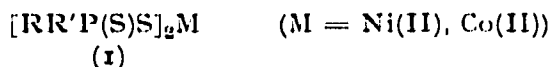


CHROM. 6533

**Note****Gaschromatographische Trennungen von Lewis-Basen an Nickel(II)-dithiophosphinatokomplexen  $[\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Ni}$** 

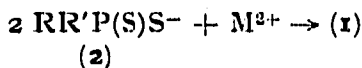
Nachdem wir mit gutem Erfolg koordinationspolymere Metallkomplexe bifunktioneller Dithiophosphinsäuren als Adsorbentien in der Säulenchromatographie<sup>1</sup> bzw. als stationäre Phase in der Gaschromatographie<sup>2</sup> verwendet hatten, versuchten wir, bei letzterer Methode die Koordinationspolymeren durch einfacher zugängliche planare bzw. tetraedrische Nickel(II)- und Kobalt(II)-dithiophosphinatokomplexe der allgemeinen Formel **1**



zu ersetzen.

Komplexe der Zusammensetzung **1**, von denen bekannt ist, dass sie unter reversibler Aufweitung ihrer Koordinationssphäre zur Adduktbildung mit Lewis-Basen befähigt sind, waren ursprünglich Ausgangspunkt für unsere Überlegung gewesen, eine Anwendung derartiger Verbindungen in der Chromatographie in Betracht zu ziehen<sup>1</sup>.

Für gaschromatographische Zwecke kamen allerdings nur solche Komplexe **1** in Frage, die sich durch relativ hohe Schmelzpunkte und hinreichende thermische Stabilität auszeichnen. Solche konnten wir nunmehr durch eine Umsetzung in wässrig-methanolischer Lösung nach



mit ca. 90% Ausbeute als in Wasser und organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliche Stoffe synthetisieren (s. Tabelle I).

Die Komplexbildner **2a** und **2b** (s. Tabelle II) erhielten wir sehr einfach nahezu quantitativ in Form von farblosen, gut kristallisierenden Ammoniumsalzen durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden mit Grignardreagenzien<sup>3-5</sup> und zwar aus *p*-Methoxyphenyl<sup>6</sup> bzw. 2-Thienylperthiophosphonsäureanhydrid<sup>7</sup> und 1-Naphthylmagnesiumbromid, nach der in Lit. 4 angegebenen allgemeinen Vorschrift.

Zur Verwendung als stationäre Phase bei gaschromatographischen Trennungen belegten wir Chromosorb W (AW-DMCS, 80-100 mesh) mit 4 Gew. % der Komplexe **2a** bis **2d** in Analogie zu einem von uns bereits beschriebenen Verfahren<sup>2</sup>.

Mit den so präparierten Säulen versuchten wir die Trennung verschiedener Lewis-Basen, die jedoch lediglich mit den thermisch beständigeren Ni(II)-Komplexen **2a** und **2c** zu guten Resultaten führten.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen III-V zusammengefasst. Hierbei gelten in allen Fällen folgende allgemeine Bedingungen: Gaschromatograph 5750 D Hewlett-Packard; Säulenlänge 3500 mm; lichte Weite 1,5 mm; Detektor W.L.D. (320 °C);

TABELLE I

KOMPLEXE  $[RR'P(S)]_2M$ 

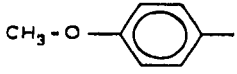
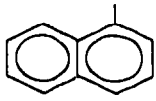
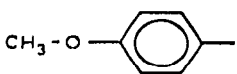
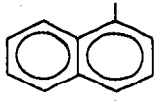
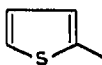
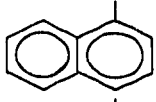
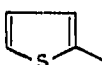
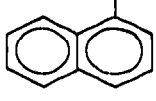
<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>M</i>	<i>Fp.</i> (°C)	<i>Farbe</i>	<i>Magnet. Moment B.M.</i>
<b>1a</b> 		Ni(II)	299-302	grauviolett	diamagnetisch
<b>1b</b> 		Co(II)	140 (Zers.)	blaugrün	4.55 (295.1°K)
<b>1c</b> 		Ni(II)	299-301	braun	diamagnetisch
<b>1d</b> 		Co(II)	143-146	grün	4.25 (295.2°K)

TABELLE II

KOMPLEXBILDNER  $RR'P(S)SNH_4$ 

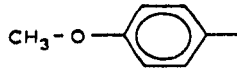
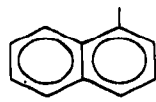
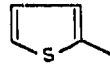
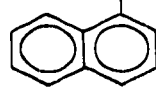
<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>Fp.</i> (°C)
<b>2a</b> 		222 -229
<b>2b</b> 		216.5-217.5

TABELLE III

RELATIVE RETENTIONSOLUMINA VON AMINEN UND THIOPHEN

Trägergasstrom: 48.0 bzw. 45.9 ml He/min; Temperatur: 100° C isotherm.

<i>Amine</i>	<i>Chromosorb + 4 Gew. %</i>	
	<b>1a</b>	<b>1c</b>
Pyridin	1.49 (a)	1.50 (a)
Tributylamin	2.56 (a)	3.00 (a)
N,N-Dimethylbenzylamin	1.98 (a)	2.11 (a)
N,N-Dimethyl-2-äthylhexylamin	1.68 (a)	1.75 (a)
Dimethyläthanolamin	1.50 (a)	1.44 (a)
Dimethylcyclohexylamin	1.33 (a)	1.40 (a)
Anilin	10.15 (a)	7.16 (a)
Triäthylamin	0.49 (b)	0.41 (b)
Thiophen	0.46 (b)	0.52 (b)

TABELLE IV

## RELATIVE RETENTIONSOLUMINA VON N-HETEROCYCLEN

Trägergasstrom: 50,0 bzw. 51,0 ml He/min; Temperatur: 110° C isotherm.

Lewis-Base	Chromosorb + 4 Gew. %	
	1a	1c
Pyrrol	1.74 (c)	1.78 (c)
2-Picolin	1.89 (c)	1.44 (c)
3-Picolin	2.24 (c)	2.49 (c)
4-Picolin	2.53 (c)	2.45 (c)

TABELLE V

## RELATIVE RETENTIONSOLUMINA VON PHOSPHITEN

Trägergasstrom: 50,0 bzw. 49,0 ml He/min; Temperatur: 120° C isotherm.

Phosphite	Chromosorb + 4 Gew. %	
	1a	1c
Trimethylphosphit	1.17 (c)	—
Dimethylphosphit	3.87 (c)	2.60 (c)
Triäthylphosphit	1.83 (c)	1.61 (c)
Diäthylphosphit	6.11 (c)	3.49 (c)
Diäthyltrimethylsilylphosphit	4.67 (c)	1.57 (c)

Injektionsblock 250 °C; Papiervorschub 2,5 cm/min; Brückenstrom 150 mA; Standard: (a) Diäthylamin, (b) N,N-Dimethylbenzylamin, (c) Triäthylamin.

Mit den bequem erhältlichen Komplexen **1a** und **1c** ist mithin ein guter Trenneffekt zu erzielen, der, wie Vergleichsmessungen zeigten, im Falle der Picoline und einiger Phosphite noch ausgeprägter ist, als bei Verwendung der in Lit. 2 beschriebenen Koordinationspolymeren<sup>8</sup>.

Auch im vorliegenden Fall blieben die Gasdurchflussmengen und Retentionsvolumina selbst nach vielstündiger Benutzung der Säulen unverändert.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. STEINBERGER für die Überlassung von Diäthyltrimethylsilylphosphit.

Institut für Anorganische Chemie,  
Universität Düsseldorf,  
Ulenbergstrasse 127/129, 4 Düsseldorf (B.R.D.)

JÜRGEN DELVENTHAL  
HELMUT KECK  
WILHELM KUCHEN

- 1 W. KUCHEN, J. DELVENTHAL UND H. KECK, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 485; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 435.
- 2 J. DELVENTHAL, H. KECK UND W. KUCHEN, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 832; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 830.
- 3 H. HOFFMANN UND G. SCHUMACHER, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 2963.
- 4 K. DIEMERT UND W. KUCHEN, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 544; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 508.
- 5 O. N. GRISHINA, L. M. KOSOVA UND S. M. KLYUCHANSKAYA, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 9, 1995.
- 6 M. Z. LECHER, R. A. GREENWOOD, K. C. WHITEHOUSE UND T. H. CHAO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 5018.
- 7 H. HIRAI UND H. YOSHIOKA, *C.A.*, 71 (1969) 50213.
- 8 J. DELVENTHAL, H. KECK UND W. KUCHEN, unveröffentlichte Ergebnisse.

Eingegangen am 27. November 1972