Bildung von Diammoniumdihydrogendiphosphat durch spontane Kondensation der Amidophosphorsäure in wäßriger Lösung

Formation of Diphosphate from Amidophosphoric Acid in Aqueous Solution

Fritz Seel* und Norbert Klein

Fachrichtung Anorganische Chemie
der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Z. Naturforsch. **39b**, 121–122 (1984);
eingegangen am 1. August 1983

Amidophosphoric Acid, Diphosphates

A nearly saturated solution of amidophosphoric acid in water hydrolyses to yield diammonium diphosphate. This reaction provides a diphosphate synthesis in water starting with a solution of N-methylcarbamoylphosphate which is readily obtained through the action of methylisocyanate upon the aqueous solution of a hydrogenphosphate.

Es ist bekannt, daß Amidophosphorsäure (APS) [1] und ihre Ester [2–5] mit Phosphaten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln unter Bildung von Diphosphaten reagieren. Clark, Kirby und Todd [2] haben darüber berichtet, daß der Benzylester der APS beim Erhitzen in wasserhaltigem Benzylalkohol überraschenderweise weder hydrolytisch zersetzt wird, noch zum Dibenzylester der Phosphorsäure reagiert. Es entsteht vielmehr das Ammoniumsalz der symmetrischen Dibenzyldiphosphorsäure. Die Umsetzung wurde von Clark und Warren durch die Hydrolyse eines Teiles der APS und deren Kondensation mit dem primär gebildeten Ammoniumdihydrogenphosphat gedeutet [5] ($R = C_6H_5CH_2$):

Wir haben nun gefunden, daß auch nicht derivatisierte APS in nahezu gesättigten wäßrigen Lösungen nicht nur zu Ammoniumdihydrogenphosphat hydrolysiert, sondern überdies Diammoniumdihydrogendiphosphat bildet. Dadurch wird eine Beobachtung bestätigt, derzufolge bei der Hydrolyse des Phosphorsäuretriamids auch Kondensationsreaktionen ablaufen, nachdem APS entstanden ist [6]. (Bei der Zersetzung der Amidophosphorsäure in sehr verdünnten Lösungen, d. h. im Konzentrationsbereich um etwa 0,01 mol/l, entsteht kein Diphosphat [7].) Offensichtlich kann in dem Reaktionsschema von Clark und Warren auch $R = H$ gesetzt werden.

Die spontane Kondensation der APS in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur ist besonders bemerkenswert, weil bisher nur ein einziger anderer Fall einer nichtenzymatischen Kondensation von Monophosphat zu Diphosphat in wäßrigem Medium bekannt geworden ist: die Bildung von Calciumdiphosphat in der Suspension von Calciumhydrogenphosphat in einer Lösung von Kaliumcyanat [8, 9], bei der Carbamoylphosphat ein wesentliches Zwischenprodukt ist [10]. Die Synthese des Ammonium-N-methylcarbamoylphosphats durch Umsetzung von Methylisocyanat mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniumhydrogenphosphat [11], die Überführung des Carbamoylphosphats in Amidophosphat und Amidophosphorsäure [12] und deren spontane Umwandlung in Diphosphat ermöglichen die Lösung des zunächst unlösbar scheinenden Problems einer nichtenzymatischen POP-Kondensation im homogenen System einer wäßrigen Lösung!

Angaben zum zeitlichen Ablauf der Zersetzung der APS in einer nahezu gesättigten wäßrigen Lösung bei 33 °C enthält Tab. I. Erwähnt sei schließlich, daß sich wasserfreie APS beim Erhitzen auf 100 °C innerhalb von wenigen Stunden in Ammoniumpolyphosphat umwandelt [13].

Tab. I. Zeitlicher Ablauf der Hydrolyse einer 0,33 molalen Lösung von Amidophosphorsäure. x = Anteile in mol-Proz.

t/h	$x(\text{APS})$	$x(\text{PO}_4)$	$x(\text{P}_2\text{O}_7)$
0,5	73	27	–
1	49	41	10
2	23	54	23
3	11	60	29
4	5	63	32
5	3	65	32
8	–	67	33

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Seel.
0340–5087/84/0100–0121/\$ 01.00/0

Experimentelles

Amidophosphorsäure wurde aus Ammonium-N-methylcarbamoylphosphat [12] und nach der von Sheridan, Mc Cullough und Wakefield [14] angege-

benen Vorschrift dargestellt. Die Gehalte ihrer wäßrigen Lösungen an APS, PO_4 und P_2O_7 wurden ^{31}P -NMR-spektrometrisch bestimmt.

-
[1] R. W. Chambers und H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc. 80 , 3749 (1958).	[8] St. L. Miller und M. Parris, Nature (London) 204 , 1248 (1964).
[2] V. M. Clark, G. W. Kirby und A. Todd, J. Chem. Soc. 1957 , 1497.	[9] A. Beck und L. E. Orgel, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 54 , 664 (1965).
[3] J. G. Moffat und H. G. Khorana, J. Am. Chem. Soc. 80 , 3756 (1958).	[10] F. Seel und F. Schinnerling, Z. Naturforsch. 33b , 873 (1978).
[4] R. W. Chambers, P. Shapiro und V. Kurkov, J. Am. Chem. Soc. 82 , 970 (1960).	[11] F. Seel und N. Klein, Z. Naturforsch. 38b , 797 (1983).
[5] V. M. Clark und S. G. Warren, Proc. Chem. Soc. 1963 , 178.	[12] F. Seel und N. Klein, Z. Naturforsch. 38b , 804 (1983).
[6] S. Richter, W. Töpelmann und H. A. Lehmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 424 , 133 (1976).	[13] M. Goehring und J. Sambeth, Chem. Ber. 90 , 232 (1957).
[7] J. D. Chanley und E. Feageson, J. Am. Chem. Soc. 85 , 1181 (1963).	[14] R. C. Sheridan, J. F. Mc Cullough und Z. T. Wakefield, Inorg. Synth. 13 , 23 (1972).