

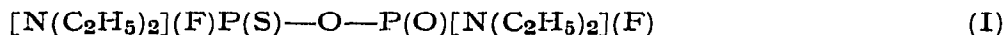
## EINE PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON FLUOR-THIONO-DIPHOSPHORSÄUREALKYLAMIDEN

C. STÖLZER\* UND A. SIMON\*\*

*Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Forschungsstelle Dresden, und  
Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule,  
Dresden (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. März 1962)

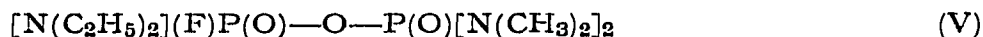
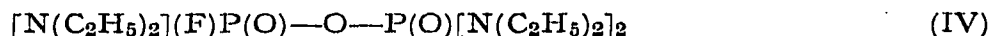
Im Verlaufe unserer Arbeiten über Derivate von Fluor-diphosphorsäuren<sup>1,2</sup> beschäftigten wir uns u.a. auch mit einer Verbindung folgender Struktur:



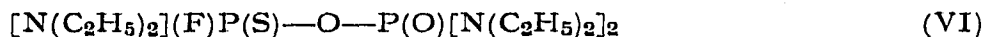
Einige Beobachtungen bei der Herstellung und Isolierung der Verbindung liessen vermuten, dass I die entsprechenden Dithiono- (II) und Dioxohomologen (III) als Nebenprodukte enthielt. Dieser Sachverhalt war analytisch nicht prüfbar, da sich II und III aus I infolge thermischer Symmetrifizierungsreaktionen in gleicher Menge bilden; zudem unterscheiden sich die Siedepunkte der drei Verbindungen nur wenig<sup>2</sup>.

Der Nachweis der drei Verbindungen im erhaltenen Syntheseprodukt gelang papierchromatographisch auf folgendem Wege: Nach zahlreichen Versuchen erwies sich eine Anordnung mit umgekehrten Phasen als geeignet. Die Substanzen werden auf ein mit Petroleum imprägniertes Papier (stationäre lipophile Phase) aufgetragen und mit 50 % Essigsäure (mobile hydrophile Phase) absteigend chromatographiert<sup>3</sup>. Hierbei blieb die Verbindung II in Startnähe, Verbindung I befand sich mit einem  $R_F$ -Wert von etwa 0.4 in der Mitte des Streifens, und Verbindung III war in Frontnähe anzutreffen. Die  $R_F$ -Werte der Flecke von II und III konnten mit den auf anderem Wege rein dargestellten Verbindungen<sup>2</sup> überprüft und bestätigt werden.

Die  $R_F$ -Werte werden bei dem beschriebenen Verfahren — von geringen Schwankungen abgesehen — ausschliesslich vom Verhältnis der Gruppen  $\text{P}=\text{S}/\text{P}=\text{O}$  im Molekül bestimmt. So zeigten Chromatogramme der nachstehend aufgeführten, an *anderen* Gerüststellen variierten Moleküle IV und V stets nur einen Fleck in Frontnähe, entsprechend der Abwesenheit von  $\text{P}=\text{S}$ -Gruppen:



Auf ähnliche Weise konnten in einem Produkt der erwarteten Struktur:



\* Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld (Deutschland).

\*\* Verstorben.

wieder (sehr geringe) Anteile des Dithiono- und des Dioxohomologen (IV) neben der Hauptsatz VI nachgewiesen werden, wobei die Lage der  $R_F$ -Werte wiederum nur vom  $P=S/P=O$ -Verhältnis im dargestellten Sinne abhängig war.

Wir glauben, dass sich das Verfahren auch zur Klärung von Problemen aus der Chemie andersartig substituierter Thiono-di- oder -polyphosphorsäurederivate benutzen lässt.

Bemerkenswert ist noch, dass die Chromatogramme der Verbindungen I und VI anstelle eines Fleckes mit mittlerem  $R_F$ -Wert deren zwei zeigten. Diese waren jedoch so eng benachbart, dass sie häufig kaum getrennt werden konnten. Es liegen also Produkte von praktisch gleichem  $P=S/P=O$ -Verhältnis vor, die sich möglicherweise nur durch verschiedene räumliche Struktur unterscheiden. Eine exakte Erklärung hierfür steht jedoch noch aus.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Aus Papier Schleicher & Schüll Nr. 2043A werden Streifen entsprechenden Formats zurechtgeschnitten und nach REINDEL UND HOPPE<sup>4</sup> zugespitzt. Man zieht die Streifen schnell durch ein Gemisch von Petroleum (Sdp. 200–240°)–Petroläther im Verhältnis 4:6, bewegt sie leicht schwenkend einige Male hin und her und presst sie zwischen Filterpapier ab. Mittels spitz ausgezogenen Glasstabes wird ein sehr kleiner Tropfen der (unverdünnten) Substanz auf den Startpunkt gesetzt. Nach 15–20 Min. wird der Streifen absteigend mit 50% Essigsäure chromatographiert. Die Atmosphäre der Kammer wird mit dem Laufmittel und etwas Petroleum gesättigt. Die Laufzeit beträgt 17–21 Stunden bei 18°. Danach wird der Streifen aus der Kammer genommen und auf Filterpapier liegend trocknen gelassen. Vorm Besprühen mit dem üblichen Molybdatreagenz<sup>5</sup> wird der Streifen zur Beseitigung des Petroleums 15 Min. bei 160° im Trockenschrank gehalten. Nach dem Aufbringen des Molybdatreagenzes wird 7 Min. auf 85–95° erwärmt. Danach muss der Streifen 4–7 Tage liegen bleiben. Dies ist zum völligen Abbau der thionoschwefelhaltigen Verbindungen erforderlich. Schwefelfreie Verbindungen werden dagegen sofort zersetzt. Zuletzt werden die Flecke durch Besprühen mit einer sehr verdünnten  $\text{SnCl}_2$ -Lösung sichtbar gemacht: Dunkelblaue Flecke auf blassblauem Grund.

Für die einzelnen Verbindungen wurden Flecke mit den in Tabelle I angegebenen  $R_F$ -Werten erhalten.

TABELLE I

Verbindung	$R_F$ -Werte für die Strukturen			
	$=P(S)-O-P(S)=$	$=P(S)-O-P(O)=$	$=P(O)-O-P(O)=$	
I	0.06	0.37	0.47	0.84
II	0.07	—	—	—
III	—	—	—	0.85
IV	—	—	—	0.86
V	—	—	—	0.90
VI	0.06	0.52	0.61	0.89

## DANK

Der eine von uns (C.St.) ist der Firma ISIS-Chemie, Zwickau/Sachsen, Deutschland, für die Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren zur papierchromatographischen Trennung von Fluor-thiono-diphosphorsäurealkylamiden mitgeteilt. Man chromatographiert auf petroleumgetränktem Papier mit 50 % Essigsäure. Die  $R_F$ -Werte sind nur vom Verhältnis der P=S/P=O-Gruppen im Molekül abhängig.

## SUMMARY

A procedure for the separation of fluoro-thiono-diphosphoric acid alkylamides by means of paper chromatography is reported. Chromatography is carried out on paper impregnated with petroleum and 50 % acetic acid serves as solvent. The  $R_F$  values depend only on the P=S/P=O ratio in the molecule.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> C. STÖLZER UND A. SIMON, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1323; 93 (1960) 2578; 94 (1961) 1976; *Naturwiss.*, 47 (1960) 229.
- <sup>2</sup> C. STÖLZER UND A. SIMON, *Naturwiss.*, 46 (1959) 377.
- <sup>3</sup> I. M. HAIS UND K. MACEK, *Handbuch der Papierchromatographie*, Band I, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena, 1958, S. 113, 672-675.
- <sup>4</sup> F. REINDEL UND W. HOPPE, *Naturwiss.*, 40 (1953) 245.
- <sup>5</sup> C. S. HANES UND F. A. ISHERWOOD, *Nature*, 164 (1949) 1107.

*J. Chromatog.*, 9 (1962) 224-226