Polyphosphate  $(\text{NaPO}_3)_x \text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $(\text{NaPO}_3)_x \text{H}_2\text{O}$ .
- III. Kombinationsverbindungen aus Bausteinen der Gruppe I und II, die man zumindest vorläufig am besten als Isometaphosphate bezeichnet, und
- IV. allem Anschein nach sehr kompliziert aufgebaute Verbindungen bisher nur vermutungsweise angebbarer Konstitution.

Alle diese Verbindungen sind Salze meist sehr starker, kondensierter Phosphorsäuren, und das Wesentliche ihres Baues ist erkannt, wenn man den Bau der Anionen kennt. Die Polyphosphat-Chemie ist daher eine Konstitutionschemie ihrer Anionen.

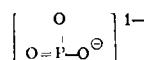
<sup>7)</sup> C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 200, 635, 1403 [1935]; 206, 517, 915, 1732 [1938].

<sup>8)</sup> E. P. Partridge, V. Hicks u. G. W. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 63, 454 [1941].

<sup>9)</sup> Quart. Rev. Chem. [London] 3, Nr. 4 [1949].

<sup>10)</sup> E. Thilo, Forsch. u. Fortsch. 26, 284 [1950], vgl. diese Ztschr. 61, 33 [1949].

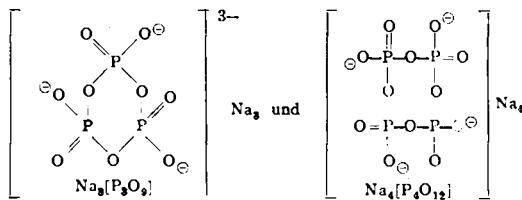
Das Grundprinzip der Konstitution aller dieser Anionen ist die durchgehende Koordinationszahl vier des V-wertigen Phosphors dem Sauerstoff gegenüber. Ein Anion



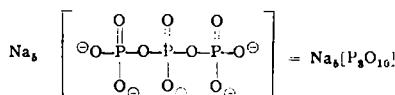
wäre koordinativ ungesättigt, daher instabil und lagert sich am leichtesten an Metalloxyde oder Wasser, aber auch an seinesgleichen an. Dabei entstehen Polymerisationsprodukte verschiedenen Grades und Baues, die den vier oben genannten Hauptgruppen angehören.

### I. Metaphosphate im eigentlichen Sinne

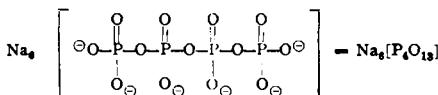
Hält man an dem Grundprinzip der Koordinationszahl vier des Phosphors dem Sauerstoff gegenüber fest, so kann ein Monometaphosphat  $\text{NaPO}_3$ , wie es *Graham* formulierte, nicht existieren. Alle echten Metaphosphate müssen Polymere dieser Baugruppe mit ringförmig gebauten Anionen sein. Zwei Verbindungen dieses Typs sind bis heute bekannt: das Tri- und das Tetrametaphosphat<sup>11), 12)</sup> (1949), denen die Konstitutionen



zukommen. Das Trimetaphosphat  $\text{Na}_3[\text{P}_3\text{O}_9]$  hat als Anion einen 6-gliedrigen Ring aus 3 über Sauerstoff miteinander verknüpften  $(\text{PO}_4)$ -Tetraedern, das Tetrametaphosphat  $\text{Na}_4[\text{P}_4\text{O}_{12}]$  einen 8-gliedrigen aus 4 ( $\text{PO}_4$ )-Tetraedern. Diese Konstitutionen ergaben sich daraus, daß beide Verbindungen durch Alkali aufgespalten werden und unter geeigneten Bedingungen quantitativ in die zur Gruppe II gehörigen Polyphosphate



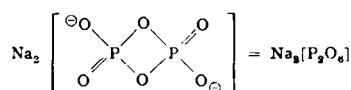
und



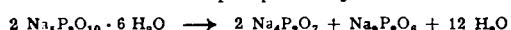
das Natrium-Tri- bzw. -Tetraphosphat übergehen.

Das *Grahamsche* Salz, das auch heute noch, besonders im technischen Schrifttum, ohne jede stichhaltige Begründung als Hexametaphosphat bezeichnet wird, gehört sicher nicht in diese Gruppe, sondern in Gruppe IV (s. u.).

Von mehreren, besonders französischen Forschern wird die Existenz eines Dimetaphosphates angenommen, dem die Konstitution



zukommen müßte. Besonders *P. Bonneman Bémia*<sup>13)</sup> (1941) vertritt diese Ansicht und glaubt, daß sich diese Verbindung in sehr komplizierter Reaktion beim Entwässern des Triphosphat-6-hydrates



bildet. Nach den Valenzregeln von *L. Pauling*<sup>14)</sup> (1929) und allem, was wir bis heute über den Bau von Ionenverbindungen mit komplexen Anionen wissen, sind aber Anionen, die aus zwei  $\text{PO}_4$ -Tetraedern bestehen und über 2 O-Atome miteinander verknüpft sind, nicht existenzfähig. Tatsächlich bildet sich, zumindest nach der Reaktion von *Bonneman*, kein Dimetaphosphat (s. u.).

Es hat den Anschein, daß von echten Metaphosphaten nur die genannten tri- und tetrameren Formen existenzfähig sind. Beide bilden sich beim thermischen Entwässern zweifach saurer Monophosphate, und welches entsteht, scheint, abgesehen von der Art des Erhitzen, im wesentlichen von der Größe und Ladung der jeweiligen Kationen abzuhängen. Beides sind Salze sehr starker Säuren.

<sup>11)</sup> *E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. allg. Chem. 258, 33 [1949]; vgl. a. diese Ztschr. 61, 439 [1949].*

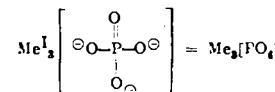
<sup>12)</sup> *E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. allg. Chem. 260, 255 [1949].*

<sup>13)</sup> *Ann. Chimie 16, 395 [1941].*

<sup>14)</sup> *J. Amer. Chem. Soc. 51, 1010 [1929] u. The nature of the Chemical Bond, New York [1945], S. 397.*

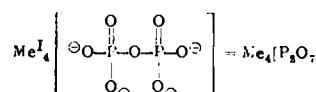
### II. Die Polyphosphate

Von dieser Gruppe der Zusammensetzung  $(\text{Me}^1\text{PO}_3)_x \text{ Me}^1_2\text{O}$  sind die Monomeren am stabilsten, es sind die altbekannten Orthophosphate

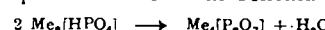


die der Systematik halber besser als Monophosphate bezeichnet werden.

Die dimeren Verbindungen sind die Pyrophosphate oder richtiger Diphosphate

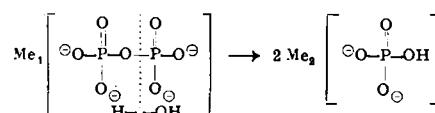


sie werden am bequemsten nach dem Schema

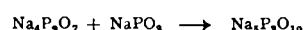


durch thermische Entwässerung der einfach sauren Monophosphate hergestellt. Die Alkalialze sind in Wasser löslich, von den Salzen mit Schwermetall- oder mehrwertigen Ionen nur die sauren.

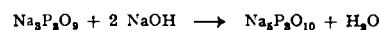
In alkalischen Medien sind die Diphosphate sehr beständig, in sauren werden sie aber, langsam in Kälte, schnell in der Wärme, hydrolytisch zu Monophosphaten aufgespalten



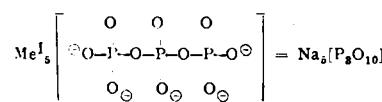
Die Triphosphate, von denen zunächst das Natriumsalz  $\text{Na}_5[\text{P}_3\text{O}_{10}]$  von *F. Schwarz*<sup>15)</sup> (1895) durch Zusammenschmelzen von Diphosphat und *Grahamschem* Salz



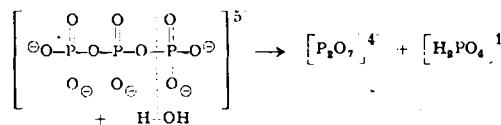
gewonnen wurde, leiten sich von der Säure  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ab. Die laboratoriumsmäßig bequemste Darstellung<sup>11)</sup> geht vom Trimetaphosphat aus, das wie gesagt, durch Alkali gemäß



zum Triphosphat aufgespalten wird<sup>11)</sup>. Seine Konstitution



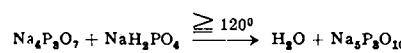
wird, abgesehen von der analytischen Zusammensetzung der verschiedensten Salze, durch seine Reaktion mit kochender, stark ammoniakalischer Magnesiamixtur bewiesen, bei der es sich quantitativ hydrolytisch in genau ein Mol Mono- und Diphosphat spaltet.



Dieselbe Reaktion läuft auch ab, wenn man das Natriumtriphosphat-6-hydrat bei etwa  $100^\circ$  entwässert<sup>16)</sup> (1951).



Dabei werden nur fünf Moleküle Wasser abgegeben, die sechste wirkt hydrolyserend. Erst bei langem Erhitzen oder bei höheren Temperaturen tritt unter Abspaltung des nun chemisch gebundenen Wassers eine Kondensation



unter Bildung des nun wasserfreien Triphosphates ein.

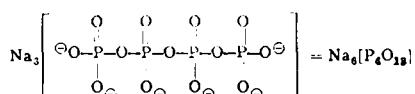
Von der von *Bonneman* angenommenen intermediären Bildung eines Dimetaphosphates kann, wie uns vor kurzem abgeschlossene Versuche zeigten<sup>18)</sup>, keine Rede sein.

Die Alkalitriphosphate sind leicht, die der anderen Kationen schwer löslich in Wasser.

<sup>15)</sup> *Z. anorg. allg. Chem. 9, 249 [1895]; M. Stange, ebenda 12, 444 [1896].*

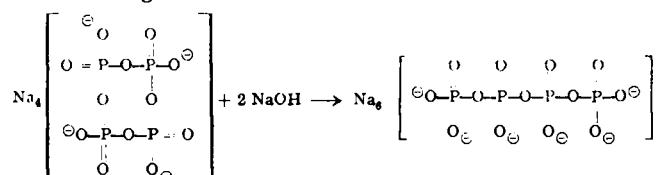
<sup>16)</sup> *E. Thilo u. H. Seemann, ebenda, im Druck.*

Die Existenz von Tetraphosphaten war lange Zeit sehr umstritten. Sicher ist<sup>12, 13) (1949)</sup>, daß oberhalb von etwa 100°

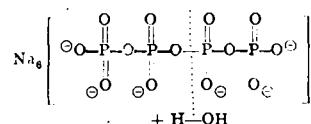


kein Tetraphosphat herstellbar ist, und auch bei Zimmertemperatur erleiden sie zwar langsam, aber ausnahmslos hydrolytische Spaltung. Bisher konnte kein wasserfreies Salz dieser Art hergestellt werden.

Die einfachste Methode zur Darstellung von Tetraphosphaten beruht auf der Spaltung des Natriumtetrametaphosphates mit Alkali bei 40° gemäß:



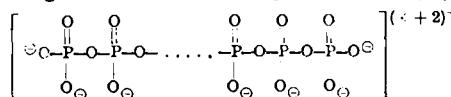
Durch Fällung oder über das unlösliche Silbersalz lassen sich andere Salze herstellen. Bisher ist, wie gesagt, kein wasserfreies, aber auch kein kristallisiertes Salz der Tetraphosphorsäure  $\text{H}_8\text{P}_4\text{O}_{10}$  erhalten worden. Anscheinend ist keines auf die Dauer stabil. Nach mehreren Tagen hydrolysiert das Natriumsalz



unter Bildung von zwei Molekülen Tri-natrium-diphosphat  $\text{Na}_3[\text{HP}_2\text{O}_7]$ , was eindeutig seine Konstitution beweist.

Das letzte bisher bekannte Glied aus der Reihe der Polyphosphate ist das *Maddrellsche Salz*  $(\text{NaPO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ , das neben dem Trimetaphosphat beim Erhitzen von zweifach saurem Natrium-mono- oder Diphosphat auf 230° bis 500° C entsteht. Nach *Partridge*<sup>8)</sup> kommt es in einer Tief- und einer Hochtemperaturform vor. Die Tieftemperaturform ist nur unterhalb 330° beständig. Beide Formen sind in Wasser unlöslich. Unterscheidbar sind sie bis heute nur durch ihr Debyogramm und durch ihren stets vorhandenen Gehalt an sehr schwer abgebarem Wasser, der bei der Tieftemperaturform 1,0 bis 0,5, bei der Hochtemperaturform 0,49 bis 0,27% beträgt.

Die Anionen der Hochtemperaturform bestehen aus langen unverzweigten Ketten von  $\text{PO}_4$ -Tetraedern<sup>17)</sup> (1949)



deren endständige Sauerstoff-Atome wahrscheinlich durch Wasserstoff neutralisiert werden. Berechnet man die Gliederzahl der Anionenkette, unter der Annahme, daß der Wassergehalt allein auf diesen Endgruppen beruht, so erhält man für die Hochtemperaturform des *Maddrellschen Salzes* eine Zahl von 36 bis 72 ( $\text{PO}_3$ )-Gliedern.

Eine analoge Berechnung für die Tieftemperaturform würde 16–32 ( $\text{PO}_3$ )-Glieder im Anion ergeben, unter der Voraussetzung, daß auch das Anion der Tieftemperaturform eine unverzweigte  $\text{PO}_4$ -Tetraederkette ist.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Polyphosphaten und den eigentlichen Metaphosphaten besteht darin, daß die Metaphosphate mehrbasische Säuren sind, in denen alle Wasserstoffatome sehr stark und praktisch gleich stark dissoziieren.

Die Polyphosphate dagegen enthalten, worauf als erste *H. Rudy* und *H. Schlosser*<sup>18)</sup> (1940) hinwiesen, nebeneinander stark und schwach dissoziierende Wasserstoffatome, und zwar ist (Tab. 1) die Zahl der stark dissoziierenden H-Atome gleich der Zahl der P-Atome im Anion, die Zahl der schwach dissoziierenden immer gleich zwei. Es beruht dies darauf, daß jede erste OH-Gruppe an jedem P-Atom stark dissoziert, jede weitere nur schwach. Eine Titration der betreffenden Säure gegen Methylorange und Phenolphthalein gibt daher sofort Aufschluß darüber,

<sup>17)</sup> *E. Thilo u. J. Ptaetschke*, ebenda 260, 297 [1949], vgl. diese Ztschr. 61, 439 [1951].

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 484 [1940].

mit welcher Säure man es jeweils zu tun hat. Über die Säurestärke der H-Atome in den *Maddrellschen Salzen* liegen bisher keine zuverlässigen Messungen vor, die der praktischen Unlöslichkeit dieser Verbindungen wegen auf große Schwierigkeiten stoßen.

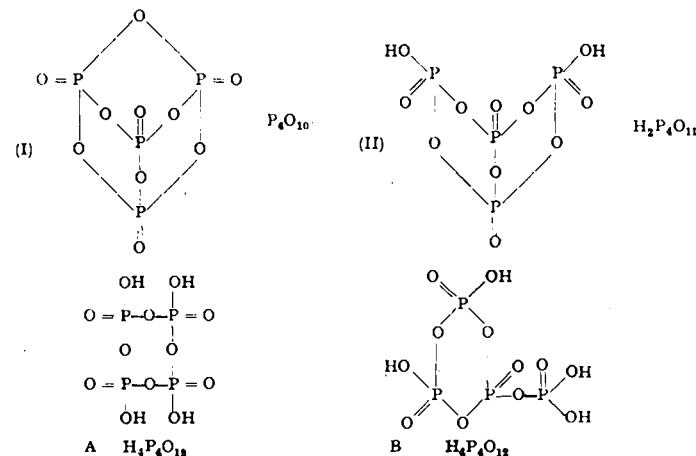
Konstitution	Name	stark dissoziierende H-Atome	schwach dissoziierende H-Atome
$\text{HO}-\text{P}-\text{OH}$	Mono-	1	2
$\text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH}$	Di-	2	2
$\text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH}$	Tri-	3	2
$\text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH}$	Tetra-	4	2
$\text{HO}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\dots-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{OH}$	<i>Maddrellsche Säure</i>	?	?

Tabelle 1. Die Polyphosphorsäure

### III. Die Iso-Metaphosphate

Es ist lange bekannt, daß das Oxyd des V-wertigen Phosphors eine der Formel  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  entsprechende Molekulargröße hat. Die Konstitution der normalen, rhomboedrischen Form ist von *G. C. Hampson* und *A. J. Stosick*<sup>19)</sup> (1938) auf Grund von Elektronenbeugungsaufnahmen ermittelt worden.

Es ist aus vier ( $\text{PO}_4$ )-Tetraedern aufgebaut, die über je ein O-Atom miteinander verknüpft sind. In Projektion auf eine Ebene entspricht dies folgender Konstitutionsformel (I). Schrittweise Hydrolyse des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  müßte nach Anlagerung von Wasser zu den Produkten A und B führen:



zunächst nach Anlagerung von einer Molekel  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer sicher sehr instabilen zweibasischen Säure  $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$  (II), die bei Anlagerung einer zweiten Molekel entweder in Tetrametaphosphorsäure (A) oder Iso-tetrametaphosphorsäure (B) übergeht und als Anhydrid je einer Molekel Trimetaphosphorsäure und Monophosphorsäure aufzufassen ist. Daß sich die Tetrametaphosphorsäure bei Hydrolyse des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  in alkalischen Lösungen mit guter Ausbeute bildet, gibt *B. Raistrick*<sup>20)</sup> (1949) an. Seine Angaben kann ich insofern bestätigen, als wir bei Hydrolyse mit reinem Wasser Ausbeuten an Tetrametaphosphorsäure bis zu etwa 10% erhielten. Aber außerdem finden wir bei noch im Gang befindlichen Untersuchungen Andeutungen für die gleichzeitige Bildung einer bisher unbekannten Säure, die nur die Iso-tetrametaphosphorsäure (B) sein kann. Sie ist verständlicherweise sehr wenig stabil, und bisher ist es uns noch nicht gelungen, sie in Form reiner Salze zu isolieren. Wenn die Wahrscheinlichkeit für die Hydrolyse der ( $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ )-Bindungen in der  $\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_{11}$ -Säure für alle ( $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ )-Bindungen gleich groß wäre, sollte man

<sup>19)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 60, 1814 [1938]. <sup>20)</sup> Royal Coll. Sci. J. 19 [1949].

