

Vakuum verblieb ein farbloser, fester Rückstand. Der Dampfdruck von (1)<sub>5</sub> ist zu gering, um eine Aufnahme des Elektronenspektrums in der Gasphase zu erlauben.

Eingegangen am 16. Februar 1972 [Z 617]

[1] a) Synthese nach B. J. Armitage, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 1993; b) UV-Spektren siehe K. K. Georgieff u. Y. Richard, Can. J. Chem. 36, 1280 (1958), und dort zit. Lit.

[2] a) W. Hunsmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 83, 213 (1950); b) F. Bohlmann, ibid. 84, 785 (1951); c) J. B. Armitage, C. L. Cook, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2010.

[3] J. B. Armitage u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2005.

[4] E. Heilbronner, V. Hornung u. E. Kloster-Jensen, unveröffentlichte Ergebnisse.

[5] E. Kloster-Jensen, C. Pascual u. R. Tabacchi, noch unveröffentlicht.

[6] C. L. Cook, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1952, 2883.

[7] R. Eastmond u. D. R. M. Walton, Chem. Commun. 1968, 204.

[8] B. G. Shakovskoi, M. D. Stadnichuk u. A. A. Petrov, Zh. Obshch. Khim. 35, 1714 (1965); Chem. Abstr. 64, 2119 (1966).

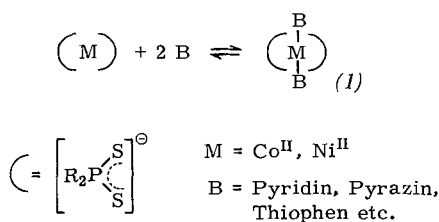
[9] Bis(trimethylsilyl)tetraacetylen, Fp=95–97°C; Dr. D. R. M. Walton, persönliche Mitteilung nach Beendigung der vorliegenden Arbeit; vgl. [7].

[10] N. V. Komarov, O. G. Yarosh u. I. N. Astaf'eva, Zh. Obshch. Khim. 36, 907 (1966); Chem. Abstr. 65, 10607 (1966).

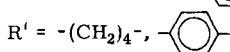
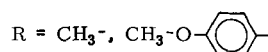
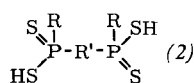
## Koordinationspolymere Metallkomplexe bifunktioneller Dithiophosphinsäuren und ihre Verwendung als Adsorbentien in der Chromatographie

Von Wilhelm Kuchen, Jürgen Delventhal und Helmut Keck<sup>[\*]</sup>

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen, daß planare Ni(II)- und tetraedrische Co(II)-Dithiophosphinato-Komplexe gewisse Lewis-Basen leicht und reversibel unter Bildung oktaedrischer Komplexe des Typs (1) anzulagern vermögen<sup>[1–3]</sup>.

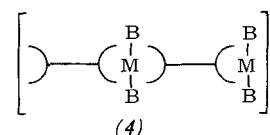
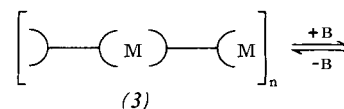


Nachdem kürzlich in unserem Arbeitskreis ein elegantes Verfahren zur Synthese bifunktioneller Dithiophosphinsäuren des Typs (2) gefunden worden war<sup>[4, 5]</sup>, erschien es



[\*] Prof. W. Kuchen, Dipl.-Chem. J. Delventhal und Dipl.-Chem. H. Keck  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129

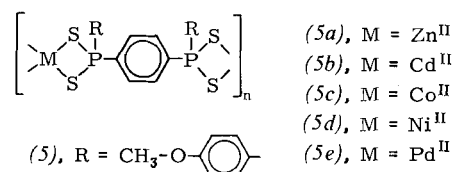
reizvoll, das Komplexbildungsvermögen auch dieser Säuren zu untersuchen. Wir hofften, hierbei Koordinationspolymere der Zusammensetzung (3) zu erhalten, die zur



reversiblen Aufweitung ihrer Koordinationssphäre unter Bildung der Addukte (4) imstande sein sollten. Sie wären damit u. a. als spezifische Adsorbentien für bestimmte Lewis-Basen geeignet.

Zur Herstellung von Koordinationspolymeren des Typs (3) setzten wir wäßrige Lösungen von Metallsalzen und das Dinatriumsalz der *p*-Phenylendi(methoxyphenyldithiophosphinsäure)<sup>[5]</sup> in Gegenwart von CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur während mehrerer Stunden unter kräftigem Rühren miteinander um.

Hierbei scheiden sich in ca. 90% Ausbeute die Koordinationspolymere [ML]<sub>n</sub> (5) sowie der entsprechende



Chrom(III)-Komplex [CrL<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub> (6) als z. T. tiefgefärbige, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlösliche Festkörper ab, die sich thermisch und chemisch als sehr stabil erweisen. Magnetische und elektronenspektroskopische Befunde zeigen, daß das Metallion in (6) eine oktaedrische, in (5c) eine tetraedrische und in (5d) sowie (5e) eine planare Koordinationsgeometrie besitzt.

Durch Behandlung von (5b), (5c) oder (5d) mit Lewis-Basen, z. B. sekundären oder tertiären Aminen, entstehen z. T. unter Farbänderung Addukte, die im Fall des Pyridins in ihrer Stöchiometrie den Verbindungen (4) entsprechen.

Die spezifische Adsorptionswirkung derartiger Verbindungen wurde am Beispiel der Co(II)- und Ni(II)-Komplexe näher untersucht. Hierzu wurden (5c) und (5d), vermischt mit einem inerten Material, in Säulen gefüllt, auf die dann Lösungen der Lewis-Basen in Pentan gegeben wurden. Zur Kontrolle des Trenneffektes wurden die mit Pentan erhaltenen Eluate gaschromatographisch untersucht.

[1] A. Judat, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1964.

[2] W. Kuchen u. A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967).

[3] K. Diemert u. W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 2592 (1971).

[4] K. Diemert u. W. Kuchen, Angew. Chem. 83, 544 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 508 (1971).

[5] K. Diemert, Dissertation, Universität Düsseldorf 1972.

Hierbei zeigte sich, daß die Komplexe (5c) und (5d) Amine unterschiedlich stark zu adsorbieren vermögen, so daß z. B. auf diese Weise das stärker adsorbierte Pyridin von Diäthyl-, Triäthyl- und Tributylamin, sowie Diäthyl- von Tributylamin getrennt werden kann. Mit (5c) läßt sich darüberhinaus auch ein Triäthylamin/Tributylamin-Gemisch trennen.

Durch protonenhaltige Lösungsmittel (z. B. ein Gemisch aus Methanol/Benzol und verdünnter Essigsäure) kann die Säulenfüllung regeneriert werden. (5c) und (5d) eignen sich demnach als spezifische Adsorbentien. Mit Pyridin ließen sich experimentell ca. 90% der berechneten Kapazität erreichen.

Eingegangen am 13. März 1972 [Z 618]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Untersuchungen zur Kinetik von Festkörperreaktionen: Reaktionskonstanten erster und zweiter Art

Von Hermann Schmalzried<sup>[\*]</sup>

Mit einer thermogravimetrischen Technik wurde die Kinetik von Spinell- und Silicatbildungsreaktionen studiert. Es ergibt sich in allen Fällen zunächst ein lineares Reaktionsgesetz in Analogie zu vielen Zundervorgängen. Die Deutung des Mechanismus der zugehörigen geschwindigkeitsbestimmenden Phasengrenzreaktion ist heute noch nicht gesichert; es werden zumindest bei Spinellen Versetzungsbewegungen an der Phasengrenze fest/fest vermutet.

Das für den weiteren Verlauf der Reaktion gefundene parabolische Reaktionsgesetz kann für die Spinellbildung quantitativ durch entgegengesetzte Kationendiffusion im

Reaktionsprodukt gedeutet werden. Für die Bildung einfacher Orthosilicate liegen die Dinge komplizierter, da hier aufgrund unabhängig durchgeführter Diffusionsmessungen gefunden wurde, daß die Beweglichkeiten von Silicium-Ionen und Sauerstoff-Ionen in dieselbe Größenordnung fallen und erstaunlich hoch liegen [ $D_{\text{Si}}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4) \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  (1300 °C);  $D_{\text{O}}(\text{Co}_2\text{SiO}_4) \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  (1300 °C)]. Diffusionsmessungen in Gläsern scheinen jedoch dieses Verhalten der Bestandteile der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu bestätigen.

Falls die Ausgangsoxide ineinander löslich sind, treten in ihnen Transportvorgänge auf, die bei der Beurteilung der Gesamtkinetik zu berücksichtigen sind. Es werden darum Reaktionskonstanten erster und zweiter Art definiert und mathematisch zueinander in Beziehung gesetzt. Reaktionskonstanten erster Art beschreiben eine Festkörperreaktion, die von reinen Ausgangsoxiden ausgeht. Reaktionskonstanten zweiter Art beschreiben solche Festkörperreaktionen, bei welchen sich das einphasige Reaktionsprodukt aus seinen beiden gesättigten Nachbarphasen bildet.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 7. Februar 1972] [VB 335]

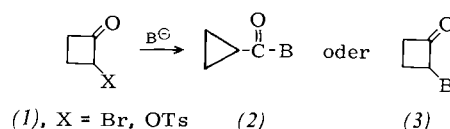
[\*] Prof. Dr. H. Schmalzried  
Institut für Theoretische Hüttenkunde der  
Technischen Universität Clausthal  
3392 Clausthal-Zellerfeld

## RUNDSCHAU

**Die vielseitige Verwendbarkeit von Organokupfer(I)-Verbindungen und Organocupraten** in der organischen Synthese behandelt J. F. Normant in einer Übersicht. Beide Reagentien sind häufig vorteilhafter einsetzbar als die üblichen Organometall-Verbindungen. Die Kondensationen mit Organokupfer(I)-Verbindungen  $\text{R}-\text{Cu}$  erfordern z. T. die Verwendung aprotischer Lösungsmittel (DMF, DMSO), eines Salzes oder eines neutralen Komplexbildners (Phosphan, Thioäther, Pyridin). Die Homocuprate,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ , sind – besonders für nucleophile Substitutionen von Halogenderivaten – häufig den Organolithium-Verbindungen überlegen. In der Acetylenreihe müssen gemischte Cuprate,  $\text{RR}'\text{CuLi}$ , eingesetzt werden. [Organocopper(I) Compounds and Organocuprates in Synthesis. Synthesis 1972, 63–80; 142 Zitate]

[Rd 493–M]

**Kontraktionen des Cyclobutanrings**, die ohne Beteiligung von Carboniumionen verlaufen, betrachten in einer Übersicht J. M. Conia und J. R. Salaün. Die Reaktion von 2-Brom (oder 2-Tosyloxy)-cyclobutanonen (1) mit nucleophilen Reagentien ist keine klassische Favorskii-Umlagerung, sondern als eine Art Semibenzil-Umlagerung anzusehen.



sehen. Je nach Reagens  $\text{B}^\ominus$  erhält man Verbindung (2) und/oder (3). Diese besonders leicht, z. B. schon mit Was-