

ERICH THILO und DIETRICH SCHULTZE

Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate, XXX<sup>1)</sup>

## Über die thermische Spaltung der Natriumäthylphosphate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften,  
Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 15. Juli 1960)

Die Produkte der thermischen Zersetzung der Natriumäthylphosphate  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  und  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  werden untersucht. Aus  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  entsteht neben Äthylen, Äthanol und Wasser reines Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ; aus  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  erhält man die gleichen flüchtigen Produkte und je nach der Temperatur über eine große Reihe von Zwischenprodukten schließlich MADDRELLSches Salz  $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  in der Tieftemperaturform oder Trimetaphosphat.  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  reagiert zunächst unter Disproportionierung zu Triäthylphosphat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ , das dann im Prinzip wie reines  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  weiterreagiert. Da sich durch die Verflüchtigung des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$  das (Na:P)-Verhältnis erhöht, treten als Endprodukte Gemische von MADDRELLSchem Salz (tief), Trimetaphosphat und Triphosphat auf. Äther als flüchtiges Produkt und Reduktionsprodukte des Phosphates wurden nicht beobachtet.

Über die thermische Spaltung von Estersalzen der Phosphorsäure findet man in der Literatur sich vielfältig widersprechende Angaben. Da aber derartige Reaktionen bei der durch Phosphate katalysierten, technisch sehr wichtigen Wasserabspaltung aus Alkoholen eine wesentliche Rolle spielen dürften, haben wir zunächst am Beispiel der Natriumäthylestersalze der Monophosphorsäure das Verhalten derartiger Verbindungen bei thermischer Zersetzung näher studiert und dabei versucht, die Natur der Endprodukte zu bestimmen und zu Aussagen über eventuell auftretende Zwischenstoffe zu gelangen.

### A. UNTERSUCHUNGSMETHODE

Von den nach bekannten Verfahren hergestellten, wasserfrei kristallisierenden Na-Äthylphosphaten  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  und  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  (siehe Versuchsteil) wurden jeweils 0.5–2 g — meist im Sitzkstoffstrom im Röhrenofen, teils aber auch im Bombenrohr — auf nach und nach steigende Temperaturen erhitzt, die jeweils auftretenden Gewichtsverluste, die Natur der flüchtigen Produkte qualitativ bzw. halbquantitativ bestimmt und die festen Produkte papierchromatographisch und röntgenographisch identifiziert und gravimetrisch analysiert. Über die Prinzipien der einzelnen Verfahren wird im Versuchsteil kurz berichtet.

<sup>1)</sup> XXIX. Mitteil.: A. WINKLER, H. HOFSSÄSS und E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

## B. ZERSETZUNGSREAKTIONEN

1. *Dinatriumäthylphosphat, Na<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)PO<sub>4</sub>*

Die thermische Zersetzung des Dinatriumäthylphosphates beginnt im Stickstoffstrom bei etwa 250° und folgt dann kontinuierlich ohne erkennbaren Sprung den Daten der Tabelle 1.

Tab. 1. Zersetzung des Na<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)PO<sub>4</sub>

Zeit (Stdn.)	Temp. (°C)	Gew.-Verl. (Σ in %)	Debyogramm	Chromatogramm	flüchtige Produkte
0	25	0		EtMo	
2	250	0.5			
5	280	5.5		EtMo, Mo, Di	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (H <sub>2</sub> O)
8	310	14.9	Di (unscharf)	EtMo, Mo, Di	
23	322	21.7	Di	Di	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, H <sub>2</sub> O

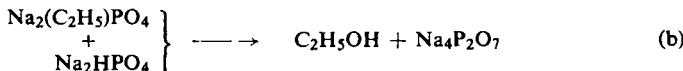
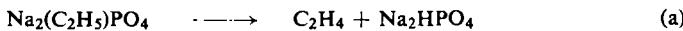
Zeichenerklärung: EtMo = Monoäthylmonophosphat Mo = Monophosphat Di = Diphosphat

Demzufolge ist nach 23 Stunden bei 322° alles Dinatriumäthylphosphat in wasserfreies Natriumpyrophosphat übergegangen,



was dem theoretisch zu erwartenden Gewichtsverlust von 21.8% (gefunden 21.7%) entspricht. Außerdem ist die Zersetzung bei ~280° innerhalb von ~2 Tagen und bei 330° innerhalb von 6 Std. ebenfalls quantitativ.

Über die Art der ablaufenden Reaktionen geben die Natur der Zwischenprodukte und die Menge der durch P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> absorbierbaren flüchtigen Substanzen — Äthanol und Wasser — Auskunft. Als erste Zwischenprodukte treten Monophosphat (~5%) und Äthylen als flüchtige Substanz auf, was durch Gl. (a) zu beschreiben ist.



Ob die anschließende Bildung des Diphosphates (Pyrophosphates) durch Abspaltung von Äthanol aus je einem Molekül Ausgangssubstanz und intermediär gebildetem Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> gemäß Gl. (b) oder durch Abspaltung von Wasser aus zwei Molekülen Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> erfolgt, ergibt die Bilanz der an P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> absorbierbaren flüchtigen Produkte. Bei der Reaktion nach (b), der Alkoholbildung, sollten 62.2%, bei der Reaktion nach (c), der Wasserbildung, 24.3% der flüchtigen Produkte an P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> absorbiert werden. Gefunden wurden (s. Tab. 2) bei vollständiger Zersetzung des Na<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)PO<sub>4</sub> bei 280—290° 59.4%, bei 330° 51.5%.

Hieraus berechnet sich, unter der Annahme, daß als alleiniges, nicht durch P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> absorbierbares flüchtiges Produkt Äthylen entsteht, daß nach primärer Abspaltung von Äthylen bei 280—290° 92.9% der Substanz unter Bildung von Äthanol nach (b) und 7.2% unter Bildung von Wasser nach (c) in Diphosphat übergehen. Bei 330° verläuft die Sekundärreaktion zu 71.6% nach (b) und zu 28.4% nach (c). Die Wasser-

abspaltung aus 2 Mol.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  tritt also mit zunehmender Temperatur stärker in Erscheinung.

Tab. 2. An  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  absorbierbare flüchtige Produkte der  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ -Zersetzung in % des Gewichtsverlustes

	nach Reaktion	theor.	gef.
(a)	$2 \text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	0	
(b)	$\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \longrightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	62.2 bei 280–290°	59.4
(c)	$2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 \longrightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	24.3 bei 330°	51.5

Äther oder das bei der Zersetzung von  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  auftretende, bei 215° siedende Triäthylphosphat als eventuelle flüchtige Produkte wurden nicht beobachtet. Auch eine denkbare Reduktion des Phosphates zu niederwertigen Phosphorverbindungen findet bei der thermischen Zersetzung des  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  nicht statt.

## 2. Natrium-hydrogen-äthylphosphat $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$

Die thermische Zersetzung des Natrium-hydrogen-äthylphosphates ist mehrfach untersucht worden<sup>2–6)</sup>, wobei die Angaben besonders über die Natur der festen Rückstände verschieden sind und als flüchtiges Produkt nur Äthanol angegeben, die Bildung von Äthylen und Wasser aber als denkbar erwähnt wird.

Jetzt haben wir folgendes beobachtet: Die Zersetzung des  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  im Stickstoffstrom beginnt bei  $\sim 130^\circ$  in guter Übereinstimmung mit BONNEMAN-BÉMIA<sup>6)</sup>, der bei der Zersetzung im geschlossenen Rohr 140° fand. Jedenfalls ist diese Temperatur um  $\sim 100^\circ$  niedriger als die der Zersetzung des  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ . Von dieser Temperatur ab verläuft die Zersetzung – ebenso wie die des  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  – kontinuierlich ohne Knick in der Gewichtsverlustkurve gemäß den Daten der Tab. 3.

Tab. 3. Zersetzung des  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$

Zeit (Stdn.)	Temp. (°C)	Gew.-Verl. ( $\Sigma$ in %)	Debyeo- gramm	Chromatogramm des festen Rückstandes	flüchtige Produkte
0	20	0	EtMo	EtMo	
2	130	1.2			
4	160	12.2		EtMo, Mo, Et <sub>2</sub> Di, EtDi, Di	
6	180	22.4		EtMo, Mo, Et <sub>2</sub> Di, EtDi, Di, Tri, Tet	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
8	195	27.4	amorph	Di, Tri, Tet, Pe, Hx, Hp	$\text{C}_2\text{H}_4$
24	225	30.6	amorph	Hp, (Trim)	$\text{H}_2\text{O}$
28	330	30.9	Madt, Trim	Hp, Trim	
31	520	—	Trim	Trim	$\text{H}_2\text{O}$
					$\text{H}_2\text{O}$

Zeichenklärung: EtMo = Monoäthylmonophosphat  
 EtDi = Monoäthyldiphosphat  
 Et<sub>2</sub>Di = Diäthylidiphosphat  
 Di = Diphosphat  
 Tri = Triphosphat  
 Tet = Tetraphosphat  
 Pe = Pentaphosphat  
 Hx = Hexaphosphat  
 Hp = hochpolymeres Phosphat  
 Trim = Trimetaphosphat  
 Madt = MADDRELLSches Salz  
 (Tieftemperaturform)

<sup>2)</sup> J. CAVALIER, Ann. Chim. Phys. **18**, 449 [1899].

<sup>3)</sup> P. PASCAL, Bull. Soc. chim. France **33**, 1617 [1923].

<sup>4)</sup> P. PASCAL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **178**, 211 [1924].

<sup>5)</sup> P. PASCAL, Bull. Soc. chim. France **35**, 1119 [1924].

<sup>6)</sup> P. BONNEMAN-BÉMIA, Ann. Chimie (11) **15**, 459 [1941].

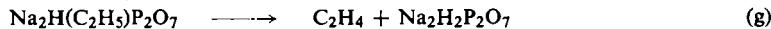
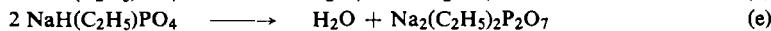
Als festes Produkt der Reaktion tritt bei  $\sim 225^\circ$  nach 24 Stdn. ein bei so niedriger Entstehungstemperatur noch nicht beobachtetes, amorphes hochmolekulares Polyphosphat  $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  einer mittleren Kettenlänge von  $n = 89$  mit kleinen Anteilen von Trimetaphosphat auf, das bei  $\sim 330^\circ$  in MADDRELLSches Salz in der Tieftemperaturform übergeht und sich bei  $\sim 520^\circ$  in Trimetaphosphat umwandelt. Der gesamte Gewichtsverlust



beträgt dann 30.9 %, was dem theoretischen Wert von 31.1 % entspricht.

An flüchtigen Produkten wurden gefunden Äthylen, Äthanol und Wasser; kein Äther und kein Triäthylphosphat. Auch Reduktionsprodukte des Phosphates wurden nicht beobachtet.

Da als erste erkennbare Zwischenprodukte im Rückstand Diäthyldiphosphat, Monoäthyldiphosphat, Mono- und Diphosphat auftreten, müssen zwischen 130 und  $160^\circ$  von Anfang an mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen, und zwar



gemäß (d) die Bildung von Äthylen und Monophosphat, gemäß (e) aus je 2 Moll. Ausgangssubstanz durch Abspaltung von Wasser die Bildung von Dinatrium-diäthyldiphosphat und gemäß (f) durch Abspaltung von Äthanol die Bildung von Dinatriumhydrogen-äthyldiphosphat. Aus diesem kann sich dann gemäß (g) durch erneutes Abspalten von Äthylen  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  bilden. Das  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  dürfte aber kaum aus 2 Moll. primär gebildetem  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  entstehen, weil dieses erst oberhalb von  $160^\circ$  in saures Diphosphat übergeht.

Ab  $\sim 180^\circ$  treten außerdem Tri- und Tetraphosphat auf, die sich wahrscheinlich unter Abspaltung von Äthanol aus den sauren Phosphaten und den verschiedenen Äthylphosphaten bilden. Von  $\sim 195^\circ$  ab enthält der feste Rückstand keine Äthylgruppen mehr und besteht aus einem amorphen Gemisch von zweifach sauren wasserlöslichen Oligophosphaten mit Kettenlängen zwischen  $n = 2-6$  und kleinen Anteilen an hochmolekularen Polyphosphaten, das mit zunehmender Temperatur unter Abspaltung von Wasser nach und nach teils in hochmolekulares, noch wasserlösliches Polyphosphat  $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ , teils in wasserfreies Trimetaphosphat mit ringförmigem Anion übergeht.

Von  $330^\circ$  ab wandelt sich das amorphe hochmolekulare Polyphosphat teils in unlösliches kristallines MADDRELLSches Salz in der Tieftemperaturform, teils weiter in Trimetaphosphat und ab  $520^\circ$  – wie gesagt – auch das MADDRELLSche Salz vollständig in wasserlösliches, kristallines Trimetaphosphat,  $\text{Na}_3(\text{P}_3\text{O}_9)$ , um.

Würde sich das Ausgangsmaterial  $\text{NaH(C}_2\text{H}_5\text{)PO}_4$  quantitativ gemäß (d) unter Abspaltung von Äthylen und anschließender Abspaltung von Wasser zersetzen, so sollten 39.1 %, bei quantitativer Reaktion nach (h)



unter alleiniger Abspaltung von Äthanol 100 % der flüchtigen Substanz an  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  absorbierbar sein. Tatsächlich gefunden wurde, daß 59.9 % der flüchtigen Produkte

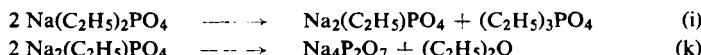
von  $P_4O_{10}$  absorbiert werden. Nimmt man wiederum an, daß als nicht durch  $P_4O_{10}$  absorbierbares Produkt nur Äthylen entsteht, so heißt das, daß sich bei  $225^\circ$  66.5% der Substanz unter primärer Abspaltung von Äthylen und anschließender Kondensation unter Wasserabspaltung zersetzen und 33.5% unter Abspaltung von Äthanol in kondensierte Phosphate mit einem (Na:P)-Verhältnis von 1:1 übergehen. Das heißt, es laufen die Reaktionen (d) – (h) alle gleichzeitig ab.

Wenn man die thermische Kondensation des  $NaH_2PO_4$  mit der des  $NaH(C_2H_5)PO_4$  vergleicht, so fällt auf, daß aus dem  $NaH_2PO_4$  zunächst bis  $230^\circ$  reines  $Na_2H_2P_2O_7$  entsteht<sup>7)</sup>, welches bei weiterem Erhitzen ohne nachweisbare Mengen an Zwischenprodukten in Trimetaphosphat und MADDRELLSches Salz (tief) übergeht, das sich von  $300^\circ$  ab in MADDRELLSches Salz (hoch) und schließlich vollständig in Trimetaphosphat umwandelt. Bei der thermischen Zersetzung des  $NaH(C_2H_5)PO_4$  dagegen lassen sich zunächst alle Oligophosphate nachweisen, aus denen bei weiterem Erhitzen sich das MADDRELLSche Salz nicht in der Hochtemperaturform, sondern nur das in der Tieftemperaturmodifikation bildet, das schließlich unter Überspringen der Hochtemperaturform direkt in Trimetaphosphat übergeht. Die Oligophosphate lassen sich hier wohl darum nachweisen, weil die Kondensationsreaktionen des  $NaH(C_2H_5)PO_4$  bei tieferer Temperatur und daher langsamer verlaufen als die der Wasserabspaltung aus  $NaH_2PO_4$  und seinen Folgeprodukten. Daß das MADDRELLSche Salz (hoch) hier nicht auftritt, hängt vielleicht damit zusammen, daß das aus  $NaH(C_2H_5)PO_4$  entstehende MADDRELLSche Salz besser kristallisiert ist als das sich aus  $NaH_2PO_4$  bildende, welches – im Gegensatz zu dem aus  $NaH(C_2H_5)PO_4$  entstehenden – nur recht unscharfe Debyeogramme liefert.

Wie bereits erwähnt, ist die Zersetzung des  $NaH(C_2H_5)PO_4$  schon von CAVALIER<sup>2)</sup>, PASCAL<sup>3-5)</sup> und BONNEMAN-BÉMIA<sup>6)</sup> untersucht worden. CAVALIER, der die Zersetzung bei Rottglut vornahm, gibt als Produkt „Metaphosphat“ an. Nach einer ersten Mitteilung von PASCAL<sup>3)</sup> sollen bei nicht genannter Temperatur MADDRELLSches Salz und wenig Trimetaphosphat entstehen. In späteren Arbeiten<sup>4,5)</sup> wird angegeben, daß beim Erhitzen des  $NaH(C_2H_5)PO_4$  auf  $500-550^\circ$  KURROLsches Salz entstehen soll. Als flüchtiges Produkt nehmen beide Autoren nur Äthanol an, wobei PASCAL allerdings auch die Bildung von Äthylen und Wasser für möglich hält. BONNEMAN-BÉMIA<sup>6)</sup> nimmt ebenfalls an, daß sich bei der Zersetzung bei  $160-200^\circ$  nur Äthanol bildet, und hält auf Grund seiner leichten Löslichkeit und einiger anderer Reaktionen den jetzt als Oligophosphat-Gemisch erkannten festen Rückstand für das später<sup>8)</sup> als nicht existenzfähig nachgewiesene Dimetaphosphat.

### 3. Natriumdiäthylphosphat $Na(C_2H_5)_2PO_4$

Schon CAVALIER<sup>2)</sup> und PASCAL<sup>3)</sup> haben beobachtet, daß bei der thermischen Zersetzung des Natriumdiäthylphosphates primär eine Disproportionierung unter Bildung von Triäthylphosphat stattfindet, die nach dem Schema (i)



verlaufen soll; die Folgereaktion soll nach CAVALIER in einer Abspaltung von Äthyläther aus dem  $Na_2(C_2H_5)PO_4$  bestehen und dabei  $Na_4P_2O_7$  liefern (k). PASCAL meint, daß sich neben

<sup>7)</sup> E. THILO und H. GRUNZE, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 262 [1955].

<sup>8)</sup> E. THILO und H. SEEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 65 [1951].

dem Triäthylphosphat auch Äthanol, Äther, Äthylen und Wasser bilden, und aus dem Phosphorgehalt des Rückstandes schließt er auf das Vorliegen eines Gemisches aus 68.5% Pyrophosphat und 31.5% nicht näher definierten Metaphosphaten. BONNEMAN-BÉMIA<sup>6)</sup> fand, daß Natur und Menge der verschiedenen flüchtigen und festen Reaktionsprodukte von den Versuchsbedingungen, wie Druck und Temperatur, abhängen und daß sich bei 400° als fester Rückstand ein Gemisch aus viel Triphosphat und Trimetaphosphat, im geschlossenen Rohr aber nur reines Trimetaphosphat bilden. Er deutete seine Ergebnisse mit der Annahme, daß nicht nur die beiden von CAVALIER vermuteten Reaktionen (i) und (k) unter Bildung von Äther ablaufen, sondern daß sich auch das primär entstehende Triäthylphosphat unter Bildung von „Metaphosphorsäure“ weiter zersetzt, die sich mit dem vorher entstandenen Diphosphat zu Tri- und Trimetaphosphat bzw. reinem Trimetaphosphat umsetzen soll.

Bei unseren Versuchen bestätigte sich zunächst die Bildung von Triäthylphosphat und die Abhängigkeit seiner Menge von den Versuchsbedingungen. Nicht aber ließ sich unter den flüchtigen Produkten Äther nachweisen, sondern neben dem Triäthylphosphat nur Äthylen, Äthanol und Wasser.

a) Die Grundzüge des Zersetzungsmechanismus von  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  werden am deutlichsten bei der Beobachtung seiner *Zersetzung bei schrittweisem Aufheizen im Stickstoffstrom*. Die Einzeldaten enthält Tab. 4.

Tab. 4. Zersetzung des  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  beim Aufheizen im Stickstoffstrom

Zeit (Std.)	Temp. (°C)	Gew.-Verl. (Σ in %)	Debyo- gramm	Chromatogramm des festen Rückstandes	flüchtige Produkte
0	20	0	Et <sub>2</sub> Mo	Et <sub>2</sub> Mo	
18	130	2.6			
20	135	3.6			
22	160	5.8		Et <sub>2</sub> Mo, Di, Tri, Tet	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$
24	190	15.8		Et <sub>2</sub> Mo, Et <sub>2</sub> Di, EtDi, Di, Tri, Tet, Pe	$\text{C}_2\text{H}_4$
25.5	200	26.7		Et <sub>2</sub> Mo, Et <sub>2</sub> Di, EtDi, Di, Tri, Tet, Pe, Hx	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
26.5	217	43.8	amorph	Et <sub>2</sub> Mo, (EtDi), Di, Tri, Tet, Pe, Hx	$\text{H}_2\text{O}$
42	232	50.8	amorph	Di, Tri, Tet, Pe, Hx, Trim	
44	340	51.3	Trit, Trim, Madt	Di, Tri, Trim, Hp	

Zeichenerklärung: Et<sub>2</sub>Mo = Diäthylmonophosphat      Trit = Triphosphat (Tieftemperaturform)  
 Et<sub>2</sub>Di = Diäthyldiphosphat      Tet = Tetraphosphat  
 EtDi = Monoäthyldiphosphat      Pe = Pentaphosphat  
 Di = Diphosphat      Hx = Hexaphosphat  
 Tri = Triphosphat      Trim = Trimetaphosphat  
 Madt = MADDRELLSches Salz (Tieftemperaturform)

Unter diesen Bedingungen beginnt die Zersetzung bei 130°, verläuft dann bis 160° langsam, dann schneller, bis bei 340° ein von Äthylgruppen freies Produkt entsteht, das neben kleinen Mengen von Diphosphat und löslichem hochpolymerem Phosphat im wesentlichen Trimetaphosphat, MADDRELLSches Salz (tief) und Triphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , in der Tieftemperaturform enthält. Aus der Phosphorbilanz

als Triäthylphosphat flüchtig	~ 20.8 %
im Rückstand wasserlöslich	~ 41.9 %
im Rückstand unlöslich, MADDRELLSches Salz	34.6 %
	Σ 97.3 %

und dem im Rückstand vorliegenden (Na:P)-Verhältnis von 1.30:1 ergibt sich, wenn man die nur chromatographisch nachweisbaren kleinen Mengen an Diphosphat,

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , außer Acht lässt, die in Bezug auf den Phosphorgehalt angenäherte und nur summarisch aufzufassende Beziehung, die in quantitativer Hinsicht nur für die genannten Bedingungen gilt:

	Mole	Produkt	Bilanz
	1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$	~ 20 %
5 $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$	3.15	Phosphate mit $\text{Na} : \text{P} = 1 : 1$ (MADDRELLSches Salz + Polyphosphat) + Trimetaphosphat	~ 63 %
	0.85	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	~ 17 %
	5		100 %

Da als erste Zwischenprodukte neben dem Triäthylphosphat u.a. auch Diäthyl-diphosphat, Äthyldiphosphat und Oligophosphate auftreten — wahrscheinlich in Form ihrer Salze und besonders der sauren der Zusammensetzung  $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  —, in den flüchtigen Produkten aber kein Äther nachzuweisen ist, kann die von den früheren Autoren angenommene Reaktion (k) nicht zutreffen. Vielmehr wird sich nach der Disproportionierung des  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  in  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  gemäß Gl. (i) das  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  — wie unter Abschnitt 1, S. 2431 beschrieben — nach Gl. (a) in Äthylen und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zersetzen, das dann — im Prinzip wenigstens —, wie dort beschrieben, weiterreagiert. Da aber durch die Verflüchtigung des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$  das (Na:P)-Verhältnis vom Wert 1:1 im Ausgangsmaterial bis auf den Wert 1.3:1 ansteigt, kann das Endprodukt weder aus reinem Metaphosphat oder hochmolekularem Polyphosphat (MADDRELLSches Salz) noch aus reinem Diphosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , bestehen, das sich — wie auf S. 2431 gezeigt — aus  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  bildet. Tatsächlich entsteht als Rückstand auch ein Gemisch aus kondensierten Phosphaten mit einem (Na:P)-Verhältnis von 1:1 (MADDRELLSches Salz und Trimetaphosphat) und dem gut kristallisierenden Triphosphat  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  mit dem Atomverhältnis Na:P = 5:3.

Tab. 5. Zersetzung des  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  im geschlossenen Rohr

Zeit (Stdn.)	Temp. (°C)	Gew.-Verl. (Σ in %)	Debyogramm	Chromatogramm des festen Rückstandes	flüchtige Produkte
0	20	0	$\text{Et}_2\text{Mo}$	$\text{Et}_2\text{Mo}$	
2	170	3.3	amorph	$\text{Et}_2\text{Mo}$ , Di	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$
4	215	6.1	amorph	$\text{Et}_2\text{Mo}$ , $\text{Et}_2\text{Di}$ , $\text{EtDi}$ , Di, (EtMo)	
6	255	33.8	kristallin	$\text{Et}_2\text{Di}$ , $\text{EtDi}$ , Di, (EtMo)	$\text{C}_2\text{H}_4$
8	305	50.2	Trih, Madt	Di, Tri, Hp	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
29	305	52.2	Trit, Madh	Di, Tri, Hp	$\text{H}_2\text{O}$

Zeichenerklärung:  $\text{Et}_2\text{Mo}$  = Diäthylmonophosphat      Trit = Triphosphat (Hochtemperaturform)  
 $\text{EtMo}$  = Monoäthylmonophosphat      Trit = Triphosphat (Tieftemperaturform)  
 $\text{Et}_2\text{Di}$  = Diäthyldiphosphat      Hp = hochpolymeres Phosphat  
 $\text{EtDi}$  = Monoäthyldiphosphat      Madt = MADDRELLSches Salz (Tieftemperaturform)  
 $\text{Di}$  = Diphosphat      Madh = MADDRELLSches Salz (Hochtemperaturform)  
 $\text{Tri}$  = Triphosphat

b) Die Zersetzung des  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_4$  im geschlossenen Rohr verläuft im Prinzip ebenso wie die Reaktion in strömendem Stickstoff. Nur beginnt unter diesen Umständen die Zersetzung erst bei  $\sim 170^\circ$ , die intermediären Konzentrationen an chromatographisch nachweisbaren Zwischenprodukten, wie z.B. Äthyldiphosphaten, sind größer, und Oligophosphate mit Kettenlängen über  $n = 3$  werden nicht beobachtet.

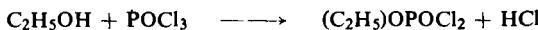
Frau Dr. WINKLER danken wir für zahlreiche Ratschläge bei der experimentellen Arbeit.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## a) Darstellung der Natriumäthylphosphate und der Vergleichssubstanzen für die Chromatographie

Die Natriummonoäthylphosphate  $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  und  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  wurden über Bariummonoäthylphosphat  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dargestellt.

Das Bariummonoäthylphosphat wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten: 1. Durch Umsetzung von  $\text{POCl}_3$  mit Äthanol nach SAUNDERS und Mitarb.<sup>9)</sup> wurde zunächst Äthyl-dichlorophosphat gewonnen:



41 g (0.25 Mol) davon wurden mit 1000 ccm Wasser gerührt und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  bis zur Neutralisation gegen Phenolphthalein eingetragen. Das dabei gemäß



entstandene Bariummonoäthylphosphat fällt als Monohydrat  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei Zugabe des gleichen Vol. Äthanol aus. Ausb. nach einmaligem Umfällen aus Wasser mittels Äthanol und Trocknen bei 60°: 42 g chromatographisch reines Bariummonoäthylphosphat.

$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (279.4) Ber. Ba 49.2 P 11.1 Gef. Ba 50.5 P 11.8 Ba:P = 0.97

2. Das Bariummonoäthylphosphat ließ sich auch durch Alkoholyse von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  nach W. WIEKER<sup>10)</sup> gewinnen. Dazu wurden 65 g  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  allmählich und unter Rühren in 175 ccm Äthanol eingetragen, die erhaltene Lösung noch  $1/2$  Stde. im Sieden gehalten und nach Eingießen in 1 l Wasser 1 Stde. gekocht. Nach Abkühlen wurde mit Bariumhydroxyd gegen Phenolphthalein neutralisiert, das ausgefallene Bariummonophosphat abfiltriert und durch Versetzen der Lösung mit dem gleichen Vol. Äthanol  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausgefällt. Ausb. nach Umfällen und Trocknen wie oben 63 g.

Gef. Ba 50.4 P 11.7 Ba:P = 0.98

Beim Eindampfen des Filtrates vom Bariumäthylphosphat i. Vak. zur Trockne und Extrahieren des Rückstandes mit 80-proz. Äthanol nach E. THILO und R. RÄTZ<sup>11)</sup> blieb Bariumdiäthylphosphat ungelöst zurück. Das durch einmaliges Umfällen aus währ. Lösung mittels Äthanol gereinigte Bariumdiäthylphosphat (Ausb. 4 g) diente als Testsubstanz bei der papierchromatographischen Untersuchung der festen Zersetzungprodukte.

**Dinatriummonoäthylphosphat:** Eine Lösung von 27 g Bariummonoäthylphosphat in 1200 ccm Wasser wurde auf eine große Ionenaustauschersäule, mit  $\text{Na}^+$  beladenes Kationenaustauschharz Wofatit F enthaltend, gegeben und aus der dabei erhaltenen Lösung von Dinatriummonoäthylphosphat das Salz nach Eindampfen i. Vak. durch Zusatz von Aceton zur Kristallisation gebracht. Ausb. 9 g (55% d. Th.).

$\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  (170.0) Ber. P 18.4 Gef. P 18.6

**Natriumhydrogenäthylphosphat:** Aus einer Aufschämmung von 37 g Bariummonoäthylphosphat in 400 ccm Wasser wurde durch Zugabe von 66 ccm 4 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das freie Monoäthylphosphat erhalten und durch Neutralisation mit Natronlauge bis  $p\text{H}$  4.1 in das saure Natriumsalz,  $\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$ , übergeführt, das beim Eindampfen i. Vak. und Eindunsten über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  kristallisierte. Ausb. 10 g (51% d. Th.).

$\text{NaH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$  (148.0) Ber. Na 15.55 P 20.92 Gef. Na 15.7 P 21.0 Na:P = 1.00

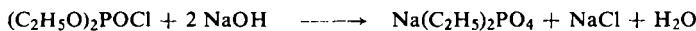
<sup>9)</sup> B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, F. WILD und I. G. E. WILDING, J. chem. Soc. [London] 1948, 703.

<sup>10)</sup> Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1953. <sup>11)</sup> Liebigs Ann. Chem. 572, 185 [1951].

*Natriumdiäthylphosphat*: Nach l.c.<sup>12)</sup> wurde *Phosphortrichlorid* mit Äthanol zu Diäthylphosphit umgesetzt, das mit Chlor zu Diäthyl-chlorophosphat und *HCl* reagierte:



Durch gleichzeitiges Eintropfenlassen von 46 g in 500 ccm 50-proz. Äthanol gelöstem *NaOH* (1.15 Mol) und 100 g (0.58 Mol) Diäthyl-chlorophosphat in 500 ccm 50-proz. Äthanol wurde das Säurechlorid hydrolysiert,



nach Stehenlassen über Nacht mit Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, durch Ausschütteln mit Äther das nicht umgesetzte Säurechlorid entfernt und das Hydrolysat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit absol. Äthanol extrahiert. Nach Konzentrieren der Lösung und Abkühlen kristallisierte das *Natriumdiäthylphosphat* in farblosen Nadeln. Ausb. 68 g (66.7% d. Th.).



Darstellung einer Lösung, die *Monoäthyldiphosphat* enthält: In einem Reagenzglas wurden 248.5 mg (1.61 mMol) *Diäthylsulfat*, 717 mg (1.61 mMol) *Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O* und 30 ccm wäbr. 15-proz. Äthanol vermischt. Beim Erwärmen auf 60° fand die Reaktion



statt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 60° war in der Lösung etwas Monoäthyldiphosphat neben viel unverändertem Diphosphat und wenig Monophosphat und Monoäthyl-monophosphat chromatographisch nachweisbar.

### b) Papierchromatographie

Die Papierchromatographie der Äthylphosphate wurde in enger Anlehnung an die von H. GRUNZE und E. THILO<sup>13)</sup> gegebene Arbeitsvorschrift auf Papier SCHLEICHER & SCHÜLL 2043 b mgl durchgeführt. Abweichend von dieser Methode wurden aber die Chromatogramme nach dem Besprühen mit der Entwicklerlösung 10 Min. bei 80–85° getrocknet, um die Phosphorsäureester zu hydrolyseren. Die *R<sub>F</sub>*-Werte der einzelnen Verbindungen schwankten etwas, wahrscheinlich infolge Alterns der Lösungsmittel. Die folgende Tabelle gibt ihre Mittelwerte und die daraus berechneten *R<sub>Monophosphat</sub>*-Werte.

Verbindung	saures Lösungsmittel		ammoniakal. Lösungsmittel	
	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>Monophosphat</sub></i>	<i>R<sub>F</sub></i>	<i>R<sub>Monophosphat</sub></i>
Diäthylmonophosphat	0.93	1.31	0.86	2.50
Monoäthylmonophosphat	0.87	1.22	0.49	1.40
Diäthyldiphosphat	0.71	1.00	0.67	1.91
Monophosphat	0.71	1.00	0.35	1.00
Monoäthyldiphosphat	0.63	0.89	0.44	1.26
Diphosphat	0.52	0.73	0.25	0.72
Triphosphat	0.40	0.56		
Tetraphosphat	0.33	0.46		
Trimetaphosphat	0.32	0.45	0.53	1.51
Pentaphosphat	0.25	0.35		

Der *R<sub>F</sub>*-Wert der Äthylphosphate ist um so höher, je mehr Äthylgruppen im Molekül vorhanden sind, was auf die höhere Löslichkeit der äthylierten Phosphate in der alkoholischen Phase der zur Chromatographie verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen ist.

<sup>12)</sup> Inorganic Synthesis, Vol. IV, S. 58 und 78, Verlag McGraw-Hill, London 1953.

<sup>13)</sup> S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. 1953, Nr. 5.

c) *Nachweis und Bestimmung der flüchtigen Zersetzungsprodukte*

Als flüchtige Zersetzungsprodukte waren Wasser, Äthanol, Äthylen, Äther und Triäthylphosphat zu erwarten.

Der Stickstoffstrom mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten wurde durch ein U-Rohr mit  $P_4O_{10}$  geleitet, dessen Gewichtszunahme der Summe Äthanol + Wasser entsprach. Das Äthanol wurde qualitativ nachgewiesen, indem eine geringe Menge des bei Absorption von Äthanol und Wasser aus den flüchtigen Zersetzungsprodukten z.T. verflüssigten  $P_4O_{10}$  in Wasser gelöst und papierchromatographisch auf Äthylphosphate geprüft wurde. Die Anwesenheit von Äthylphosphaten bewies die Entstehung von Äthanol bei der Zersetzung.

Der Nachweis von Äthylen erfolgte durch Überleiten der flüchtigen Zersetzungsprodukte über Äther, der in einer Kühlzelle mit flüssiger Luft gekühlt war, und Titration des gelösten Äthylens mit methanol.  $Br_2$ -Lösung nach H. P. KAUFMANN und J. BALTES<sup>14)</sup>. Infolge teilweisen Verdunstens des Äthylens gab diese Bestimmung keine quantitativ auswertbaren Ergebnisse.

Das *Triäthylphosphat* wurde durch Kühlung mit  $CO_2$ /Aceton oder flüssiger Luft aus dem Gasstrom mit den flüchtigen Zersetzungsprodukten in einer Kühlzelle kondensiert, durch Abrauchen mit einer Schwefelsäure/Salpetersäure-Mischung (1:1) aufgeschlossen, sodann wurde der Phosphor als  $Mg(NH_4)PO_4$  bzw.  $Mg_2P_2O_7$  bestimmt.

Zum Nachweis von Äther wurden die flüchtigen Produkte nach der Absorption von Äthanol und Wasser durch Kühlung mit flüssiger Luft kondensiert und das Äthylen nach beendeter Zersetzung durch Erwärmen auf 0° verdampft. Bei keiner Zersetzung blieb danach ein schwerer flüchtiger Rest übrig; ebenso trat niemals ein Geruch von Äther auf, so daß die Bildung von Äther bei den Zersetzung ausgeschlossen erscheint.

Wegen experimenteller Einzelheiten sei auf die Diplomarbeit von DIETRICH SCHULTZE, Humboldt-Univ. Berlin 1960, verwiesen.

<sup>14)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2514 [1937].

RUDOLF HÜTTEL und DORETT SCHRECK

**Notiz über Ichthyopterin**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Juni 1960)

Es wird nachgewiesen, daß es sich bei dem 1943 isolierten Ichthyopterin<sup>1)</sup> um die genuine Verbindung (6-[ $\alpha$ . $\beta$ -Dihydroxy-propyl]-isoxanthopterin) handelt. Ichthyopterin ist optisch aktiv.

Ichthyopterin ist vor längerer Zeit als der Hauptbestandteil violettblau fluoreszierender Inhaltsstoffe der Cyprinidenhaut isoliert worden<sup>1)</sup>. Bereits damals war auf die verwandtschaftliche Beziehung zum Isoxanthopterin hingewiesen worden. Vor kurzem hat TH. KAUFFMANN<sup>2)</sup> auf papierchromatographischem Weg überzeugend dargelegt, daß das violettblau fluoreszierende Hauptpterin der Goldfischhaut mit dem von R. TSCHESCHE und A. GLASER<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> R. HÜTTEL und G. SPRENGLING, Liebigs Ann. Chem. 554, 69 [1943].

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 625, 133 [1959]. <sup>3)</sup> Chem. Ber. 91, 2081 [1958].