

This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 73¹ HYDROGENOLYSESTUDIEN VON SCHWEFEL-UND PHOSPHOR- VERBINDUNGEN AN RANEY-NICKEL (Ra-Ni)—EINE MATERIALSAMMLUNG

Leopold Horner^a; Ulrich Kaps^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, Mainz

To cite this Article Horner, Leopold and Kaps, Ulrich(1985) 'STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 73¹ HYDROGENOLYSESTUDIEN VON SCHWEFEL-UND PHOSPHOR-VERBINDUNGEN AN RANEY-NICKEL (Ra-Ni)—EINE MATERIALSAMMLUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 22: 3, 291 — 302

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508073368

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508073368>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

STUDIEN ZUM VORGANG DER WASSERSTOFFÜBERTRAGUNG 73¹ HYDROGENOLYSESTUDIEN VON SCHWEFEL- UND PHOSPHOR-VERBINDUNGEN AN RANEY-NICKEL (Ra-Ni)—EINE MATERIALSAMMLUNG

LEOPOLD HORNER und ULRICH KAPS

*Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz*

(Received December 20, 1984)

The desulfurization and dephosphorization with Raney-Nickel (Ra-Ni) is investigated under standard conditions using the following types of compounds: Mercaptanes, thioethers, di- and trisulfides, sulfonium salts, sulfoxides, sulfones, sulfonic acid derivatives, bidental thioethers before and after the chelation, tertiary phosphines and phosphites, phosphonium salts and amidophosphonium salts, phosphine-metall-complexes, model compounds containing sulfur and phosphorus in the same molecule and samples of aerosil the surface of which is modified with S- and P-functions.

The degree of the desulfurization and dephosphorization is dependent on the amount and availability of the "structural bonded" hydrogen in Ra-Ni.

Desactivators (olefines, amines and metal salts) diminish the desulfurization. Ra-Ni S-saturated with diphenylsulfide takes up more sulfur in contact with CS₂ and Na₂S₂O₃. Ra-Ni heated up to higher temperatures or aged shows a strongly diminished capability for the desulfurization. Ra-Ni (undoped and doped) is a much stronger acceptor for sulfur than other Raney-catalysts (Ra-Co, Ra-Fe, Ra-Cu, Ra-Ag). The gas evolved by the interaction of CS₂ and Na₂S₂O₃ with Ra-Ni is collected and analyzed.

Die Desulfurierung und Dephosphorierung folgender Verbindungstypen an Raney-Nickel (Ra-Ni) wird unter Standardbedingungen untersucht: Mercaptane, Thioether, Di- und Trisulfide, Sulfoniumsalze, Sulfoxide, Sulfone, Sulfonsäurederivate, bidentale Thioether vor und nach der Chelatisierung, tertiäre Phosphine und Phosphite, Phosphoniumsalze und Amidophosphoniumsalze, Phosphin-Metall-Komplexe, Modellverbindungen, die in der gleichen Moleköl Schwefel und Phosphor enthalten, sowie mit S- und P-Verbindungen grenzflächenmodifizierte Aerosile.

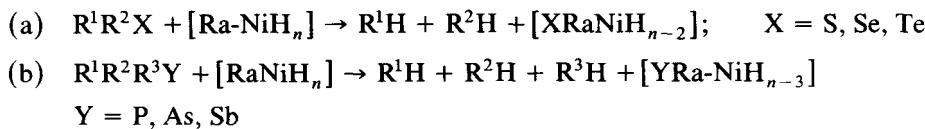
Der Desulfurierungs- und Dephosphorierungsgrad hängt von der Menge und Zugänglichkeit des "strukturgebundenen" Wasserstoffs im Ra-Ni ab.

Desaktivatoren (Olefine, Amine und Metallsalze) verringern die Desulfurierung. Mit Diphenylsulfid S-abgesättigtes Ra-Ni desulfuriert CS₂ und Na₂S₂O₃ weiter. Auf höhere Temperaturen erhitztes oder gealtertes Ra-Ni zeigt ein stark verminderter Desulfurierungsvermögen. Ra-Ni (undotiert und dotiert) hat ein ungleich größeres Desulfurierungsvermögen als andere Raney-Katalysatoren (Ra-Co, Ra-Fe, Ra-Cu, Ra-Ag). Das bei der Einwirkung von CS₂ und Na₂S₂O₃ aus Ra-Ni entstehende Gas wird aufgefangen und analysiert.

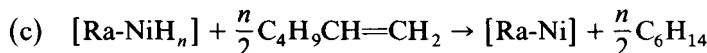
In einer Veröffentlichung mit dem Titel: "Competing Processes on the Surface of Raney-Nickel during the Hydrogenation of Olefines" haben wir 1969 zusammenfassend über den multifunktionellen Charakter von Raney-Nickel (Ra-Ni) berichtet.² Ra-Ni überträgt Wasserstoff auf π-Systeme (C=C, C=O, C=N—, N=O, NO₂),³ entfernt hydrogenolytisch Halogenatome (Cl, Br, O) aus Alkyl- und Arylhalogeniden,⁴ katalysiert die Disproportionierung, die Isomerisierung und den H—D-

Professor Dr. Walter Ried, Frankfurt/M., dem erfolgreichen Synthetiker in Freundschaft zum 65. Geburtstag gewidmet.

Austausch⁵⁻⁷ und spaltet nach (a) die C-Chalkogen⁸-sowie nach (b) die C-P-, C-As und C-Sb-Bindungen⁹ bereits bei Zimmertemperatur. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Substratabhängigkeit der nach (a) und (b) ablaufenden Hydrogenolysen.



Der zur Spaltung der C—X- bzw. C—Y-Bindung notwendige Wasserstoff liegt "strukturgebunden" im Ra-Ni vor: $[Ra-NiH_n]$. Aus dem Gasraum angebotener und an Ra-Ni chemisorbierter Wasserstoff ist nicht zur Spaltung der C—X- und der C—Y-Bindung befähigt. Der "strukturgebundene" Wasserstoff kann dem Ra-Ni durch Schütteln mit Hexen-1 nach (c) unter einer Stickstoffatmosphäre entzogen werden.



Ra-Ni ohne "strukturgebundenen" Wasserstoff (Ra-Ni) hat die Fähigkeit zur Hydrogenolyse nach (a) und (b) verloren.¹⁰ In Umkehrung der Reaktion (c) kann in Ra-Ni elektrochemisch der "strukturgebundene" Wasserstoff wieder partiell eingeführt werden.¹⁰ Die aus den Verbindungen R^1R^2X und $R^1R^2R^3Y$ nach Hydrogenolyse verbleibenden Elemente X und Y sind covalent an die Oberfläche des Ra-Ni gebunden. Mit Mineralsäuren entstehen daraus die entsprechenden Wasserstoffverbindungen H_2X^8 bzw. H_3Y^9 .

Die Spaltung der Verbindungen R^1R^2X und $R^1R^2R^3Y$ an Ra-Ni verläuft synchron.⁹ Zwischenprodukte, z.B. der Art $R^1X\text{-Ra-NiH}_{n-1}$, konnten nicht nachgewiesen werden. Die Menge der Hydrogenolyseprodukte R^1H , R^2H (nach (a)) und R^1H , R^2H , R^3H (nach (b)) ist der Menge an covalent an Ra-Ni gebundenem X bzw. Y äquivalent.

Es gilt die Regel, daß Verbindungen mit den Elementen der 5. und 6. Gruppe des Periodensystems, die noch ein einsames Elektronenpaar besitzen, nach (a) bzw. (b) problemlos hydrierend gespalten werden. Werden die einsamen Elektronenpaare in R^1R^2X bzw. $R^1R^2R^3Y$ durch covalente Verknüpfung mit anderen Elementen in Anspruch genommen, dann werden diese Verbindungen in der Regel nicht mehr oder nur noch sehr langsam hydrierend abgebaut.

Allgemeine Vorschrift zur Durchführung der Hydrogenolysen von Schwefel- und Phosphorverbindungen an Raney-Nickel

Jeweils 5 mmol der Substrate R^1R^2X bzw. $R^1R^2R^3Y$ werden in 10 ml Methanol gelöst und mit jeweils 1 g Ra-Ni 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Im Ra-Ni wird danach der Gehalt an X bzw. Y bestimmt. Auf eine zusätzliche Bestimmung der R—H-Verbindungen wird verzichtet. Alle angegebenen X- bzw. Y-Werte beziehen sich auf 1 g Ra-Ni. Die gefundenen Werte für mmol X/g Ra-Ni bzw. mmol Y/g Ra-Ni befinden sich jeweils in Klammern gestellt hinter der untersuchten Verbindung.

1. Mercaptane

Ethylmercaptan (0.56), 1-Propylmercaptan (0.51), *i*-Propylmercaptan (0.47), 1-Butylmercaptan (0.55), sec-Butylmercaptan 0.42), tert.-Butylmercaptan (0.36), 1-Hexylmercaptan (0.37) 1-Octylmercaptan (0.52), 1-Dodecylmercaptan (0.38), 1,2-Butandithiol (0.36), 2-Mercaptoethanol (0.48), 3-Mercaptopropionsäure (0.42), 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (0.43), Thiophenol (0.42), 2-Methylthiophenol (0.85), 3-Methylthiophenol (0.60), 4-Methoxythiophenol (0.48), 2-Phenylethylmercaptan (0.45), 2-Bromthiophenol (0.42).

2. Thioether

Diphenylsulfid (0.56), Diallylsulfid (0.37), Di-*n*-butylsulfid (0.11), Ethyl-isopropylsulfid (0.21), Thioanisol (0.41), *o*-Bromthioanisol (0.20), Thiophen (0.24), Methionin (0.21), $C_6H_5SCH_2CH_2N^+(CH_3)_3Br^-$ (0.38), $CH_3-S-C_2H_4-S-CH_3^{11}$ (0.40), $C_2H_5-S-C_2H_4-S-C_2H_5^{12}$ (0.36), $C_6H_5-S-C_2H_4-S-C_6H_5^{13}$ (0.36). $CH_3-S-CH_2CH_2OH$ (0.41), $C_2H_5S-CH_2-CH_2-OH$ (0.34).

3. Di- und Trisulfide

Diphenyldisulfid (0.40), Dibutyldisulfid (0.46), Butyl-phenyldisulfid (0.40), Cystin (0.41), Di-(*o*-hydroxyphenyl)-trisulfid (0.49).

4. Sulfoniumsalze

Dimethyl-phenylsulfoniumperchlorat (0.30), Methyl-diphenylsulfoniumperchlorat (0.31), Methyl-diphenylsulfoniumtrijodomercurat (0.03), Dimethyl-phenylsulfoniumfluoroborat (0.20).

5. Sulfoxide

Diphenylsulfoxid (0.31), Dibenzylsulfoxid (0.40), Benzyl-phenylsulfoxid (0.34), *o*-Bromphenyl-methylsulfoxid (0.21), $C_6H_5S(O)-CH_2-S(O)-C_6H_5^{14}$ (0.38).

6. Sulfone

Dibenzylsulfon (0.25), Benzyl-phenylsulfon (0.26), Propyl-phenylsulfon (0.10), *p*-Tolyl-allylsulfon (0.10), Di-*n*-octylsulfon (0.03), 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (0.05), 4-Aminophenyl-phenylsulfon (0.07), 4-Nitrophenyl-phenylsulfon (0.06), 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (0.06), 2-Bromphenyl-methylsulfon (0.09), $C_6H_5SO_2-CH_2Cl^{15}$ (0.05), $(C_6H_5SO_2)_2CH_2^{14}$ (0.22), $(C_6H_5SO_2)_2CHBr^{16}$ (0.04), $(C_6H_5SO_2)_2CHSC_6H_{13}^{14}$ (0.39), $(C_6H_5SO_2)_2C(CO_2C_2H_5)SC_6H_{13}^{14}$ (0.39), $(C_6H_5SO_2)_2C=N_2^{17}$ (0.50).

7. Sulfonsäuren und Sulfonsäurederivate

Sulfanilsaures Natrium (0.04), *p*-Toluolsulfonsäure (0.05), Ethan-1,2-disulfonsaures Natrium (0.09), *p*-Toluolsulfonsäureethylester (0.13), Benzsulphydroxamsäure (0.14), Sulfurylamid (0.2), *p*-Toluolsulfonamid (0.11), 2-Chlor-5-nitrobenzolsulfonamid (0.04), *p*-Toluolsulfon-*N*-benzylamid (0.07), *p*-Toluolsulfonylglycin (0.03).

8. Weitere Schwefelverbindungen

Phenylthioharnstoff (0.67), Thioacetamid (0.97) Thiobenzomorpholid (0.8), $C_6H_5-SO_2-S-C_6H_5$ (0.5), $(CH_3)_2CHO-S(O)-S-CH(CH_3)_2$ (0.67), Triethoxysilyl-

propyl-isothiocyanat (0.61), Schwefeldioxid in Hexan (0.44), Schwefel in Methanol (0.04), Schwefel in *i*-Propanol (0.08).

9. Metallkomplexe mit bidentalen Thioethern

$[\text{Ni}(\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{CH}_3)2\text{Br}]^{18}$ (0.36), $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)2\text{Br}]^{18}$ (0.27), $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5)2\text{Cl}]^{19,20}$ (0.04), $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5)2\text{Cl}]^{21}$ (0.2).

10. Tertiäre Phosphine und Phosphite

Triphenylphosphin (0.28), Diphenyl-allylphosphin (0.25), Elementarer weißer Phosphor (0.64), Triethylphosphit (0.66), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (= dPe) (0.23). Phosphinoxide und Phosphorsäureester reagieren mit Ra-Ni nicht.

11. Phosphoniumsalze und Amidophosphoniumsalze

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\text{Br}$ (0.05); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{P}]\text{Br}$ (0.01); $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br}$ (0.02); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{P}]\text{Br}$ (0.0); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{P}]\text{Br}$ (0.03); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]\text{Br}$ (0.01); $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{P}]\text{Br}$ (0.02). Amidophosphoniumsalze: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{P}-\text{R}]\text{Br}^{22}$: R = $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (0.17); = $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ (0.12); = $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.10); = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (0.04); = N-Pyrrolidin (0.06); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Br}$ (0.03).

12. Phosphin-Metall-Komplexe

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ = dPe { $\text{CuCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ } (0.02); { $\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Cl}_2$ } (0.17) { $\text{RhCl}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ } (0); { $\text{CoCl}_2(\text{dPe})$ } (0.1); { $\text{CoCl}_2(\text{dPe})_2$ } (0.02); $[\text{Ni}(\text{dPe})\text{Br}_2]$ (0.01); $[\text{Ni}(\text{dPe})_2\text{Br}_2]$ (0.01); $[\text{ZnCl}_2(\text{dPe})]$ (0.11); $[(\text{CuCl}(\text{dPe}))_3]$ (0); $[\text{Rh}(\text{dPe})_2\text{Cl}]$ (0).

13. Modellverbindungen, die in der gleichen Molekel Schwefel und Phosphor enthalten

1. Klammer (mmol S/g Ra-Ni); 2. Klammer (mmol P/g Ra-Ni)

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2-\text{SCH}_3$ (0.21) (0.41); $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{P}(\text{S})(\text{SC}_6\text{H}_5)$ (0.47) (0.1); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}]_2$ (0.8) (0.24); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-(\text{SCH}_3)]\text{ClO}_4^{23}$ (0.58) (0.06); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-(\text{SC}_2\text{H}_5)]\text{SbCl}_6^{23}$ (0.19) (0.01); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-(\text{SC}_2\text{H}_5)]\text{BF}_4^{23}$ (0.39) (0); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)]\text{CH}_3\text{SO}_4^{23}$ (0.36) (0.03); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{SCH}_3)]\text{CH}_3\text{SO}_4^{23}$ (0.57) (0.02); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PR}]\text{Br}$ (R = α -Thenyl) (0.19) (0.04).

14. An Aerosil (Ae) grenzflächenverknüpfte Organoschwefel- und Organophosphorverbindungen (Symbol: AeR)²⁴⁻²⁶

Ae-(CH₂)₃-SH (0.05); Ae-(CH₂)₃-S-S-C₆H₅ (0.01); Ae-(CH₂)₃-NCS (0.03); Ae-(CH₂)₃-NHC(S)-NHC₁₀H₇ (B) (0.05); Ae(CH₂)₅P(C₆H₅)₃J (0.01); Ae(CH₂)₃-P(O)(OCH₃)OC₆H₄NO₂ (0.01);

DISKUSSION

Den *Mercaptanen* (1) und *Thioethern* (2) ist gemeinsam, daß der Desulfurierungsgrad mit zunehmender Raumbeanspruchung der Liganden abnimmt. Offenbar sind für voluminöse Mercaptane und Thioether die Desulfurierungsorte in den Poren des Ra-Ni nicht mehr zugänglich. Die relativ geringe Desulfurierungs-

tendenz beim Diallylsulfid und Thiophen kann auf den zusätzlichen Verbrauch von Wasserstoff zur Absättigung der Doppelbindungen zurückgeführt werden.

Die aromatisch substituierten *Di-* und *Trisulfide* (3) unterscheiden sich in ihrem Desulfurierungsverhalten nur wenig von den entsprechenden Thioethern. Die beobachteten Werte für Methionin im Vergleich zu Cystin entsprechen der Erwartung.

Der relativ hohe Desulfurierungsgrad der *Sulfoniumsalze* (4) steht mit der Vorstellung in Übereinstimmung, daß das freie Elektronenpaar am Schwefelatom der Sulfoniumsalze für die Chemisorption als wesentliche Voraussetzung der Hydrogenolyse verantwortlich ist. Überraschend groß ist die Blockade der Desulfurierung durch das Triiodomercuratanion.

Die Desulfurierungswerte der *Sulfoxide* (5) unterscheiden sich nur wenig von den Werten der Sulfoniumsalze. Nach der von Maxted aufgestellten Regel²⁷ sollten *Sulfone* (6) nicht mehr desulfuriert werden, da freie Elektronenpaare am Schwefel fehlen. Überraschend groß ist jedoch der Desulfurierungsgrad bei Sulfonen mit dem Benzylliganden. Man darf mit Vorbehalt annehmen, daß in Analogie zur elektrochemischen Spaltung^{28,29} zuerst die SO₂-Benzyl-Bindung gespalten wird. Die Sulfinsäure dürfte in Analogie zu den Sulfoxiden rasch desoxigeniert und desulfuriert werden.

Die Desulfurierungsbereitschaft ist erwartungsgemäß bei den *sulfonsauren Salzen* und den *Arylsulfonamiden* (7) gering. Verbindungen mit der *Thiocarbonylstruktur* sowie Thiosulfonsäureester und Thioschwefligsäureester (8) werden von Ra-Ni in hohen Ausbeuten desulfuriert. Die scheinbar geringe Reaktivität von elementarem Schwefel wird durch dessen geringe Löslichkeit in Methanol und *i*-Propanol vorgetäuscht.

Bidentale Thioether (9) werden erwartungsgemäß von Ra-Ni leicht desulfuriert. Auch nach deren koordinativen Bindung an Nickel, Palladium und Zink ist, mit einer Ausnahme, die Fähigkeit zur Schwefelabspaltung noch überraschend groß. Angriffspunkte für das Ra-Ni könnten sein: (a) die durch Koordination nicht in Anspruch genommenen Elektronenpaare am Schwefel der Chelate oder (b) die im Gleichgewicht mit den Chelaten vorliegenden Komplexliganden oder (c) der von uns in anderem Zusammenhang beobachtete Zerfall der Metall-Null-Komplexe,³⁰ die sich an der Ra-Ni-Oberfläche durch Elektronenübergang gebildet haben könnten.

Tertiäre Phosphine und Phosphite (10) einschließlich des weißen Phosphors reagieren, wie bereits beschrieben,⁹ rasch mit Ra-Ni. Mit Triphenylphosphin behandeltes Ra-Ni ist noch hydrierungsaktiv. So nimmt Triphenyl-allyl-phosphoniumbromid ein Mol Wasserstoff auf.

Quartäre Phosphoniumsalze (11) reagieren in Übereinstimmung mit der Regel von Maxted²⁷ so gut wie nicht mit Ra-Ni. Bei den *Amidophosphoniumsalzen* (11) ist die Dephosphorierungsbereitschaft stärker ausgeprägt. Beim heutigen Kenntnisstand kann für diesen Unterschied keine plausible Erklärung gegeben werden.

Bei den *Phosphin-Metall-Komplexen* (12) ist die Dephosphorierungsfähigkeit durch Ra-Ni im Vergleich zu den freien Phosphin-Komplex-Liganden zumindest bei den Nickel-, Kupfer- und Rhodium-Komplexen Null oder stark reduziert. Bei den weniger stabilen Kobalt- und Zink-chelaten ist die Dephosphorierung noch überraschend hoch.

In vorausgehenden Untersuchungen haben wir gezeigt, daß in der Konkurrenz eines strukturell vergleichsfähigen Thioether-Phosphingemisches 1 : 1 um die

Oberfläche des Ra-Ni die Dephosphorierung überwiegt.¹⁰ Dies gilt auch dann, wenn die Thioetherfunktion über eine Kette mit dem Phosphinphosphor verknüpft ist. Befinden sich *Phosphor und Schwefel in direkter Verknüpfung* (13), dann wird in der Regel zunächst der Schwefel auf das Ra-Ni übertragen, gleichzeitig aber auch der dreibindige Phosphor attackiert.³¹ In Modellverbindungen mit dem Phosphor als Oniumzentrum und einer S-Alkylgruppe als Ligand überwiegt die Desulfurierung eindeutig.

Das Studium der Desulfurierung bzw. Dephosphorierung von *an Aerosil grenzflächengebundenen Schwefel- und Phosphorfunktionen* (14) durch Ra-Ni ist insofern von prinzipieller Bedeutung als eine "interpartikuläre" Wechselwirkung vorliegt, d.h. eine Reaktion nur dann zustande kommt, wenn zwei heterogene, makroskopische Teilchen in einen so geringen Abstand zueinander kommen, daß eine chemische Reaktion stattfinden kann.^{24,25} Eine "interpartikuläre" Reaktion wird bei den schwefelhaltigen Verbindungen beobachtet. Bei den phosphorhaltigen Modellen war auf Grund der vorliegenden Erfahrungen keine signifikante Dephosphorierung zu erwarten.

Beeinflussung der Desulfurierungsfähigkeit von Diphenylsulfid als Modellverbindung durch Raney-Nickel nach Vorbehandlung mit (oder in Gegenwart von) Desaktivatoren

Die Desulfurierungsfähigkeit von Ra-Ni wird durch eine Reihe von Verbindungstypen mehr oder weniger stark beeinträchtigt. Die Versuche haben wir mit folgenden Varianten durchgeführt:

(a) Einer Lösung von je 5 mmol Desaktivator und Diphenylsulfid in 10 ml Methanol wird ein Gramm Ra-Ni zugesetzt, einen Tag lang geschüttelt und anschließend der Schwefelgehalt des Ra-Ni bestimmt. [Werte in Klammern (mmol S/g Ra-Ni).]

(b) Je ein Gramm Ra-Ni wird unter 10 ml Methanol zunächst mit 5 mmol Desaktivator einen Tag lang geschüttelt, dann jeweils 5 mmol Diphenylsulfid zugesetzt, wieder einen Tag lang geschüttelt und anschließend der Schwefelgehalt in Ra-Ni bestimmt. Werte in Klammern (mmol S/g Ra-Ni). Die Desulfurierung ohne Desaktivator beträgt unter Standardbedingungen 0.56 mmol S/g Ra-Ni.

1. Olefine als Desaktivatoren:

Hexen-1 [(a) 0.48; (b) 0.05]; Cyclopentadien [(a) 0.37; (b) 0.05]; Cyclohexen [(a) 0.49; (b) 0.12]; Benzol [(a) 0.32; (b) 0.18].

2. Amine und Ammoniumsalze als Desaktivatoren

Ethylaminhydrochlorid [(a) 0.29 (b) 0.29]; Diethylaminhydrochlorid [(a) 0.39; (b) 0.23]; Triethylamin [(a) 0.42; (b) 0.31]; *n*-Propylamin [(a) 0.33; (b) 0.14]; *i*-Propylamin [(a) 0.36 (b) 0.20]; Di-*isopropylamin* [(a) 0.38; (b) 0.21]; *n*-Butylamin [(a) 0.38; (b) 0.17]; Di-*n*-butylamin [(a) 0.41; (b) 0.26]; Tri-*n*-butylamin [(a) 0.45; (b) 0.27]; Tri-*n*-octylamin [(a) 0.43; (b) 0.35]; *N*-Methylanilin [(a) 0.28; (b) 0.16]; Dimethylanilin [(a) 0.34; (b) 0.09]; Tetrabutylammoniumchlorid [(b) 0.25]; Tetrabutylammoniumbromid [(b) 0.26].

3. Metallsalze als Desaktivatoren

HgCl₂ [(a) 0.20; (b) 0.05]; CoCl₂ [(a) 0.37; (b) 0.19]; Pb(OAc)₂ [(a) 0.06; (b) 0.01]; SnCl₂ [(a) 0.03; (b) 0.03]; CuSO₄ [(a) 0.23; (b) 0.18].

Diskussion der Desaktivierungsversuche

Bereits früher haben wir gezeigt, daß der im Ra-Ni "strukturgebundene Wasserstoff" für die hydrierende C-Elementspaltung (C—X; X = S, Se, Te, P, As, Bi) verant-

wortlich ist.^{8,9} Entfernt man den strukturgebundenen Wasserstoff durch Schütteln mit Olefinen unter Stickstoff, dann geht die Fähigkeit zur Desulfurierung von Diphenylsulfid stark zurück. Hierbei ist als Ergebnis der Arbeitsweise (b) Hexen-1 wohl aus sterischen Gründen dem Cyclohexen und dem Benzol eindeutig überlegen. Bei der Arbeitsweise (a) sind aber die adsorptionsstarken Verbindungen Benzol und Cyclopentadien wirksamer als Hexen-1. Amine können die katalytische Hydrierung von Olefinen an Ra-Ni verlangsamen.³² Gleiches gilt auch für die Desulfurierung von Diphenylsulfid. Es zeigt sich: primäre aliphatische Amine sind wirksamere Desaktivatoren als sekundäre und tertiäre aliphatische Amine. Beim *N*-Methylanilin und Dimethylanilin ist es wieder umgekehrt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die aliphatischen Amine in die Poren des Ra-Ni eindringen, dort fixiert werden und damit dem Diphenylsulfid den Zugang zu den Orten mit "strukturgebundenem Wasserstoff" versperren. Die Interpretation des recht unterschiedlichen Verhaltens der Metallsalze ist nicht einfach. Es ist denkbar, daß ein Teil des "strukturgebundenen Wasserstoffs" durch Reduktion der desaktivierenden Metallionen zum Metall verbraucht und damit der Desulfurierung von Diphenylsulfid entzogen wird.

Versuche zur Abschätzung der Desulfurierungskapazität von Raney-Nickel

Die oben angegebenen Desulfurierungswerte zeigen, daß ihre Größe abhängt (a) von Struktur und (b) von räumlichen Faktoren der untersuchten Modellverbindungen. Sind beide Eigenschaften in einer Molekel optimal vereinigt, dann ist mit einem besonders hohen Desulfurierungsgrad zu rechnen. Diese Erwartungen bestätigen Schwefelkohlenstoff (2, 3) und Natriumthiosulfat (3, 4) mit den unter Standardbedingungen gefundenen und in Klammern gestellten Werten für mmol S/g Ra-Ni. Mit Hilfe dieser "Superschwefeldonatoren" sollte die Frage geprüft werden, ob mit Diphenylsulfid abgesättigtes Ra-Ni noch zu weiterer Schwefelaufnahme befähigt ist, wenn man dieses nach Abtrennung von Diphenylsulfid mit Schwefelkohlenstoff bzw. Natriumthiosulfat unter Standardbedingungen umsetzt. Beträgt der Schwefelgehalt im mit Diphenylsulfid behandelten Ra-Ni 0.44 mmol S/g Ra-Ni, dann steigt dieser Wert bei der Nachbehandlung mit Schwefelkohlenstoff auf 0.74 mmol S/g Ra-Ni und mit Natriumthiosulfat gar auf 2.12 mmol S/g Ra-Ni.

Legt man den weiteren Überlegungen den früher gefundenen Wert von 65 m²/g für die spez. Oberfläche des Ra-Ni zugrunde,⁸ so kann man abschätzen, daß durch Behandlung mit Diphenylsulfid die Oberfläche des Ra-Ni etwa zur Hälfte belegt ist. Die strukturell bedingte höhere Desulfurierungsbereitschaft von CS₂ zusammen mit seinen günstigen sterischen Eigenschaften führen zu einer weiteren und offenbar vollständigen Absättigung der Ra-Ni-Oberfläche.

Der für Na₂S₂O₃ gefundene Wert von 2.12 mmol S/g Ra-Ni spricht dafür, daß der Schwefel auch in tiefere Schichten der Ra-Ni-Oberfläche unter Aufweitung des Nickelgitters eingebaut wird.

Wie beeinflußt die Vorgeschichte des Raney-Nickels die Fähigkeit zur Desulfurierung?

Es ist bekannt, daß die katalytische Aktivität des Ra-Ni abnimmt, wenn man es auf höhere Temperaturen erhitzt. Um den Einfluß der Temperaturbehandlung des Ra-Ni auf seine Desulfurierungsbereitschaft kennenzulernen, haben wir Ra-Ni auf 200°C, 300°C, 400°C und 650°C unter Stickstoff erhitzt und anschließend unter Standardbedingungen den Desulfurierungsgrad bestimmt. In die Untersuchung

wurden einbezogen: (a) ein jahrelang unter Wasser gelagertes Ra-Ni, (b) Ra-Ni mit einem pH-Wert von 9.4, (c) eine mit Essigsäure, (d) eine mit Weinsäure aus der Ra-Ni-Legierung hergestellte Probe und (e) ein mit Essigsäure aus einer NiMg₂-Legierung hergestelltes Nickelpräparat. Zusätzlich wurde festgestellt, ob die Desulfurierungskapazität durch eine vorausgehende Hydrierung von Hexen-1 und Natriumcinnamat verändert wird. Über die erhaltenen Ergebnisse orientiert Tabelle I.

Wie zu erwarten, nimmt die Fähigkeit zur Schwefelabgabe an Ra-Ni in der Reihenfolge Diphenylsulfid, Schwefelkohlenstoff, Natriumthiosulfat zu. Thermisch behandeltes oder lange gelagertes Ra-Ni weist eine deutlich reduzierte Desulfurierungsaktivität auf. Überraschend groß ist das Bindungsvermögen für Schwefel bei dem aus der NiMg₂-Legierung mit Essigsäure hergestellten Nickelpräparat verglichen mit der analog aus Raney-Legierung hergestellten Nickelprobe. Ein vorher in einer Hydrierung eingesetztes Ra-Ni büßt einen Teil seiner Desulfurierungsaktivität ein. Offenbar wird ein Teil der an der Desulfurierung beteiligten Poren durch organisches Substrat verstopt.

Vergiftungsstudien unterschiedlich dotierter Raney-Katalysatoren durch verschiedene Desaktivatoren

In Analogie zur Herstellung von Ra-Ni aus Aluminium-Nickel-Legierungen wurden später auch Raney-Kobalt, Raney-Eisen, Raney-Kupfer und Raney-Silber hergestellt. Eine weitere Variante zur Veränderung der katalytischen Eigenschaften mit dem Ziel der Selektivitätssteigerung bestand in der Oberflächendotierung des Ra-Ni z.B. durch Kobalt oder Palladium. Wir haben sieben verschiedene Raney-Katalysatoren unter Standardbedingungen (Versuche 1–14) und modifizierten Standardbedingungen (Versuche 15–18) mit einer Reihe von Desaktivatoren umgesetzt und jeweils die Menge mmol Het. Atom/g Ra-Ni (Het. Atom: S, P, As) bestimmt. (Tabelle II).

TABELLE I

Desulfurierung von Diphenylsulfid, Schwefelkohlenstoff und Natriumsulfat an Raney-Katalysatoren unterschiedlicher Vorbehandlung (s. Angaben in Klammern) Werte in mmol S/g Ra-Ni

Katalysator (°C)	(C ₆ H ₅) ₂ S	CS ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	nach Hydrierung von	
				n-Hexen-1 CS ₂	Na-Cinnamat CS ₂
RaNi	0.56	2.3	3.4	1.31	1.16
RaNi (200)	0.2	1.43	3.53		0.95
RaNi (300)	0.08	1.06	3.0		0.76
RaNi (400)	0.07	0.38	1.7	0.45	0.13
RaNi (650)	0.04	0.19	1.62		0.52
RaNi (alt; 400)	0.23	1.5	3.53	0.86	1.09
RaNi (pH 9.4)	0.04	0.76	2.51	0.08	0.59
RaNi (a)	0.22	1.85	3.45	1.12	1.14
RaNi (pH 9.4; 400)	0.08	0.68	1.96	0.68	0.6
RaNi (a)	0.07	0.05	0.1		
RaNi (b)	0.01	0.03	0.01		
NiMg ₂ (a)	0.26				

^a Mit Essigsäure aus Raney-Legierung bzw. NiMg₂ hergestellt.

^b Mit Weinsäure aus Raney-Legierung hergestellt.

TABELLE II
Hydrierende Spaltung der C—X-Bindung (X = S, P, As) durch verschiedene Raney-Katalysatoren.
Die Werte bedeuten mmol X/g Katalysator

Desaktivator	Ra-Ni	Ra-Ni 10% Co	Ra-Co 2% Pd	Ra-Ni 2% Pd	Ra-Co	Ra-Fe	Ra-Cu	Ra-Ag
(C ₆ H ₅) ₂ S	0.56	0.47	0.37	0.06	0.12	0.04	0.03	—
Benzol aus	1.09	1.17	0.93	—	—	—	—	—
(C ₆ H ₅) ₂ S	2.3	1.9	2.1	0.12	0.03	0.9	0.11	—
(2) CS ₂	3.4	2.8	2.9	0.5	0.03	1.5	0.18	—
(3) Na ₂ S ₂ O ₃	0.37	0.45	0.55	0.08	0.02	—	—	—
(4) Diallylsulfid	0.52	0.3	0.35	0.11	0.03	0.04	0.02	—
(5) 1-Octylmercaptan	0.4	0.41	0.41	0.06	0.04	0.05	0.04	—
(6) (C ₆ H ₅) ₂ S ₂	0.36	0.27	0.24	0.02	0.01	0.02	0.01	—
(7) C ₆ H ₅ SC ₂ H ₄ SC ₆ H ₅	0.28	0.17	0.16	0.01	0.0	0.01	0.01	—
(8) (C ₆ H ₅) ₃ P	—	0.15	0.07	0.13	0.03	—	0.01	—
(9) Triocetylphosphin	0.25(+)	0.3(+)	0.7(+)	0.0(+)	0	0	0	0
(10) Diphenyl-allyl-phosphin	0.08	0.08	0.1	0.13	0.02	0.09	0.12	—
(11) Schwefel (Isopropanol)	0	0.15	0.11	0	0	0	0	—
(12) Phosphor (rot)	0.64	0.9	1.2	0.04	—	1.05	0.17	—
(13) Phosphor (weiß)	0.48	0.29	0.14	0.26	0.25	—	—	—
(14) Diphenyl-diallyl-arsoniumbromid	0.92	0.71	0.75	0.11	0.03	—	—	—
(15) (a)	0.09	0.3	0.15	0.03	—	0.57	0.05	—
(16) (b)	1.9	1.5	1.5	0.3	0.0	0.3	0.9	—
(17) (c)	0.49(+)	0.4(+)	0.48	—	—	—	—	—
(18) (d)	—	—	—	—	—	—	—	—

^a Kontakt mit (C₆H₅)₂S desaktiviert, dann Diallylsulfid hydriert und anschließend den S-Gehalt im Kontakt bestimmt.

^b Kontakt zuerst mit Hexen-1 unter N₂, dann mit CS₂ geschüttelt und den S-Gehalt bestimmt.

^c Analog (b) aber mit Na₂S₂O₃ also Desaktivator

^d Kontakt mit Triphenylphosphin desaktiviert, dann Allyl-triphenylphosphoniumbromid hydriert und dann den P-Gehalt im Kontakt bestimmt.

⁺ Vergifteter Kontakt überträgt noch Wasserstoff auf die Allylgruppe.

Die Tabelle II zeigt:

1. Bei den Raney-Katalysatoren: Ra-Co, Ra-Fe, Ra-Cu und Ra-Ag liegen die Desulfurierungs- und Dephosphorierungswerte wesentlich niedriger als bei den Ra-Ni Katalysatoren.
2. Die mit Kobalt und Palladium dotierten Ra-Ni-Proben zeigen mit geringen Schwankungen ein dem nicht dotierten Ra-Ni analoges Desulfurierungs- und Dephosphorierungsverhalten.
3. Im Gegensatz zum Diallylsulfid wird Allyl-diphenylphosphin durch Ra-Fe, Ra-Cu und Ra-Ag weder hydriert noch dephosphoriert.
4. Versuch (15) zeigt, daß Ra-Ni, Ra-Ni (10% Co) und Ra-Ni (2% Pd) nach der Desaktivierung mit Diphenylsulfid bis zur Sättigung bei der Hydrierung von Diallylsulfid noch erhebliche Mengen an Schwefel aus Diallylsulfid aufnehmen. Ein analoges Verhalten zeigt Versuch (18) bei der Hydrierung von Allyl-triphenylphosphoniumbromid mit Kontakten, die vorher mit Triphenylphosphin desaktiviert worden waren.
5. Wie zu erwarten unterscheiden sich roter und weißer Phosphor (Versuche (12) und (13)) charakteristisch.

Der Vollständigkeit halber wurde eine Reihe käuflicher Metallpulver (Ni, Fe, Ag, Cu, Al, Pd) von Raney-Legierungen (NiAl, CuAl, CoAl, FeAl) sowie Träger-Katalysatoren mit Palladium und Platin unter Standardbedingungen mit Diphenylsulfid, Schwefelkohlenstoff und Natriumthiosulfat umgesetzt und der Schwefelgehalt der Kontakte bestimmt. Die gefundenen Werte sind mit wenigen Ausnahmen (Kieselgur 5% Pt mit Diphenylsulfid 0.16 mmol S/g Kontakt) niedrig und können der Dissertation von U. Kaps³³ entnommen werden.

Untersuchung der Zusammensetzung des bei der Einwirkung von CS₂ und Na₂S₂O₃ auf Raney-Katalysatoren entstehenden Gases

Bereits früher wurde festgestellt^{8,9,34} daß bei der Einwirkung von Thiolen sowie primären und sekundären Phosphinen auf Ra-Ni unter Standardbedingungen die dem Desulfurierungs- bzw. Dephosphorierungsanteil äquivalente Menge an elementarem Wasserstoff entwickelt wird. R-X-H + [Ra-NiH_n] → RH + H₂ + [XRa-NiH_{n-2}]

Im Widerspruch zu diesem Konzept steht der Befund, daß auch bei der Einwirkung von CS₂ (in Dekan gelöst und unverdünnt) und wässrigen Lösungen von Na₂S₂O₃ in lebhafter Reaktion Gas entwickelt wird. In der Hoffnung, ein besseres Verständnis für diesen Grenzflächenvorgang zu erhalten, haben wir die Menge und die Zusammensetzung des entstehenden Gases bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle III.

Für die 114 ml Gas, die sich bei der Einwirkung von CS₂ entwickelt hatten, ergab die Analyse: H₂:CH₄:O₂ = 52:19:28. Das bei der Einwirkung von Na₂S₂O₃ entstandene Gas hatte die Zusammensetzung: H₂:O₂:CH₄ (?) = 93:6.5:0.5. Wasserstoff und der im Methan gebundene Wasserstoff stammen mit Sicherheit aus Ra-Ni. Die Herkunft von Sauerstoff liegt aber noch im Dunkeln. Daß mit ungewöhnlichen Reaktionsverläufen zu rechnen ist, lehrt der Befund, daß CS₂, unverdünnt mit Ra-Ni zusammengebracht, unter Feuererscheinung reagiert. In Dekan als Lösungsmittel wird eine starke Wärmetönung beobachtet. Das gleiche gilt für die Umsetzung von Ra-Ni mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von

TABELLE III

Menge des an die Grenzfläche der Katalysatoren gebundenen Schwefels (mmol S/g Kat) aus CS₂ und Na₂S₂O₃ (Werte in Klammern) und ml des bei der Einwirkung auf je 1 g der Katalysatoren entstandenen Gasgemisches (Werte für Na₂S₂O₃ in Klammern)

Katalysator	mmol S/g Kat. CS ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃)	ml Gas CS ₂ (Na ₂ S ₂ O ₃)
Ra-Ni	2.3 (3.4)	114 (105)
Ra-Ni (10% Co)	1.9 (2.8)	112 (63)
Ra-Ni (2% Pd)	2.1 (2.9)	115 (54)
Ra-Co	0.03 (0.03)	
Ra-Cu	0.9 (1.5)	
Ra-Ag	0.11 (0.18)	

Na₂S₂O₃. Mit der Bildung von Methan aus CS₂ steht der Befund von Zavorin *et al.*³⁵ in Übereinstimmung, die gaschromatographisch Methan nachgewiesen haben, als sie Ra-Ni mit CO₂ behandelten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Desulfurierung und Deposphorierung von schwefel- bzw. phosphorhaltigen Verbindungen mit Raney-Nickel. 5 mmol der schwefel- bzw. phosphorhaltigen Verbindungen werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 1 g Ra-Ni einen Tag geschüttelt. Verbindungen, die in Methanol nicht ausreichend löslich sind, werden in Toluol, Cyclohexan, *n*-Hexan oder Wasser umgesetzt. Nach der Reaktion dekantiert man das Lösungsmittel ab und wäscht den Rückstand so lange mit Aceton und Wasser, bis der Überschuß der Schwefel- bzw. Phosphorverbindung entfernt ist. Im Ra-Ni wird der Gehalt an Schwefel oder/und Phosphor bestimmt.

Der Schwefelgehalt wird nach Zimmermann,³⁶ der Phosphorgehalt in Analogie zur Phosphorbestimmung in Stahl³⁷ und der Arsengehalt nach Literaturangabe³⁸ ermittelt. Die Beladungsdichten von Mercaptopyropaerosil und von "NCS-Aerosil" betrugen 50 mmol/100 g.

Herstellung der Raney-Katalysatoren aus Metall-Legierungen. Jeweils 30 g Raney-Legierungen: NiAl, CoAl, CuAl und FeAl (1 : 1) wurden mit 150 ml 6N Natronlauge anteilsweise umgesetzt. Man erwärmt anschließend noch 8–10 h auf dem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen wäscht man den Raney-Katalysator bis zur Neutralität, Raney-Silber wird analog aus der Legierung AgAlCa (84 : 10 : 6) gewonnen.

Analyse des bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Natriumthiosulfat auf Raney-Nickel entstandenen Gasgemisches. Läßt man auf 1 g einer Raney-Metall-Probe überschüssigen Schwefelkohlenstoff (in Decan gelöst) oder eine wässrige Lösung von Natriumthiosulfat einwirken, dann werden die in Tabelle III angegebenen Mengen an Gas entwickelt.

Das in einer Gasbürette über konz. KOH aufgefangene Gas wird gaschromatographisch an einer 2 m langen Molekularsiebsäule bei 40°C untersucht. Mit Wasserstoff, Stickstoff, Methan und Kohlendioxid als Trägergase kann man aus der Zahl und Lage der jeweils auftretenden Peaks auf ein Gasgemisch schließen. In Übereinstimmung mit der Erwartung, daß es sich um ein Gemisch aus Methan und Wasserstoff handelt, ist das Gas brennbar. Durch CH-Analyse kann man quantitativ die Menge an Methan und Wasserstoff (mit CS₂) und von Wasserstoff (mit Na₂S₂O₃) ermitteln. Aus der Differenz der aus den CH₄- und H₂-Werten berechneten Volumina zum eingesetzten Gesamtvolumen wurde ein Restgasanteil gefunden, der mit einer Ketyllösung und einer alkalischen Pyrogallollösung reagiert und sich damit als Sauerstoff zu erkennen gibt.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

1. 72. Mitteilung: L. Horner und G. Simons, *Z. Naturforsch.*, **39b**, 512 (1984).
2. L. Horner, *Annals of the New York Academy of Sciences*, **158**, 456 (1969).
3. L. Horner und J. Grohmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **670**, 1 (1963).
4. L. Horner, L. Schläfer und H. Kämmerer, *Chem. Ber.*, **92**, 1700 (1959).
5. L. Horner, D. Mayer, B. Michael und H. Hoenders, *Liebigs Ann. Chem.*, **1**, 679 (1964).
6. L. Horner und D. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.*, **680**, 1 (1964).
7. L. Horner und D. Mayer, *Liebigs Ann. Chem.*, **680**, 11 (1964).
8. L. Horner und G. Doms, *Phosphorus and Sulfur*, **4**, 259 (1978).
9. L. Horner und W. Heupt, *Phosphorus and Sulfur*, **5**, 139 (1975).
10. L. Horner und Ch. Franz, *Z. Naturforsch.*, z.Z. im Druck.
11. T. G. Morgan und W. Ledbury, *J. Chem. Soc.*, **121**, 2882 (1922).
12. E. Wedekind, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **58**, 2513 (1925).
13. E. V. Bell und G. M. Bennett, *J. Chem. Soc.*, 3190 (1938).
14. H. Lindel, Diplomarbeit, Universität Mainz (1979).
15. R. Otto, *J. Prakt. Chem.* (2), **40**, 527 (1889).
16. E. P. Köhler und M. Tishler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 223 (1935).
17. M. Regitz, *Chem. Ber.*, **97**, 735 (1964).
18. R. Backhouse, M. E. Foss und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1714 (1957).
19. L. Tschugajeff und Ch. Iwanow, *Z. Anorg. Chem.*, **135**, 157 (1924).
20. H. D. K. Drew, G. H. Preston, W. Wardlaw und G. H. Wyatt, *J. Chem. Soc.*, 1294 (1933).
21. V. G. Munroe, M. E. Peach und D. A. Stiles, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **5**, 977 (1969).
22. L. Horner und M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 209 (1980).
23. L. Horner und M. Jordan, *Phosphorus and Sulfur*, **8**, 215 (1980).
24. L. Horner, W. Roth und H. Ziegler, *Naturwissenschaften*, **63**, 39 (1976).
25. L. Horner und H. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 628.
26. L. Horner und F. Schumacher, *Liebigs Ann. Chem.*, **1976**, 633.
27. E. B. Maxted, *Advances Catalysis related Subjects*, **3**, 129 (1951).
28. L. Horner und H. Neumann, *Chem. Ber.*, **98**, 1715 (1965).
29. L. Horner und R. E. Schmitt, *Phosphorus and Sulfur*, **13**, 301 (1982).
30. Vgl. z.B. L. Horner, Kh. Dickerhof und J. Mathias, *Phosphorus and Sulfur*, **10**, 349 (1981) sowie die Diplomarbeit von J. Mathias, Universität Mainz (1979).
31. L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, *Chem. Ber.*, **91**, 1583 (1958).
32. L. Horner, H. Reuter und E. Herrmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **660**, 1 (1969).
33. U. Kaps, Dissertation Universität Mainz (1981).
34. I. E. den Besten und P. W. Selwood, *J. Catal.*, **1**, 99 (1962).
35. V. A. Zavorin, A. B. Fasman und R. Kh. Muklamedov, *Kin. e Katal. (Moskau)*, **18**(4), 988 (1977).
36. W. Zimmermann, *Mikrochem.*, **31**, 15 (1944); *Mikrochem.*, **33**, 122 (1947); *Mikrochem.*, **35**, 80 (1950).
37. W. Fresenius und G. Jander, *Handbuch der analyt. Chem.* 3. Teil, Bd. Vd, B Springer, Berlin, Göttingen Heidelberg, 32 (1953).
38. S. Györy, *Z. analyt. Ch.*, **32**, 415 (1893); M. Rohmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **34**, 33, 1565 (1901).