

CHROM. 8411

## Note

### Zur Gaschromatographie vollständig substituierter cyclischer Alkoxyphosphazene

P. SCHULZ, R. VÎLCEANU und D. CIUBOTARIU

Centrul de Chimie Timișoara, Timișoara (Rumänien)

(Eingegangen am 18. März 1975)

In der Chemie der Derivate cyclischer Phosphornitridchloride spielen chromatographische Trennverfahren eine bedeutende Rolle. Einerseits ermöglichen sie die Analyse cyclischer Oligomergemische, andererseits die Trennung der bei verschiedenen Reaktionen anfallenden, zum Teil recht zahlreichen Substitutionsprodukte<sup>1</sup>. In steigendem Masse werden in diesem Bereich chromatographische Verfahren auch präparativ eingesetzt.

Papier- und dünnschichtchromatographische Trennmethode werden sowohl zur Trennung der oligomeren cyclischen Phosphornitridchloride verwendet<sup>2</sup>, als auch im Falle ihrer Substitutionsprodukte<sup>3</sup>. Neben der Hochdruckflüssigkeitschromatographie dürfte den genannten Verfahren im Falle instabiler Derivate dieser Substanzklasse auch in Zukunft grosse Bedeutung zukommen.

In steigendem Umfang finden auf diesem Gebiet auch gaschromatographische Verfahren Anwendung. Die meist gute thermische Beständigkeit der cyclischen Phosphazenderivate ermöglicht eine gaschromatographische Trennung sowohl der oligomeren Chloride<sup>4,5</sup> als auch der teilweise oder vollständig substituierten Produkte, z.B. der Amide<sup>6-9</sup>.

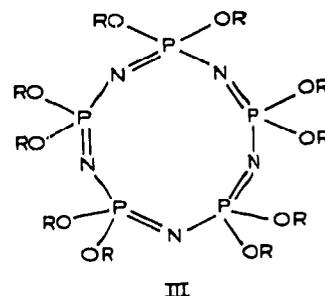
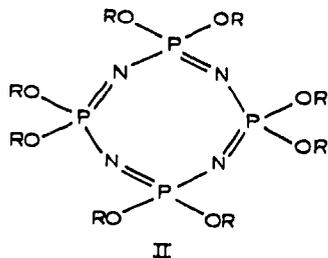
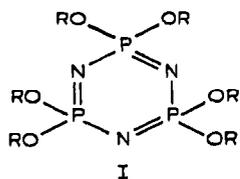
Die technische Anwendung vollständig substituierter cyclischer Alkoxyphosphazene<sup>10</sup> macht die Gaschromatographie dieser in ihrer Mehrzahl unzersetzt verdampfbaren Verbindungen<sup>11</sup> aktuell.

Vorliegende Untersuchung umfasst die vollständig substituierten Esterreihen des trimeren (I), tetrameren (II) und pentameren Phosphazenenrings, (III); R = Methyl, Äthyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl und *n*-Amyl.

#### EXPERIMENTELLES

##### Reagenzien und Standard

Die Ester I, II und III wurden nach dem Verfahren von Fitzsimmons und Shaw<sup>11</sup> aus den Chloriden dargestellt. Aus dem nach Wunsch *et al.*<sup>12</sup> dargestellten Gemisch oligomerer cyclischer Chloride wurde durch fraktionierte Vakuumdestillation das Trimere isoliert und aus Toluol umgelöst. Der Rückstand ergab nach mehrfachem Umlösen aus Toluol Tetrameres in reinem Zustand. Die Aufarbeitung der anfallenden Mutterlösung ergab Pentameres. Die Reinheitsbestimmung erfolgte gaschromatographisch<sup>5</sup> (Trimeres 99.5%, Tetrameres 98% und Pentameres über



I = 1,1,3,3,5,5-Hexaalkoxy-cyclotriphosphaza-1,3,5-trien; II = 1,1,3,3,5,5,7,7-Octaalkoxy-cyclotetraphosphaza-1,3,5,7-tetraen; III = 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-Decaalkoxycyclopentaphosphaza-1,3,5,7,9-pentaen.

95%). Bei der Veresterung der auf diese Weise erhaltenen Chloride mit Alkoholat bzw. Alkohol-Pyridin unter strengstem Feuchtigkeitsausschluss fallen nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches Rohprodukte an, die gaschromatographisch durchschnittlich 95% Reinsubstanz enthalten. Daher konnte für die vorliegende Untersuchung auf eine weitere Reinigung durch Umlösen (Methylester) bzw. Vakuum- oder Molekulardestillation verzichtet werden.

Die Infrarotspektren der erhaltenen Esterreihen wurden aufgenommen. Das Vorhandensein der charakteristischen, vom Alkylrest wenig beeinflussten Ring-schwingung (Trimeres  $\approx 1230 \text{ cm}^{-1}$ , Tetrameres  $\approx 1320 \text{ cm}^{-1}$  und Pentameres  $\approx 1365 \text{ cm}^{-1}$ ) die für verschiedene Ringgrößen charakteristisch ist, kennzeichnet die Esterreihen I, II und III.

Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurden verdünnte Lösungen der Ester in Diäthyläther angesetzt. Der verwendete Diäthyläther war *pro analysi*.

### Gaschromatographie

Folgende Säulen wurden eingesetzt: A, 1 m  $\times$  2 mm rostfreier Stahl, gefüllt mit 3% OV-1 auf Chromosorb W silanisiert, 100–120 mesh; B, 1 m  $\times$  2 mm rostfreier Stahl, gefüllt mit 3% OV-7 auf Chromosorb W silanisiert, 100–120 mesh. Die Füllungen wurden im Rotationsverdampfer hergestellt. Der eingesetzte Gaschromatograph war ein Modell 2400 V von Carlo Erba (Mailand, Italien) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Trägergas war Wasserstoff, 20 ml/Min.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Vollständig substituierte Alkoxyphosphazene sind schwerflüchtige, thermisch recht stabile Festkörper bzw. Flüssigkeiten. Eine für diese Klasse typische Umlagerungsreaktion, die bei höheren Temperaturen stattfindet<sup>13</sup>, konnte unter gaschromatographischen Trennbedingungen nicht beobachtet werden.

Die in Tabelle I zusammengefassten Retentionsindizes der drei Esterreihen I, II und III mussten infolge der grossen Retentionsunterschiede in vier verschiedenen Temperaturbereichen ermittelt werden. Kleine Prozentsätze (3%) von Flüssigphasen geringer Polarität (OV-1 und OV-7) und hohe Temperaturen waren erforderlich, um die Retentionszeiten der höheren Homologen in Grenzen zu halten. Die graphisch dargestellten Retentionsindizes an OV-1 zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Ringgrösse (Fig. 1) und von der Länge des linearen Alkylrestes (Fig. 2), mit der üb-

TABELLE I

## RETENTIONSINDIZES DER VOLLSTÄNDIG SUBSTITUIERTEN CYCLISCHEN ALKOXYPHOSHAZENE

Phosphazene	Alkylrest R	Retentionsindex (Temperatur, °C)	
		OV-1	OV-7
Trimeres	CH <sub>3</sub>	1628 (150)	1805 (150)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1837 (150)	1984 (150)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2186 (200)	2352 (200)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2638 (200)	2795 (200)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3070 (250)	3230 (250)
Tetrameres	CH <sub>3</sub>	1935 (150)	2133 (150)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2068 (200)	2250 (200)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2520 (200)	2688 (200)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2995 (250)	3145 (250)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3526 (250)	3665 (250)
Pentameres	CH <sub>3</sub>	2245 (200)	2475 (200)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2316 (200)	2502 (200)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2863 (200)	2960 (250)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3360 (250)	3482 (250)
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3930 (280)	4020 (280)

lichen Ausnahme der Methylester.

Die hohen Retentionsunterschiede innerhalb der untersuchten Reihen sind auf das Vorhandensein mehrerer gleichartiger Alkylgruppen im selben cyclischen Estermolekül zurückzuführen. Die verschiedene Anzahl von Alkylgruppen (Trimeres 6 Reste, Tetrameres 8 Reste, Pentameres 10 Reste) bedingt einen rascheren Anstieg der Retentionsindizes mit wachsender Ringgröße (Fig. 2).

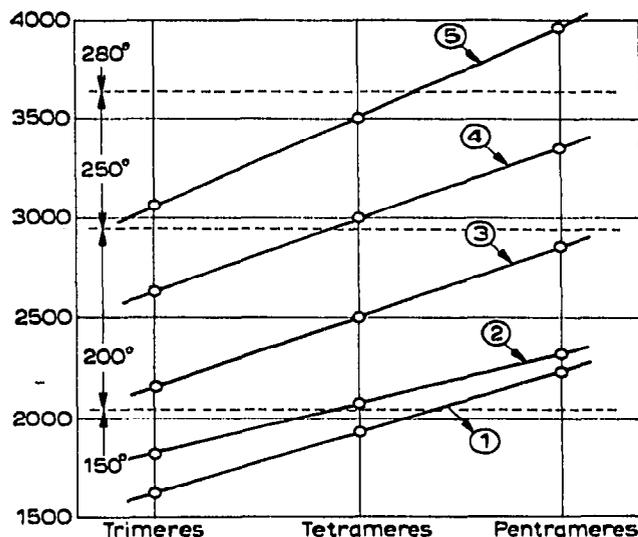


Fig. 1. Abhängigkeit der Retentionsindizes der cyclischen Alkoxyphosphazene von der Ringgröße. Die Werte sind Tabelle I entnommen und die entsprechenden Temperaturbereiche sind eingezeichnet. 1, Methylester; 2, Äthylester; 3, *n*-Propylester; 4, *n*-Butylester; 5, *n*-Amylester.

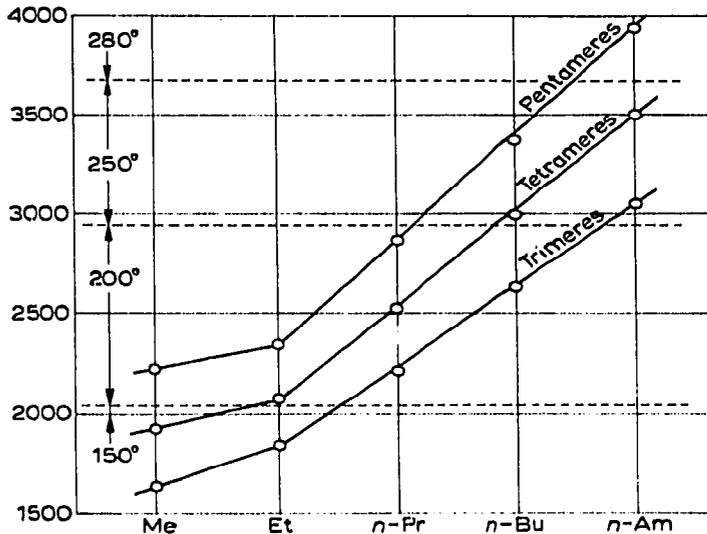


Fig. 2. Abhängigkeit der Retentionsindizes der cyclischen Alkoxyphosphazene von der Grösse des linearen Alkylrestes. Die Werte sind Tabelle I entnommen und die Temperaturbereiche sind eingezeichnet.

Die gleichzeitige optimale gaschromatographische Erfassung eines Gemisches der Ester aus den Reihen I und II ( $R = \text{Methyl, Äthyl, } n\text{-Propyl, } n\text{-Butyl und } n\text{-Amyl}$ ) ist durch temperaturprogrammierte Trennung möglich (Fig. 3).

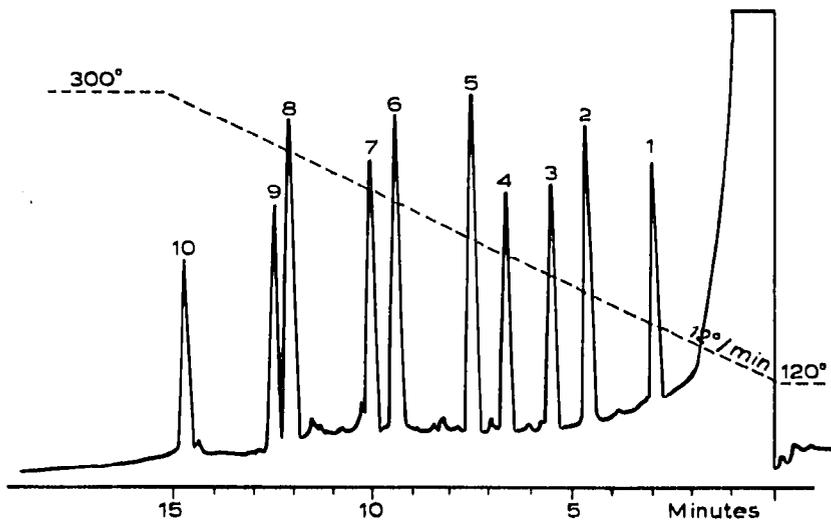


Fig. 3. Temperaturprogrammierte Trennung eines cyclischen Alkoxyphosphazengemisches an Säule A. Der Temperaturverlauf ist eingezeichnet. Injektortemperatur,  $300^{\circ}$ ; Detektortemperatur,  $300^{\circ}$ ; Wärmeleitfähigkeitsdetektor; Trägergas: Wasserstoff, 20 ml/min. 1, I,  $R = \text{Methyl}$ ; 2, I,  $R = \text{Äthyl}$ ; 3, II,  $R = \text{Methyl}$ ; 4, II,  $R = \text{Äthyl}$ ; 5, I,  $R = n\text{-Propyl}$ ; 6, II,  $R = n\text{-Propyl}$ ; 7, I,  $R = n\text{-Butyl}$ ; 8, II,  $R = n\text{-Butyl}$ ; 9, I,  $R = n\text{-Amyl}$ ; 10, II,  $R = n\text{-Amyl}$ .

## LITERATUR

- 1 S. Pantel und M. Becke-Goehring, *Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie*, Springer, Berlin, 1969, S. 69.
- 2 E. Uhlig und H. Eckert, *Z. Anal. Chem.*, 204 (1965) 332.
- 3 R. Keat und R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2215.
- 4 F. G. R. Gimblett, *Chem. Ind. (London)*, (1958) 365.
- 5 K. S. Brenner, *J. Chromatogr.*, 57 (1971) 131.
- 6 E. Niecke, H. Thamm und D. Boehler, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 261.
- 7 B. Green, D. B. Sowerby und P. Clare, *J. Chem. Soc.*, (1971) 3487.
- 8 B. Green und D. B. Sowerby, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 3687.
- 9 P. Clare und D. B. Sowerby, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 729.
- 10 L. E. A. Godfrey und J. W. Schappel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 9 (1970) 426.
- 11 B. W. Fitzsimmons und R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1735.
- 12 G. Wunsch, R. Schiedermaier, V. Kiener, E. Fluck und G. Heckmann, *Chem.-Ztg.*, 21 (1970) 832.
- 13 B. W. Fitzsimmons und R. A. Shaw, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1961) 258.