

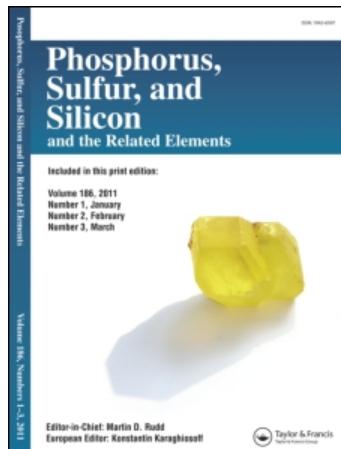
This article was downloaded by:

On: 29 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>

OBERFLÄCHEN-REAKTIONEN 15^{1,2} Heterogen Dechlorierungen von Phosphorchloriden (X)PCl₃ und R-PCl₂ an [Ag], [Mg], [Cu_xTiO₂] und [MgCl₂-MgO/SiO₂] sowie spektroskopische Evidenz für das Entstehen von Diphospha-dicyan P≡C-C≡P aus Cl₂P-≡-PCl₂

H. Bock^a; M. Bankmann^a

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Frankfurt am Main 50, FRG

To cite this Article Bock, H. and Bankmann, M.(1990) 'OBERFLÄCHEN-REAKTIONEN 15^{1,2} Heterogen Dechlorierungen von Phosphorchloriden (X)PCl₃ und R-PCl₂ an [Ag], [Mg], [Cu_xTiO₂] und [MgCl₂-MgO/SiO₂] sowie spektroskopische Evidenz für das Entstehen von Diphospha-dicyan P≡C-C≡P aus Cl₂P-≡-PCl₂', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 167 – 191

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008038025

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038025>

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.

OBERFLÄCHEN-REAKTIONEN 15^{1,2}

Heterogene Dechlorierungen von Phosphorchloriden (X)PCl₃ und R—PCl₂ an [Ag], [Mg], [Cu_x/TiO₂] und [MgCl₂—MgO/SiO₂] sowie spektroskopische Evidenz für das Entstehen von Diphospha-dicyan $\text{P}\equiv\text{C}\text{—C}\equiv\text{P}$ aus Cl₂P—C≡C—PCl₂

H. BOCK und M. BANKMANN

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50, FRG

(Received December 7, 1989)

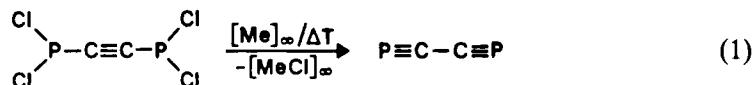
Stimulated by the successful generation of unsaturated molecules with low-coordinated phosphorus centers by heterogeneous surface dechlorination, Cl₂P—C≡C—PCl₂ is synthesized and characterized by PE and mass spectra. In addition, [Mg]curls, [Ag]wool and catalysts [Cu_x/TiO₂] or [MgCl₂—MgO/SiO₂] are tested as potential dechlorinating agents for phosphorus halides like OPCl₃, SPCl₃, H₃C—PCl₂, H₅C₂—PCl₂, (H₃C)₃C—PCl₂ or H₅C₆—PCl₂ in a gasflow reactor under reduced pressure and yield, inter alia, the following representative results: due to the thermodynamically favored formation of [MgCl₂], [MgO] or [MgS] at the Mg surface, P₄ is the only gaseous product identified from reactions of OPCl₃ and SPCl₃ with [Mg] metal at higher temperatures. On the contrary, passing H₃C—PCl₂ at 600 K over [Mg] yields a reaction mixture containing P(CH₃)₃, (H₃C)₂P—P(CH₃)₂, (H₃C)₅P and CH₄, which suggests an intermediate formation of surface phosphinidenes [H₃C—P→Mg]. Analogously, the pentamer (H₃C—H₂C—P)₅ can be isolated from ethyldichlorophosphane. Reaction of the evaporated diphospha-cyanogen precursor Cl₂P—C≡C—PCl₂ with the catalyst [10% MgCl₂/MgO/SiO₂] produces predominantly PCl₃, and P₄, but PE and mass spectra provide evidence that also minor amounts of the hitherto unknown molecule $\text{P}\equiv\text{C}\text{—C}\equiv\text{P}$ are formed.

Key words: Surface reactions; heterogeneous dechlorination; diphospha-dicyan; PE and mass spectra

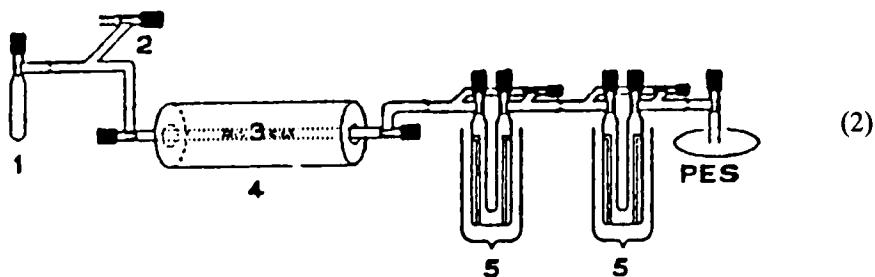
Ungesättigte Moleküle mit Phosphor-Zentren niedriger Koordinationszahlen lassen sich vorteilhaft durch heterogene Oberflächen-Dechlorierung erzeugen; hiervon ausgehend wird Cl₂P—C≡C—PCl₂ synthetisiert und durch PE- und Massen-Spektren charakterisiert. Zusätzlich werden Mg-Späne, Ag-Wolle und Kontakte [Cu_x/TiO₂] sowie [MgCl₂—MgO/SiO₂] als potentielle Dechlorierungs-Agenzien für Phosphorchloride wie OPCl₃, SPCl₃, H₃C—PCl₂, H₅C₂—PCl₂, (H₃C)₃C—PCl₂ oder H₅C₆—PCl₂ in einem Gasfluß-Reaktor unter verminderter Druck getestet und liefern u.a. die folgenden repräsentativen Ergebnisse: Wegen der thermodynamisch günstigen Bildung von [MgCl₂], [MgO] oder [MgS] an der Mg-Oberfläche, wird als einziges gasförmiges Produkt der Umsetzung von Phosphoroxy- oder -thiotrichloriden an Mg-Spänen bei höheren Temperaturen P₄ nachgewiesen. Im Gegensatz hierzu entsteht bei Überleiten von H₃C—PCl₂ über [Mg] bei 600 K ein Reaktionsgemisch aus P(CH₃)₃, (H₃C)₂P—P(CH₃)₂, (H₃C)₅P und CH₄, welches die intermediäre Bildung von Oberflächen-Phosphinidenen [H₃C—P→Mg] nahelegt. Analog kann aus der Umsetzung von Ethyldichlorphosphan das Pentamere (H₃C—H₂C—P)₅ isoliert werden. Die Reaktion des verdampften Diphosphadicyan-Vorläufers Cl₂P—C≡C—PCl₂ am Kontakt [10% MgCl₂—MgO/SiO₂] liefert als Produkte überwiegend PCl₃ und P₄, jedoch ergeben PE- und Massen-Spektren Hinweise, daß auch geringe Mengen des bislang unbekannten Moleküls $\text{P}\equiv\text{C}\text{—C}\equiv\text{P}$ entstehen.

Die Gasphasen-Erzeugung des unbekannten Dicyan-Isomeren, Diisonitril $\text{C}\equiv\text{N}\text{—N}\equiv\text{C}$ ³ oder Cyanisonitril $\text{N}\equiv\text{C}\text{—N}\equiv\text{C}$ ⁴ im Jahre 1988 hat erneut das

Augenmerk darauf gerichtet, daß auch andere Derivate des mit einer kurzen CC-Bindungslänge von nur 138 pm und einer beträchtlichen CC-Bindungsdissoziationsenergie von 536 kJ/Mol ungewöhnlich stabilen Moleküls $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ existenzfähig sein könnten. Wir berichten hier über Untersuchungen, gasförmiges Bis(dichlorphosphano)acetylen durch heterogene Umsetzung mit geeigneten Metallen oder Metall-Kontakten zu dechlorieren:

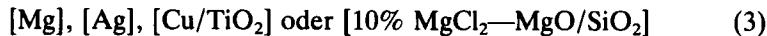


Die Umsetzungen werden in geeigneten "Baukasten-Apparaturen"²

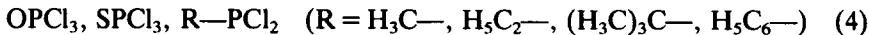


im Gasstrom von etwa 10 Pa Druck unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Gasanalytik^{5,6} durchgeführt und die Ergebnisse in nachstehender Reihenfolge vorgestellt:

- (i) Das über vierstufige Synthese dargestellte Ausgangsmolekül $\text{Cl}_2\text{P} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{PCl}_2$ wird photoelektronen- und massenspektroskopisch charakterisiert.
- (ii) Aussichtsreiche Dechlorierungs-Kontakte wie



werden mit den geminalen P(V)- und P(III)-Chloriden



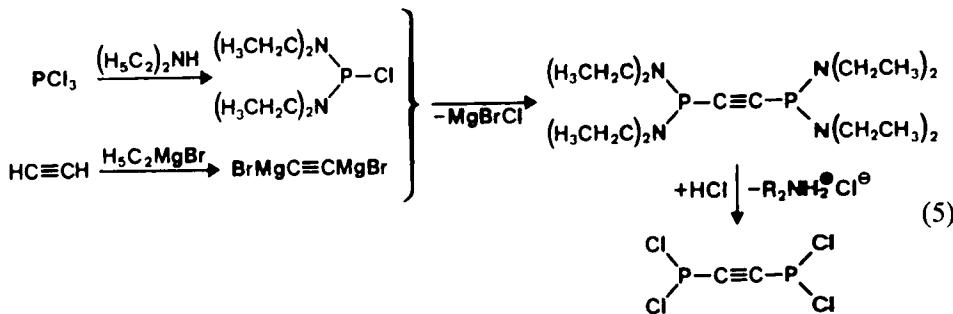
bezüglich ihrer Dechlorierungsaktivitäten getestet, und hiervon ausgehend.

- (iii) $\text{Cl}_2\text{P} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{PCl}_2$ an Mg-Spänen, aktiviertem Magnesium, Silber-Wolle sowie dem, gegebenenfalls zusätzlich Ag-dotierten Kontakt $[10\% \text{ MgCl}_2 \text{---} \text{MgO}/\text{SiO}_2]$ umgesetzt und die entstehenden Produktgemische photoelektronen- und massenspektroskopisch analysiert.

Die Gasphasen-Struktur der Ausgangsverbindung $\text{Cl}_2\text{P} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{PCl}_2$ und die spektroskopische Evidenz für ein Entstehen des Zielmoleküls Diphospha-dicyan $\text{P} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{P}$ (1) werden anhand geometrie-optimierter MNDO-Berechnungen diskutiert.

I. DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PCl}_2$

Bis(dichlorphosphano)acetylen ist über die literaturbekannte⁷ mehrstufige Synthese-sequenz in etwa 20% Gesamtausbeute zugänglich (vgl. Exp. Teil)



Die viskose, extrem hydrolyse- und luftempfindliche Flüssigkeit zersetzt sich im evakuierten Probengefäß bei -30°C innerhalb weniger Tage zu PCl_3 und braunen polymeren Phosphor-Produkten; geringfügige Überhitzung im Bereich des Siedepunktes (Kp. 0.01 = 46–48°C) kann zu explosionsartiger Zersetzung⁷ führen. Das Rohprodukt wird daher vorteilhaft durch fraktioniertes Umkondensieren in einer Hochvakuum-Apparatur gereinigt und durch seine Photoelektronen- und Massen⁷-Spektren (Abbildung 1 und Tabelle I) charakterisiert.

Das Massenspektrum von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PCl}_2$ (Abbildung 1: MS) kann anhand der Chlorisotope (^{35}Cl : 75, 77%, ^{37}Cl : 24, 32%) weitgehend zugeordnet werden, so außer dem Molekül-Peak $m/e = 226$ auch die Massenpeaks $m/e = 191$ ($\text{C}_2\text{Cl}_1\text{P}_2^{\oplus}$), 156 ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{P}_2^{\oplus}$), 136 (PCl_3^{\oplus}), 125 ($\text{C}_2\text{Cl}_2\text{P}^{\oplus}$), 101 (PCl_2^{\oplus}), 66 (PCl^{\oplus}) und 35 (Cl^{\oplus}); weitere intensive Massenpeaks werden wie folgt zugewiesen: $m/e = 86$ ($\text{C}_2\text{P}_2^{\oplus}$), 55 ($\text{C}_2\text{P}^{\oplus}$) und 31 (P^{\oplus}).

Das He(I)PE-Spektrum von Bis(dichlorphosphoran)ethin (Abbildung 1: PES), für das nach einer einfachen Abzählregel⁸ entsprechend der Summenformel $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{P}_2$ im He(I)-Meßbereich $[2 \times 2(2p_{\text{C}} + 4 \times 5(2p_{\text{Cl}}) + 2 \times 3(3p_{\text{P}})]/2 = 15$ Ionisierungen zu erwarten sind, wird anhand der berechneten MNDO-Eigenwertsequenzen (Tabelle I) via Koopmans'-Korrelationen wie folgt zugeordnet (vgl. Abbildung 1: PES und $\Delta\omega$ sowie Abbildung 2: $\Delta H_f = f(\omega)$ und Orbitaldiagramme ψ_1 bis ψ_8): Im niederenergetischen Bereich bis etwa 13 eV sind 6 Einzelbanden zu erkennen, von denen die vier mit den niedrigsten Ionisierungsenergien bei 10.1 eV, 10.45 eV, 11.25 eV und 11.8 eV Radikalkation-Zustände mit überwiegenden n_p - und $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Anteilen repräsentieren. Für die trans-Konformation (Tabelle I: $\omega = 180^\circ$) resultiert die Sequenz $7b_u(\pi/n_p^-) < 7a_g(n_p^+) < 5a_u(\pi) < 6b_u(\pi)$, welche bei Übergang in die cis-Konformation zu $8a_1(\pi/n_p^+) < 6b_1(n^-) < 5b_2(\pi) < 7a_1(\pi)$ wechselt (Tabelle I: $\omega = 0^\circ$). Die mit Maxima bei 12.35 eV und 12.75 eV nachfolgende intensive Doppelbande resultiert aus zahlreichen überlappenden Chlor-Elektronenpaar-Ionisierungen. Die beiden Bandenhügel bei 13.75 eV und 13.95 eV enthalten Ionisierungen in

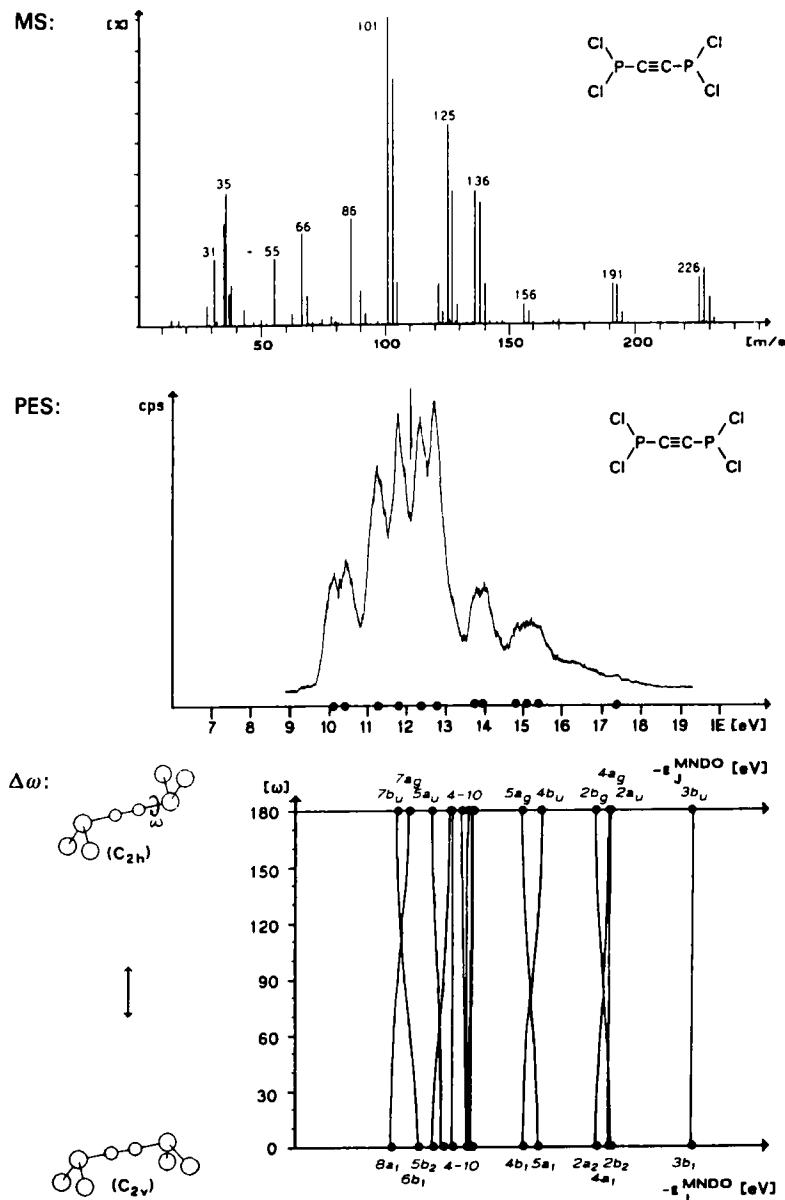


ABBILDUNG 1 Bis(dichlorophosphano)ethin: Massenspektrum MS, He(I)-PE-Spektrum PES sowie MNDO-Eigenwert-Sequenzen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel ω (4-10: Eng benachbarte Molekülorbitale; vgl. Tabelle I).

M^{\oplus} -Zustände mit n_{Cl^-} , n_{P^-} sowie $\pi_{\text{C}\equiv\text{C}}$ -Anteilen und zunehmender Beteiligung des σ -Molekülgerüstes. Eine weitere, bei etwa 17.3 eV angedeutete Bande entspricht weitgehend einer $(3s_p + 2s_{\text{C}})$ -Ionisierung (Tabelle I: $3b_u$ oder $3b_1$).

Zusätzlich wird der Diederwinkel ω zwischen den beiden Cl_2P -Substituenten variiert (Abbildung 2: ΔH_f^{MNDO} vs. ω): Nach den ω -abhängigen MNDO-

TABELLE I
Vertikale Ionisierungsenergien IE_n^v und MNDO-Eigenwerte
- $\varepsilon_f^{\text{MNDO}}$ für die trans ($\omega = 180^\circ$) - und cis ($\omega = 0^\circ$)-Rotameren
von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PCl}_2$

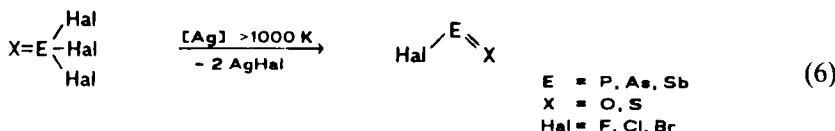
n/J	IE_n^v [eV]	trans ($\omega = 180^\circ$)		cis ($\omega = 0^\circ$)	
		Γ_j	$-\varepsilon_f^{\text{MNDO}}$ [eV]	Γ_j	$-\varepsilon_f^{\text{MNDO}}$ [eV]
1	10.1	$7b_u$	11.84	$8a_1$	11.67
2	10.4	$7a_g$	12.14	$6b_1$	12.37
3	11.25	$5a_u$	12.73	$5b_2$	12.71
4	11.8	$6b_u$	13.17	$7a_1$	12.94
5		$4b_g$	13.26	$4a_2$	13.23
6	12.35	$4a_u$	13.26	$4b_2$	13.24
7		$6a_g$	13.48	$3a_2$	13.61
8		$3b_g$	13.65	$6a_1$	13.65
9	12.75	$3a_u$	13.75	$5b_1$	13.65
10		$5b_u$	13.78	$3b_2$	13.73
11	13.75	$5a_g$	15.07	$4b_1$	15.08
12	13.95	$4b_u$	15.57	$5a_1$	15.50
13	14.8	$2b_g$	16.95	$2a_2$	16.93
14	15.1	$4a_g$	17.23	$4a_1$	17.25
15	15.4	$2a_u$	17.31	$2b_2$	17.30
16	(17.3)	$3b_u$	19.39	$3b_1$	19.35

Berechnungen gehen trans- und cis-Konformere ohne ausgeprägte Aktivierungsbarriere ineinander über (Abbildung 2: $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} \sim 1 \text{ kJ/Mol}$). Vollständig geometrieoptimierte MNDO-Berechnungen für die beiden Extrem-Konformationen ergeben, daß die cis-Anordnung nur 1.4 kJ/Mol über der trans-Anordnung liegen sollte. Bei Raumtemperatur müßten daher die Dichlorphosphano-Gruppen um die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung "frei" drehbar sein.

II. UNTERSUCHUNGEN ZUR HETEROGENEN DECHLORIERUNG VON PHOSPHORCHLORIDEN (X)PYCl₂

Reduktive Enthalogenierungen von P(V)- und P(III)-Halogenverbindungen sind umfangreich untersucht und zur Darstellung neuer, teils ungesättigter Phosphor-Verbindungen genutzt worden. Aus der vielfältigen Literatur seien hier unter Bezug auf mögliche Darstellungswege für Diphospha-dicyan durch Dechlorierung des Tetrachlor-Derivates (1) folgende ausgewählt:

(A) Die selektive Gasphasen-Dehalogenierung von XEHal₃-Verbindungen an Silberwolle bei hohen Temperaturen⁹ ermöglicht die Darstellung sowie MS,^{9c} IR,^{9d} und PE-spektroskopische¹⁰ Charakterisierung zahlreicher reaktiver 18-Valenzelektronen-Moleküle mit zweifach koordiniertem Zentralatom:



Wichtig für die selektive Abspaltung geminaler Halogen-Substituenten ist die

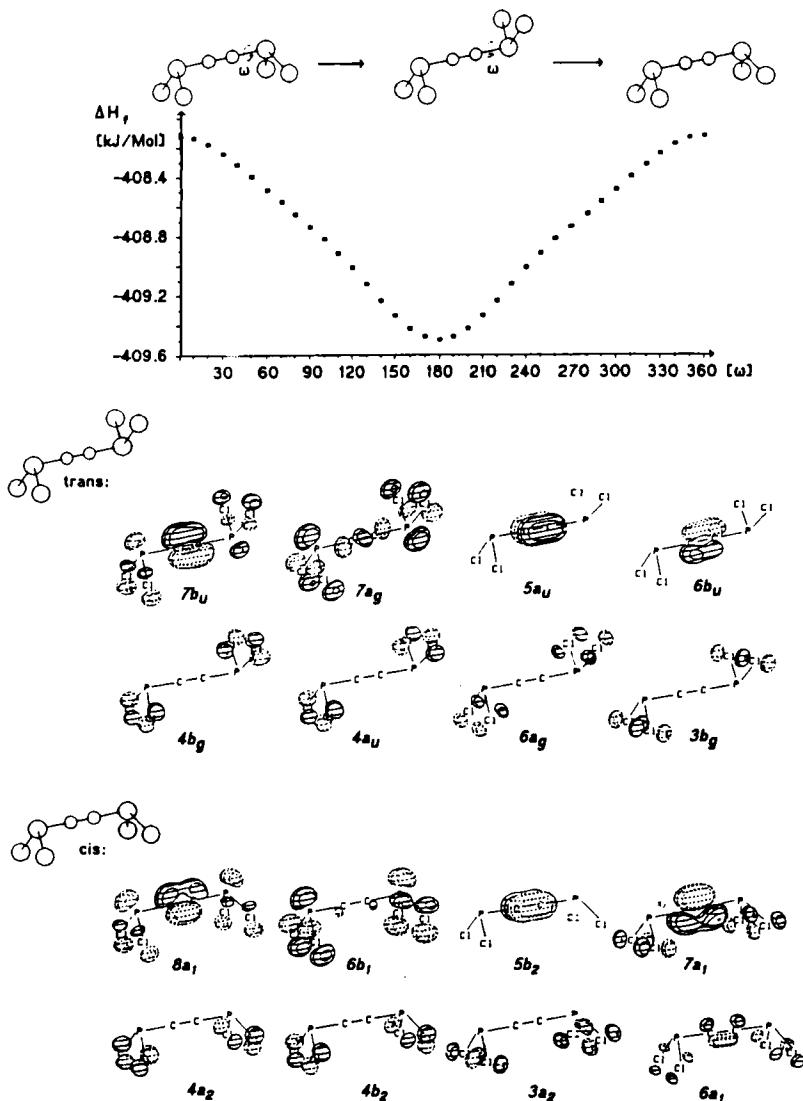
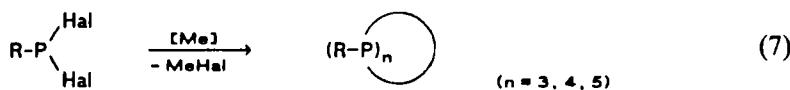


ABBILDUNG 2 MNDO-Bildungsenthalpien ΔH_f [kJ/Mol] von Bis(dichlorphosphano)-ethin in Abhängigkeit vom Rationswinkel ω und Orbitaldiagramme ψ_1 bis ψ_8 der beiden Rotameren $\omega = 0$ (cis) und $\omega = 180^\circ$ (trans).

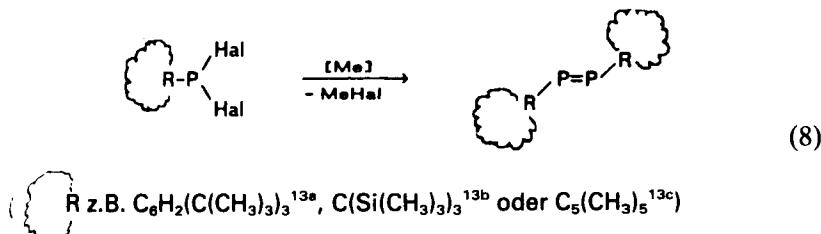
exotherme Metallhalogenid-Bildung und insbesondere die thermische Instabilität von $[\text{Ag}_2\text{O}]$ bei Temperaturen oberhalb 570 K. Eine Übertragung dieses einfachen Reaktionsprinzips auf Organophosphorhalogenide $\text{RP}(\text{X})\text{Hal}_2$ scheitert jedoch oft an der zu geringen thermischen Stabilität der Verbindungen bei den benötigten hohen Reaktionstemperaturen.

(B) Umsetzungen von Dihalogenphosphanen mit Metallen—insbesondere mit Magnesium,^{11a} aber auch mit Lithium,^{11b} Natrium,^{11c} Zink,^{11d} Quecksilber^{11e} oder Antimon,^{11f} führen meist zu cyclischen Polyphosphanen

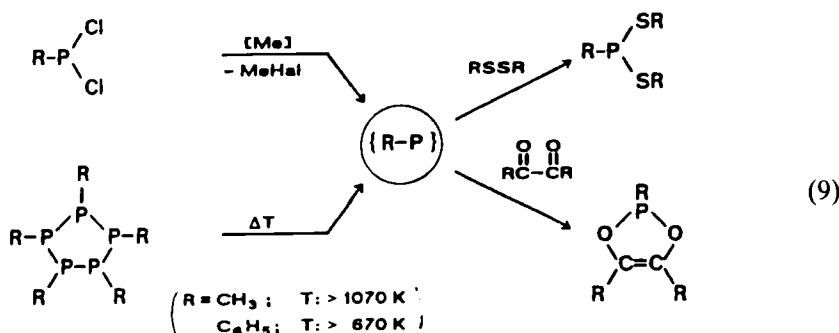
verschiedener Ringgröße:



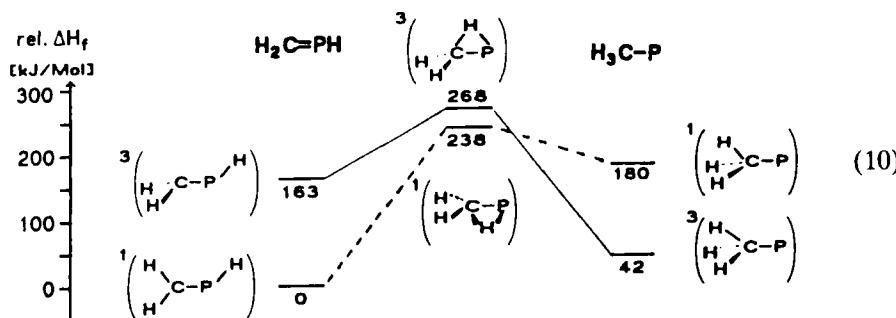
Bei sterischer Abschirmung durch voluminöse Alkyl- oder Aryl-Substituenten gelingt eine reduktive Kupplung zu kinetisch stabilisierten trans-Diphosphenen:¹²



(C) Bei der Umsetzung von Dihalogenphosphanen mit Metallen zu cyclischen Polyphosphanen (7) werden als Zwischenprodukte "Nitren-analoge" Phosphinidene RP¹⁴ diskutiert, welche sich für R = CH₃ oder C₆H₅ bei der Pyrolyse der entsprechenden Cyclopentaphosphane massenspektroskopisch nachweisen¹⁵ oder mit Disulfanen^{16a} oder α, β -Diketonen^{16b} abfangen lassen:



Für die Singulett- und Triplet-Energiehyperflächen des Ensembles {CH₃P} sagen ab initio-Berechnungen¹⁷—in Übereinstimmung mit theoretischen Studien an Methylnitren¹⁸—einen um 138 kJ/Mol stabileren Triplet-Grundzustand voraus:



Für den, nur unter unimolekularen Reaktionsbedingungen stabilen ${}^3(\text{H}_3\text{C}-\text{P})$ -Grundzustand werden Radikal-Folgereaktionen, auf der Singulett-Energiehyperfläche dagegen Umlagerung zum energetisch günstigeren H_3CP -Isomeren ${}^1(\text{H}_2\text{C}=\text{PH})$ erwartet.

Die nachstehenden und verbindungsweise geordneten Dechlorierungsversuche werden an den Oberflächen folgender Festkörper durchgeführt: kommerziell erhältlicher Silber-Wolle, Magnesium-Spänen, -Pulver (Partikelgröße: 0.3 mm) und -Staub (Partikelgröße: < 0.1 mm). Zusätzlich werden die Dechlorierungs-Aktivitäten des aus katalytisch hergestelltem Magnesiumhydrid durch Pyrolyse oberhalb 570 K gewonnenen $\text{Mg}_{(\text{H})}$:¹⁹

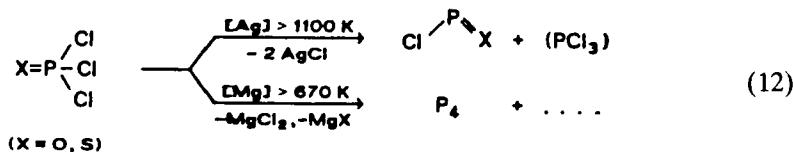


getestet und weitere Umsetzungen mit dem, durch "Rapid Solidification Process"—Abschreckung mit Kühlraten > 10000°C/sec erzeugten [RSP-Mg] sowie der in anderem Zusammenhang² entwickelten Kontakte $[\text{Cu}_x/\text{TiO}_2]$ und $[\text{MgCl}_2/\text{MgO}/\text{SiO}_2]$ (vgl. Exp. Teil) durchgeführt.

II.1. OPCl_3 und SPCl_3

Beide Phosphor(V)trihalogenide werden bei Durchleiten durch eine beheizte Zone von Magnesium-Staub in der Apparatur (2) bereits oberhalb 620 K—and damit bei 550 K niedrigerer Temperatur als an Silberwolle¹⁰—vollständig dechloriert (vgl. Abbildung 3: OPCl_3). PE-spektroskopisch nachweisbare Reaktionsprodukte sind zunächst PCl_3 ²¹ sowie P_4 ^{21,22} und bei Temperatursteigerung auf 670 K nur noch P_4 .

Über den detaillierten Ablauf dieser unerwarteten und durch die thermodynamisch günstige Bildung von $[\text{MgO}]$ oder $[\text{MgS}]$ sowie $[\text{MgCl}_2]$ an der relativ großen Oberfläche des verwendeten Magnesium-Staubes ermöglichten quantitativen Dechlorierungs-Reaktion



lassen sich keine Aussagen treffen. Hingewiesen sei jedoch darauf, daß die unter gleichen Bedingungen²² für das Gasphasen-Gleichgewicht $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2$ bestimmte Temperaturabhängigkeit der Konstante $\ln K_p = -27870(1/T) + 12.895$ sowie die hieraus angenäherte P_4 -Dissoziationsenthalpie von etwa 230 kJ/Mol eine Beobachtbarkeit von P_2 bei nur 670 K ausschließen.

II.2. $\text{H}_3\text{C}-\text{PCl}_2$

Die heterogene Oberflächen-Dechlorierung von Methyldichlorphosphoran wird unter jeweils gleichen Bedingungen (Apparatur (2), Druck ~10 Pa) an Silber-

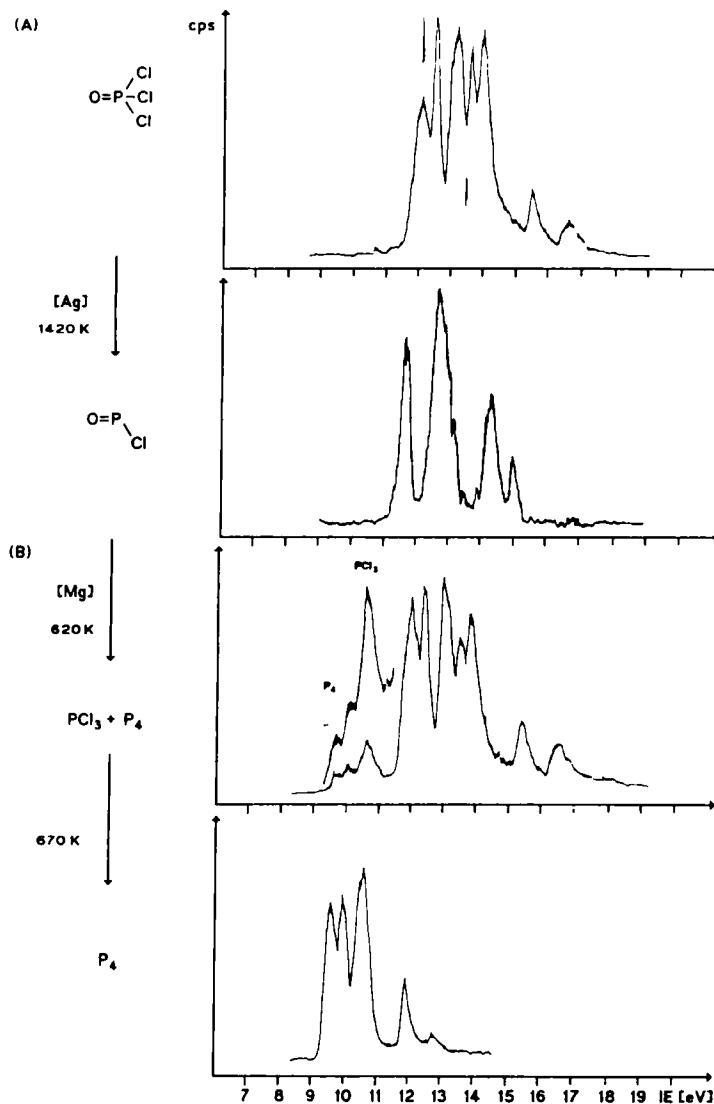


ABBILDUNG 3 He(I)-PE-Spektren der Umsetzung von OPCl_3 (A) an Silberwolle (vgl. 10) und (B) an Mg-Staub.

Wolle, Magnesiumstaub, aktivem Mg_H (11) sowie an den Kontakten $[\text{Cu}_x/\text{Anatas}]$ und $[\text{Cu}_x\text{-Rutil}]$ durchgeführt und dabei verschiedenartige Reaktionsverläufe beobachtet.

Silber-Wolle. Die PE-spektroskopische Gasanalytik (Abbildung 4) belegt, daß oberhalb 870 K HCl^{23} abgespalten wird, bei 1070 K $\text{H}_2\text{C}=\text{PCl}^2$ sowie $\text{HC}\equiv\text{P}^{21}$ an ihren charakteristischen Ionisationsmustern erkannt werden und schließlich bei 1120 K beginnende P_4 -Bildung angedeutet ist.

Silberwolle ist somit zur Dechlorierung von Alkyldichlorphosphanen ungeeig-

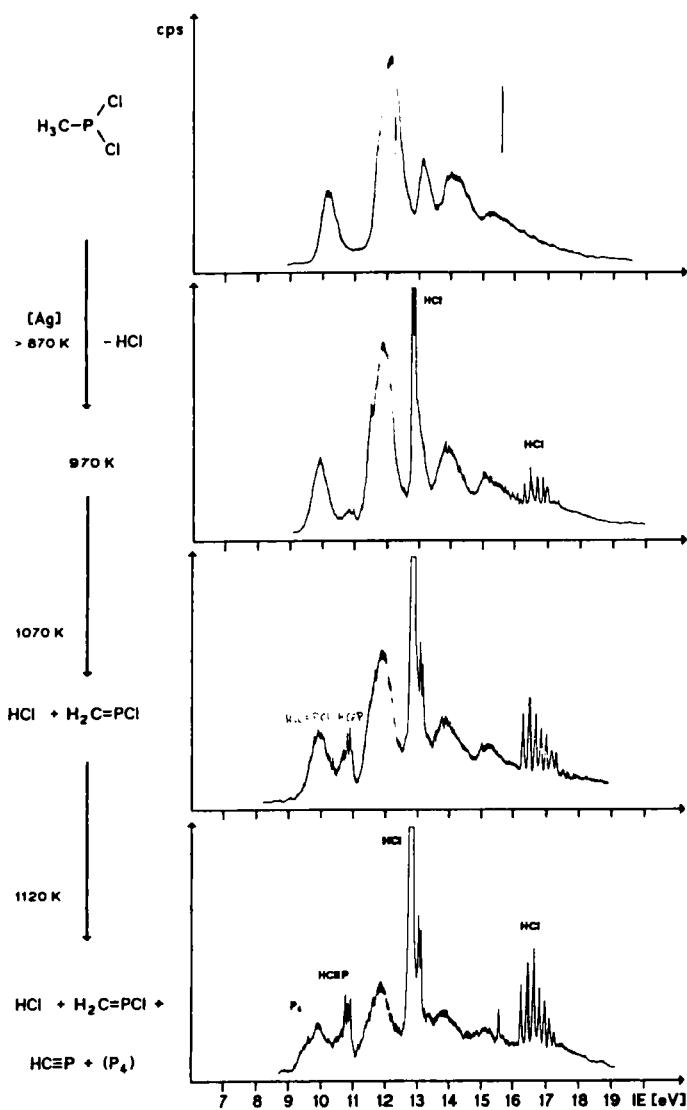
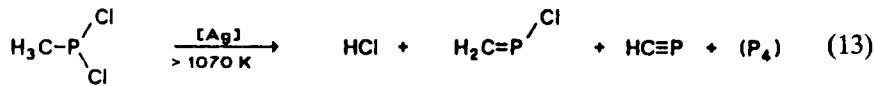


ABBILDUNG 4 He(I)-PE-Spektren der Umsetzung von Methyldichlorphosphoran an Silber-Wolle.

net, da überwiegend die Dehydrochlorierungsprodukte Methylenchlorphosphoran und Methylidinphosphoran gebildet werden:



Der Reaktionsverlauf entspricht bezüglich seiner temperaturabhängigen Produktverteilung weitgehend der Pyrolyse von $\text{H}_3\text{C}-\text{PCl}_2$ im leeren Quarzrohr.²

Magnesium-Staub. Die Umsetzung wird unter Verwendung der Intensiv-

Kühlfallen von Apparatur (2) untersucht und verläuft nach den registrierten PE- und Massen-Spektren (Abbildung 5) wie folgt: Im ungewöhnlich schmalen Temperaturintervall zwischen 570 K und 620 K reagiert $\text{H}_3\text{C}-\text{PCl}_2$ an der Mg-Oberfläche zu einem komplexen Produkt-Strom, in welchem nach Zwischenhalten einer 200 K-Kühlfalle das Ionisationsmuster von $\text{P}(\text{CH}_3)_3^{21}$ und nach dessen Ausfrieren in einer 77 K-Kühlfalle das von CH_4^{23} sichtbar werden. Durch fraktioniertes Auftauen des 3 Stunden lang bei 77 K gesammelten Kondensates lassen sich PE-spektoskopisch bei einer Badtemperatur von

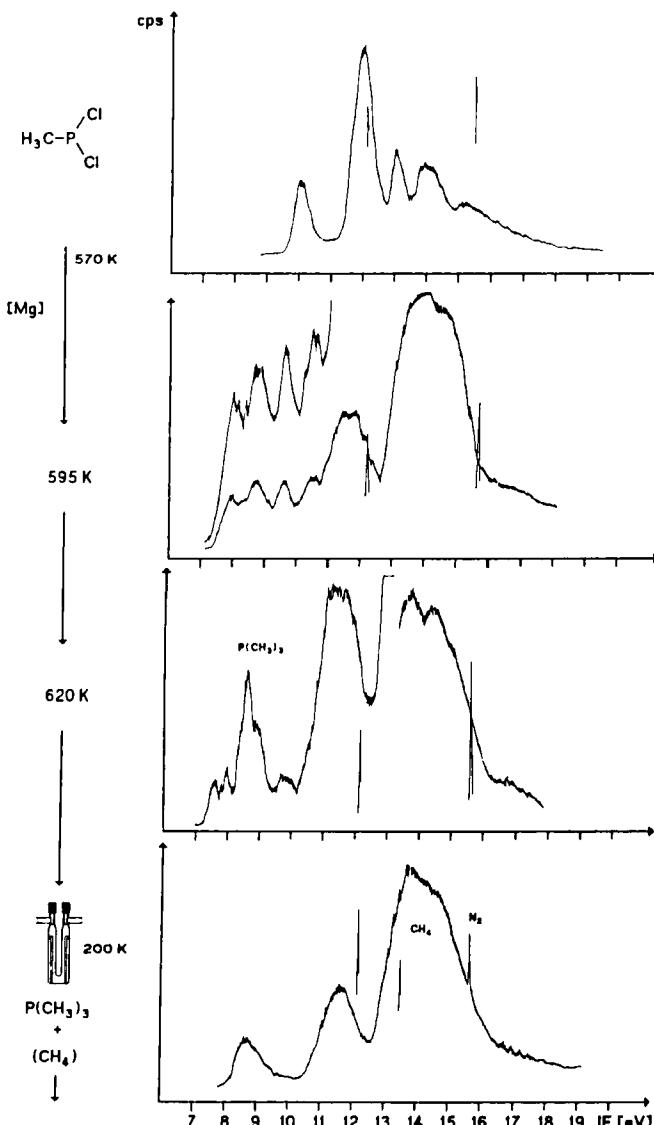


ABBILDUNG 5 He(I)-PE-Spektren der Oberflächen-Reaktion von $\text{H}_3\text{C}-\text{PCl}_2$ an Magnesium-Staub (vgl. Text) sowie Massenspektrum von Pentamethylcyclopentaphosphoran.

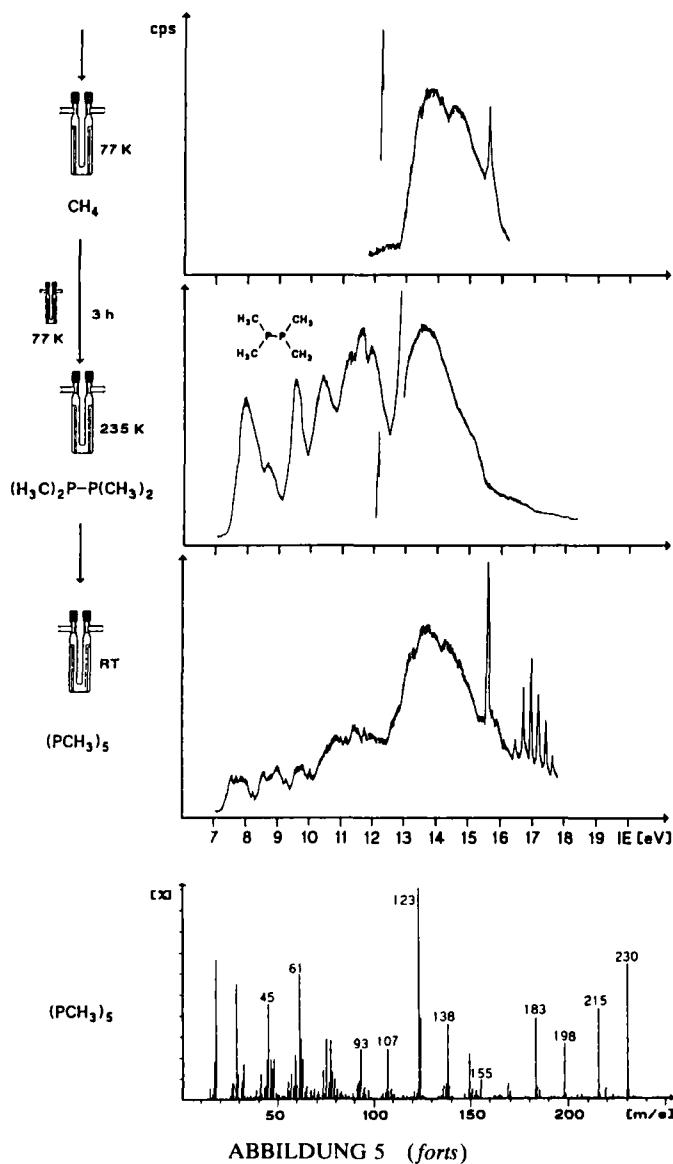
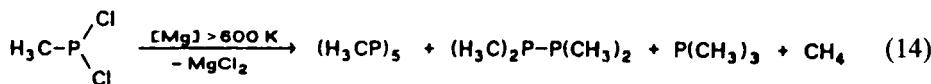


ABBILDUNG 5 (forts)

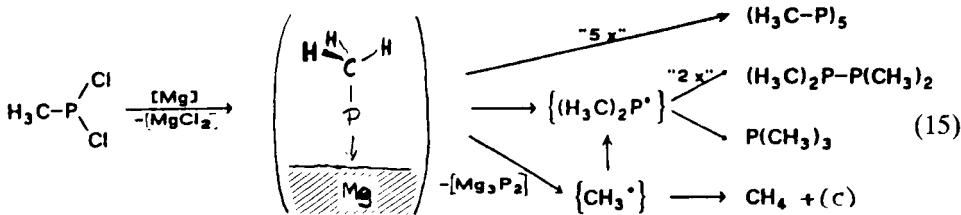
235 K Tetramethyldiphosphoran (IE_n : 7.8 eV, 8.7 eV, 9.5 eV, 10.3 eV, 11.8 eV und 13.0–15.0 eV²⁴) und bei Raumtemperatur Pentamethylcyclopentaphosphoran (IE_{1-5} : 7.58 eV, 7.93 eV, 8.69 eV, 9.01 eV und 9.76 eV²⁵) als weitere Reaktionsprodukte identifizieren; das unerwartete Entstehen von $\text{P}_5(\text{CH}_3)_5$ wird zusätzlich durch ein Massenspektrum²⁶ mit einem Molekül-Peak $m/e = 230$ belegt.

Methyldichlorphosphoran wird somit an der Oberfläche von Magnesium-Staub bereits bei 600 K effizient dechloriert; PE- und massenspektroskopisch nachweis-

bare "chlor-freie" Reaktionsprodukte sind:



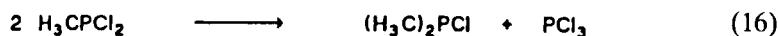
Die Produktverteilung (14) legt eine intermediäre Bildung chemisorbierter Oberflächen-Phosphinidene (vgl. (9) und (10)) nahe:



Eine durch MgCl_2 -Bildung erzwungene Dechlorierung zu durch Chemisorption an der Magnesium-Oberfläche stabilisiertem Methylphosphinid [$\text{H}_3\text{C}-\text{P} \rightarrow \text{Mg}$] könnte die nachgewiesene Produkt-Palette (15) wie folgt erklären: ihre, vermutlich mit nur geringer Aktivierungsbarriere mögliche Oberflächen-Wanderung sollte die Oligomerisation zum beobachteten Pentamethylcyclopentaphosphoran begünstigen. Das PE-spektroskopisch eindeutig nachgewiesene Methan (Abbildung 5) legt eine Spaltung in $[\text{Mg}_3\text{P}_2]$ und chemisorbierte Methyl-Radikale [$\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{Mg}$] nahe, welche z.B. bereits in mechanistischen Studien zur Bildung von Alkyl-Grignard-Verbindungen RMgX postuliert²⁷ und durch UHV-Untersuchungen der Chemisorption von H_3CBr an einer Mg-Einkristall(001)-Oberfläche²⁸ wahrscheinlich gemacht werden. Mit den Oberflächen-Species [$\text{H}_3\text{C}-\text{P} \rightarrow \text{Mg}$] könnte eine "radikalische" Alkylierung zu [$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P} \rightarrow \text{Mg}$] und [$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P} \rightarrow \text{Mg}$] erfolgen, welche das Entstehen der ebenfalls spektroskopisch nachgewiesenen Produkte $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$ und des "($\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ -Oberflächen-Dimeren" Tetramethyldiphosphoran verstehen ließe. Demgegenüber ergeben sich weder für die vermutlich energetisch ungünstige und eher in Gegenrichtung verlaufende Dimerisation zu $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{P}-\text{CH}_3$, für das Ionisierungen bei etwa 8 eV, 9.6 eV und 10.3 eV erwartet werden,²⁹ noch für eine ebenfalls ungünstige 1,2H-Verschiebung $[\text{H}_3\text{C}-\text{P} \rightarrow \text{Mg}] \rightarrow [\text{H}_2\text{C}=\text{PH} \rightarrow \text{Mg}]$ zu Phosphaethen $\text{H}_2\text{C}=\text{PH}^{2,30}$ PE-spektroskopische Hinweise (Abbildung 5).

Aktiviertes Mg_H . An dem nach (11) hergestellten Magnesium-Pulver wird oberhalb 620 K Dechlorierung beobachtet (vgl. Abbildung 5).

$[\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ (Anatas)] und $[\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ (Rutil)]. Beide Kontakte sind bei einem Katalysator-Screening für die technisch wichtige und nach thermodynamischen Berechnungen mögliche Ummethylierung²



getestet worden: Während $[\text{Cu}_x/\text{TiO}_2$ (Rutil)], wenn auch nur mit kurzer Standzeit, oberhalb 520 K die Disproportionierung (16) katalysiert, entsteht an

Cu_x-dotiertem Anatas überraschend Titanetrachlorid:²

Mit Ausnahme geringer Mengen HCl lassen sich keine weiteren flüchtigen Reaktionsprodukte PE-spektroskopisch nachweisen, so daß insbesondere über den Verbleib der "H₃C—P"-Fragmente keine Auskunft erhalten wird.

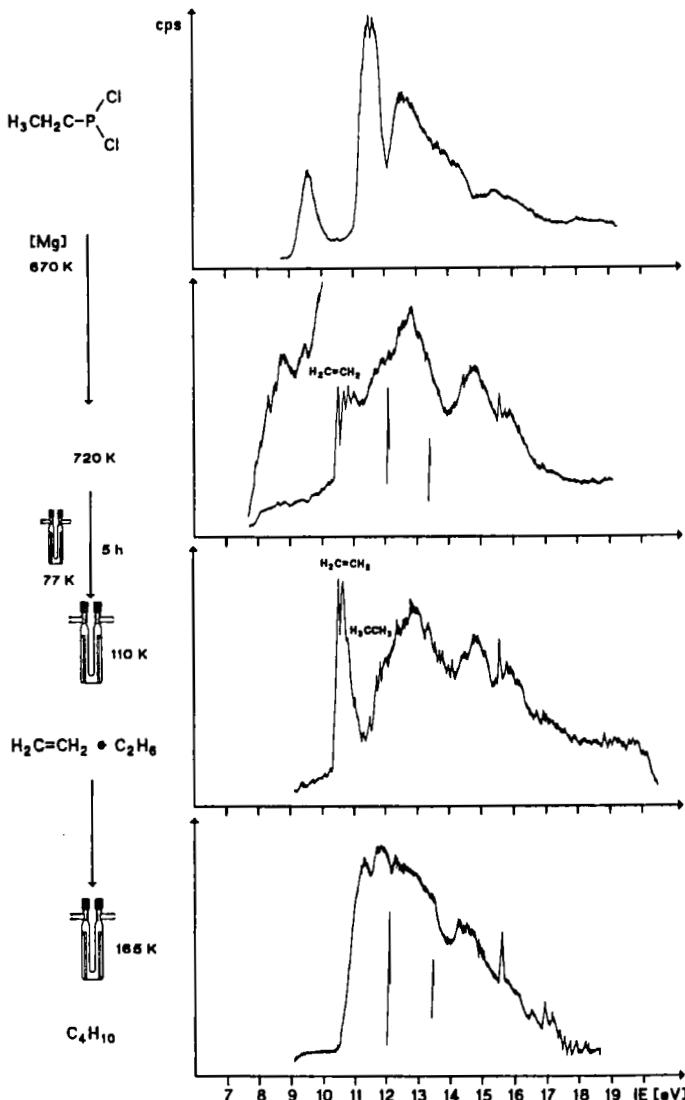


ABBILDUNG 6 He(I)-PE-Spektren der Oberflächen-Dechlorierung von Ethyldichlorophosphan an Magnesium-Spänen.

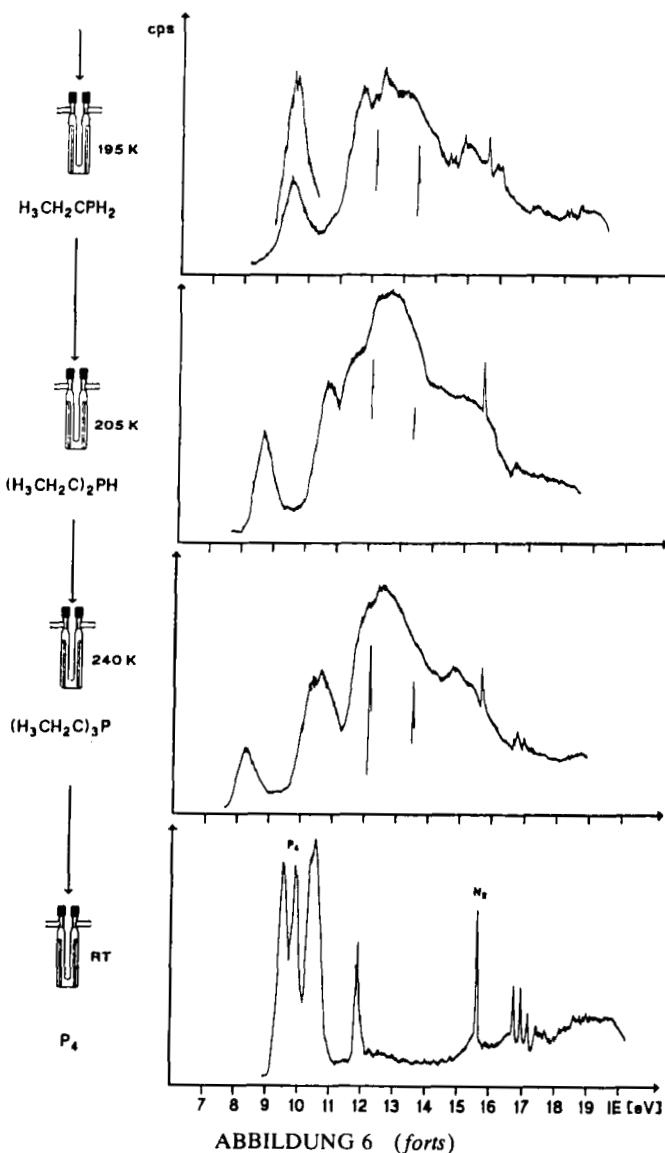


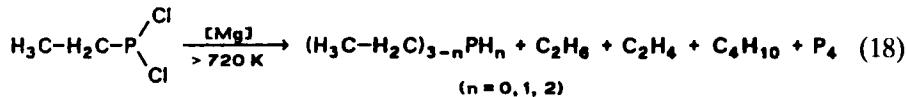
ABBILDUNG 6 (forts)

II.3. $H_3C-H_2C-PCl_2$

Magnesium-Späne. Die Umsetzung erfolgt nach Ausweis der registrierten PE-Spektren (Abbildung 6) analog zu der von H_3C-PCl_2 (II.2); jedoch werden folgende Besonderheiten beobachtet: Die Dechlorierung beginnt erst bei 670 K, d.h. bei 100 K höherer Temperatur und in dem, 5 Stunden lang in eine 77 K-Kühlzelle einkondensierten Produktgemisch lassen sich bei langsamem fraktioniertem Auftauen als Kohlenwasserstoffe außer Ethan (Abbildung 6: 110 K) sowie Butan (Abbildung 6: 165 K) an ihren bekannten²³ Ionisationsmustern erkennen; C_4H_{10} ist zusätzlich massenspektroskopisch durch den

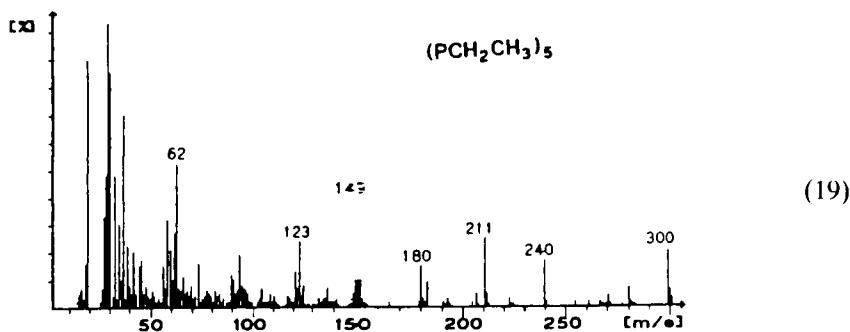
Molekülionen-Peak $m/e = 58$ nachzuweisen. Die entstandenen Ethylphosphane ($H_3CH_2C_nPH_{3-n}$, mit $n = 1, 2, 3$) können aufgrund ihrer unterschiedlichen Dampfdrucke einzeln PE- und massen-spektroskopisch nachgewiesen werden: Bei 195 K verdampft $H_3CH_2C—PH_2$ ($m/e = 62$) mit $IE_1(n_P) = 9.5$ eV und bei 205 K $(H_3CH_2C)_2Ph$ ($m/e = 90$) mit $IE_1(n_P) = 8.7$ eV; ihre noch unbekannten Phosphorelektronenpaar-Ionisierungen liegen jeweils 0.2 eV niedriger als die der entsprechenden Methylphosphane;³¹ das PE-Spektrum von $(H_3CH_2C)_3P$ (Abbildung 6:-240 K) ist literaturbekannt.³³ Bei Erwärmen auf Raumtemperatur lässt sich P_4 durch sein Ionisationsmuster identifizieren (vgl. Abbildungen 6 und 3).

Im komplexen Dechlorierungsgemisch von $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{PCl}_2$ an Magnesium-Spänen lassen sich somit folgende Produkte PE-spektroskopisch nachweisen (vgl. Abbildung 6):



Ein Vergleich mit der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Dechlorierung von $\text{H}_3\text{C}-\text{PCl}_2$ (14) ergibt, daß zusätzlich das $\text{H}_5\text{C}_2\cdot$ -Dimerisierungsprodukt C_4H_{10} und vor allem Ethen beobachtet werden: vermutlich entstehen aus dem hinterbleibenden Oberflächen-phosphiniden $[\text{HP} \rightarrow \text{Mg}]$ mit $\text{H}_5\text{C}_2\cdot$ -Radikalen die Ethylphosphane. Nachweisbar ist auch P_4 , dagegen werden weder für $(\text{H}_5\text{C}_2)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ noch für $(\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5)_5$ spektroskopische Hinweise erhalten (vgl. jedoch (19)).

Mg-Pulver und Mg-Staub. Geringere Korngröße und damit größere Oberfläche erniedrigt die Dechlorierungstemperaturen um 50 K auf 620 K und um 200 K auf 470 K. Bei der Umsetzung an Mg-Staub scheiden sich an der kalten Glaswandung hinter der heißen Ofenzone Tropfen einer schwerflüchtigen, klaren Flüssigkeit ab, die nach ihrem Massenspektrum²⁶

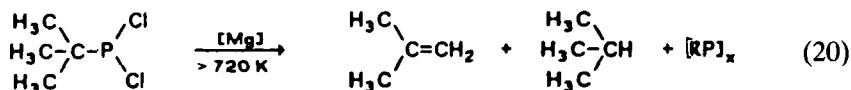


überwiegend aus Pentaethylcyclopentaphosphan besteht.

RSP-Magnesium. Die Dechlorierung von Ethyldichlorphosphan mit "schockgekühltem", staubfeinem und stets unter Ar-Schutzgas gehandhabtem [RSP-Mg] beginnt ebenfalls bei 570 K und führt zu einem Produktgemisch das dem mit "normalem" Magnesiumstaub erhaltenen weitgehend gleicht: Hauptprodukte sind Ethen, Triethylphosphan, Diethylphosphan und Pentaethylcyclopentaphosphoran.

II. 4. $(H_3C)_3C-PCl_2$ und $H_5C_6-PCl_2$

Die PES-kontrollierte Zersetzung (Abbildung 7: A) von tert.-Butyldichlorphosphoran an Mg-Spänen beginnt bei 670 K und ist bei 720 K vollständig. Hierbei wird das Ionisationsmuster von Isobuten²³ mit der charakteristischen, schwingungsfeinstrukturierten Bande bei 9.45 eV sichtbar, zusätzlich ist im Bandenanstieg bei 11.1 eV die erste Bande von Isobutan IE₁ = 11.13 eV²³) angedeutet. Gleichzeitig scheidet sich an den kalten Stellen des Reaktionsrohres ein braun-schwarzer Wandbelag vermutlich aus Phosphor-haltigen Polymeren ab:



Flüchtige Phosphorverbindungen lassen sich nicht nachweisen.

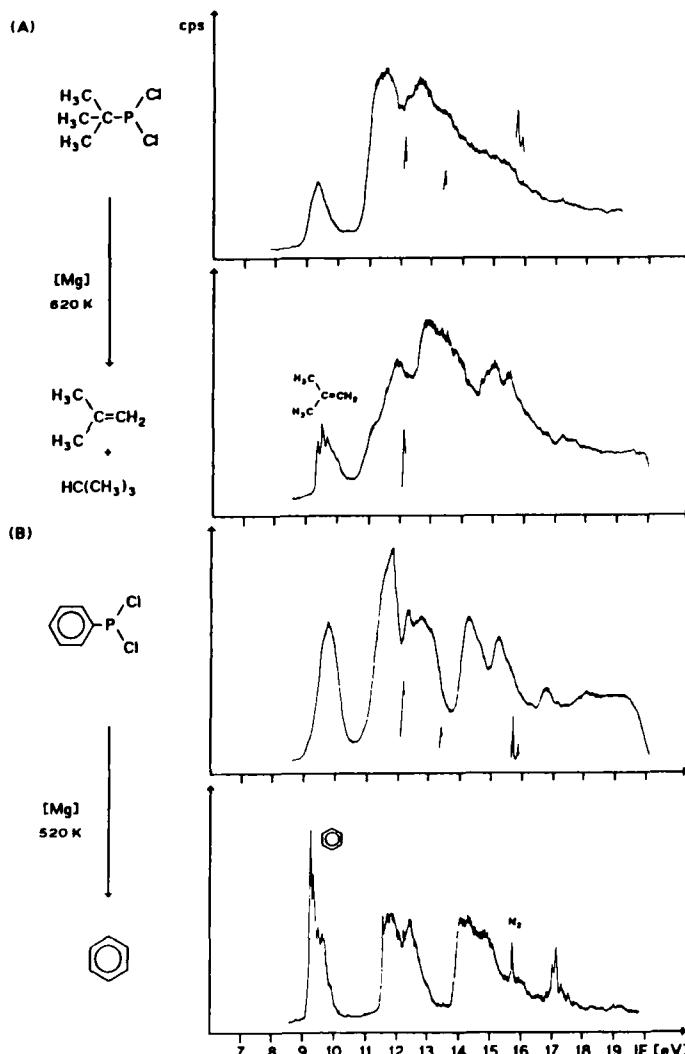
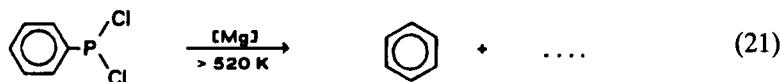


ABBILDUNG 7 He(I)-PE-Spektren der Umsetzungen von (A) tert. Butyldichlorphosphoran an Magnesium-Spänen und (B) Phenyldichlorphosphoran an Magnesium-Staub.

Die Umsetzungstemperatur von Phenyldichlorphosphoran (Abbildung 7: B) wird an Mg-Staub relativ zu Mg-Spänen von 670 K auf 520 K abgesenkt. In beiden Fällen ist als einziges flüchtiges Reaktionsprodukt lediglich Benzol an seinem charakteristischen PES-Bandenmuster²³ zu erkennen:

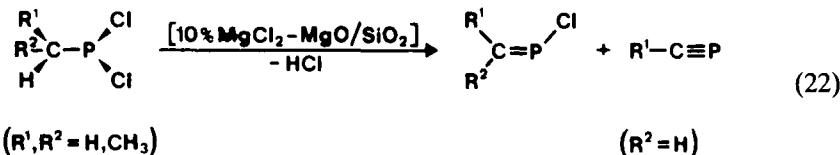


Weitere Reaktionsprodukte sind vermutlich schwerflüchtig oder an der Mg-Oberfläche chemisorbiert. Auch am Kontakt $[Cu_x/TiO_2 \text{ (Anatas)}]$ ist im Temperaturbereich zwischen 520 K und 570 K außer Benzol als flüchtiges Produkt lediglich $TiCl_4$ nachzuweisen. Die Polymerisation und/oder Oxidation vermutlich intermediär gebildeter Phenylphosphinidene zeigt sich erneut an der Abscheidung schwerflüchtiger, gelb-brauner Beläge auf der Kontakt-Oberfläche sowie an der Wand des Reaktionsrohres (2) und führt innerhalb von 3 Stunden zum Verlust der Dechlorierungs-Aktivität, die sich auch durch kurzfristiges Erhitzen des Kontaktes auf 700 K nicht mehr regenerieren lässt.

III. VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG VON $\text{P}=\text{C}-\text{C}=\text{P}$ DURCH HETEROGENE DECHLORIERUNG VON $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}=\text{C}-\text{PCl}_2$

Für das Zielprodukt der nachfolgend beschriebenen Dechlorierungs-Versuche an $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PCl}_2$, dem phospha-analogen Dicyan-Molekül $\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$, liefert eine Literaturrecherche die Hinweise,³³ daß sich beim Erhitzen eines TiP/Rh-Gemisches mit einem Graphit-Überschuß in einer Knudsen-Zelle im Temperaturbereich zwischen 1700 K und 2600 K massenspektroskopisch CCP, CPP und PCCP nachweisen lassen, und daß sich für PCCP eine erste Ionisierungsenergie von 9.9 ± 0.4 eV abschätzen läßt.³³

Umsetzungen von Bis(dichlorphosphano)ethin an den für heterogene Dechlorierungen bewährten Festkörpern Silber-Wolle (II.1: OPCl_3 und SPCl_3) oder Magnesium (II.2: $\text{H}_3\text{C}-\text{PCl}_2$ sowie II.3. $\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{PCl}_2$) verlaufen jedoch unerwartet unter Bildung von PCl_3 (Ag: 520 K; Mg-Staub: 470 K) sowie P_4 (Mg-Staub: 620 K) als einzigen flüchtigen, PE-spektroskopisch nachweisbaren Produkten; gleichzeitig scheidet sich in der Reactionszone deutlich Ruß ab. Erst weitere Umsetzungen an den für die Dehydrochlorierung von Alkyl-dichlorphosphanen² entwickelten Kontakten [10% $\text{MgCl}_2-\text{MgO/Ag}_x/\text{SiO}_2$] und insbesondere [10% $\text{MgCl}_2-\text{MgO/SiO}_2$]₂ welche überwiegend nach

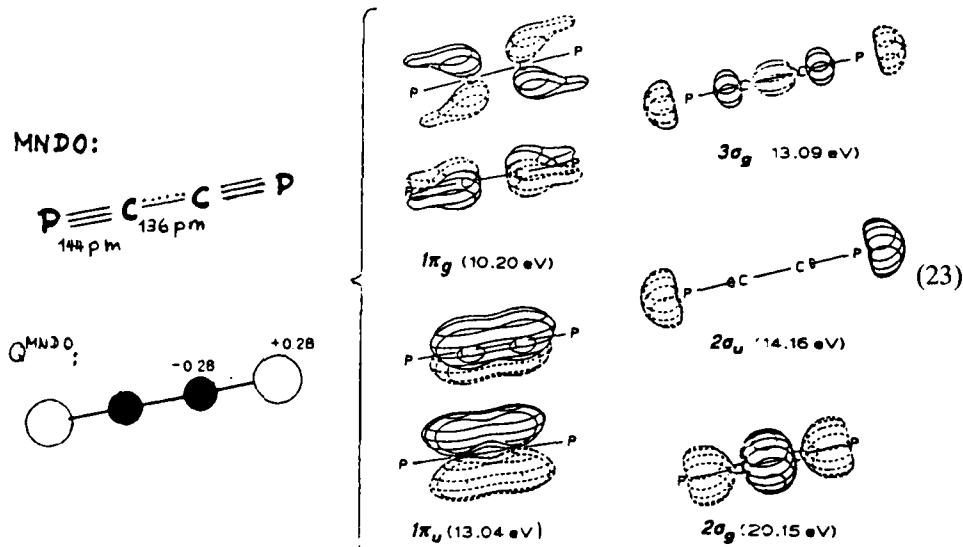


verläuft, liefert zusätzlich folgende Anzeichen für ein Entstehen des gesuchten Zielmoleküls $P=C=C=P$.

Die während der Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PCl}_2$ an den Kontakten temperaturabhängig registrierten PE-Spektren (Abbildung 8: A und B) zeigen, daß die bei 530 K einsetzende PCl_3 -Entwicklung erst oberhalb 670 K vollständig erfolgt. Die vom PCl_3 -Bandenmuster dominierten PES-Produktspektren lassen jedoch insbesondere bei 10-facher Verstärkung im niederenergetischen Bereich zusätzlich 2 intensitätsschwache, nadelartige Ionisationsbanden bei 9.90 eV und 10.04 eV erkennen, welche nach Koopmans'-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten (Abbildung 8: C) dem Radikalkation-Grundzustand $\hat{X}^{\prime\prime}(\text{P}_g)$ von $\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ zugewiesen werden könnten. Eine solche Zuordnung würde sowohl mit der massenspektroskopisch extrapolierten 1. Ionisierungsenergie von 9.9 ± 0.4 eV²³ übereinstimmen als auch durch die beobachtete Schwingungsfeinstruktur von $\tilde{\nu}^{\oplus} \sim 0.15$ eV $\cong 1200$ cm⁻¹ gestützt, welche sich-wei ein Vergleich der $\tilde{\nu}_{\text{CX}}^{\oplus}$ -Frequenzen von $\text{HC}\equiv\text{N}$ und $\text{HC}\equiv\text{N}^{\oplus}$ ($\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2097$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}_{\text{CN}}^{\oplus} \sim 1800$ cm⁻¹)³⁴ mit denen von $\text{HC}\equiv\text{P}$ und $\text{HC}\equiv\text{P}^{\oplus}$ ($\tilde{\nu}_{\text{CP}} = 1270$ cm⁻¹, $\tilde{\nu}_{\text{CP}}^{\oplus} = 1100$ cm⁻¹)³⁵ nahelegt— im Erwartungsbereich für den π -Radikalkation-Grundzustand des vermutlich entstandenen $\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ befindet.

Das unter den PES-optimierten Reaktionsbedingungen bei 670 K aufgenommene 25 eV-Massenspektrum (Abbildung 8: D) zeigt gegenüber den mit Anregungsenergien von 70 eV und 40 eV registrierten bei allgemeiner Intensitätsabnahme ein signifikantes Anwachsen der Peaks bei $m/e = 74$ (CP_2^{\oplus}), 62 (P_2^{\oplus}) und 43 (CP^{\oplus}). Auch dieser Befund ist mit dem angenommenen Entstehen des Zielproduktes $\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ in Einklang, dessen Molekülionen-Peak $m/e (M^{\oplus}) = 86$ vermutlich erst bei Anregungsenergien unter 15 eV d.h. außerhalb des verfügbaren Meßbereiches registriert werden kann.³³

Geometrie-optimierte MNDO-Berechnungen für $\text{P}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}$ liefern folgende Informationen:



Wie ersichtlich stimmt die Lage der bei 9.9 eV beobachteten PE-Bande (Abbildung 8: A und B) mit einer Koopmans'-Korrelation der MNDO-Eigenwerte

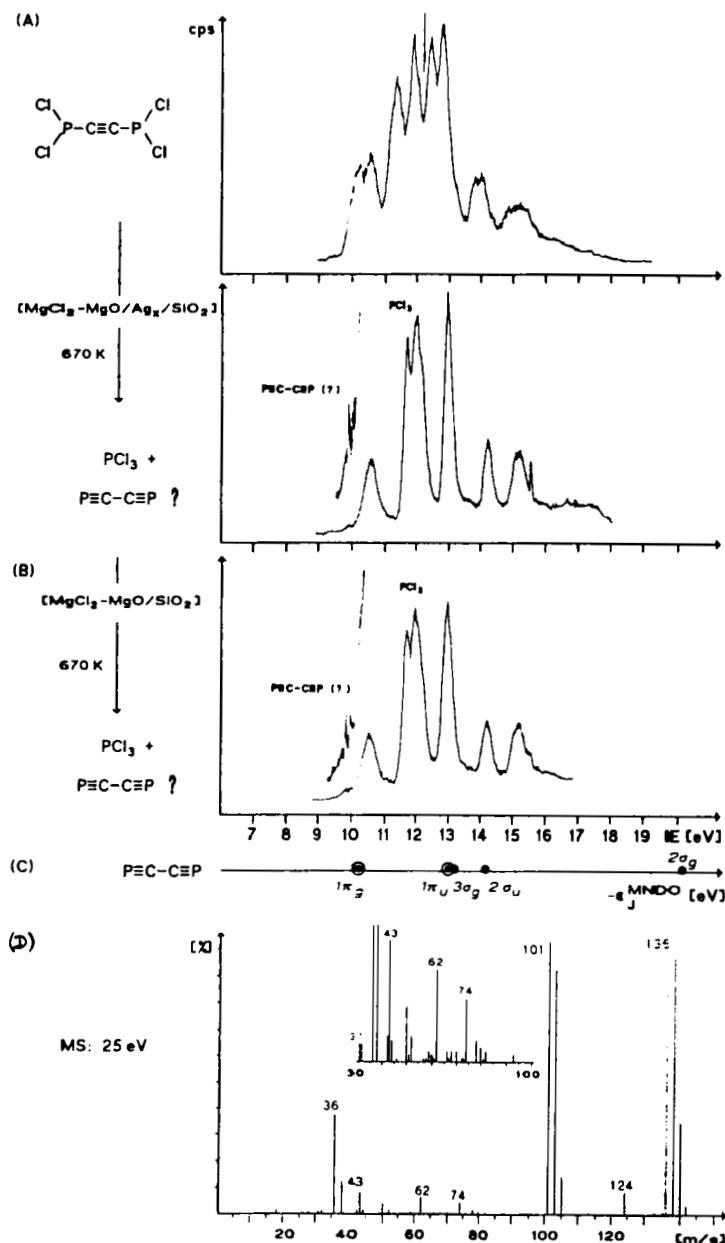
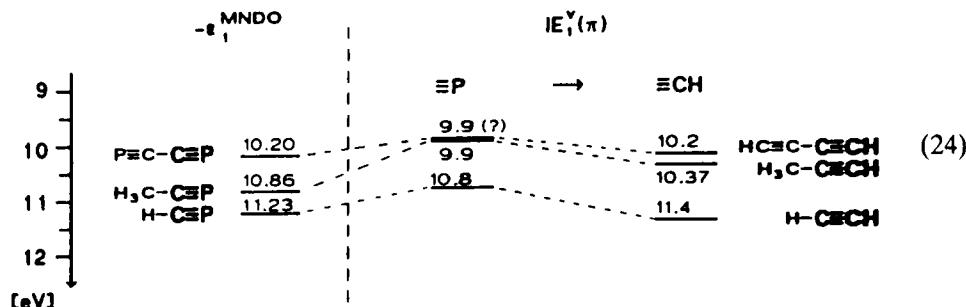


ABBILDUNG 8 He(I)-PE-Spektren der Umsetzungen von Bis(dichlorphosphano)ethin bei 670 K an den Kontakten (A) [10% MgCl_2 — $\text{MgO}/\text{Ag}_x/\text{SiO}_2$] sowie (B) [10% MgCl_2 — MgO/SiO_2], (C) MNDO-Eigenwerte des Zielproduktes $\text{P}\equiv\text{C}-\text{P}\equiv\text{P}$ und (D) "on line"-registriertes 25 eV-Massenspektrum (Insert: 10fach verstärkter Ausschnitt für den Massenbereich $m/e = 30-100$).

überein, welche für den He(I)-Meßbereich einen entarteten Radikalkation-Grundzustand $\hat{X}(^2\Pi_g)$ bei 10.20 eV sowie weitere Zustände bei 13.04 eV ($\tilde{A}(^2\pi_u)$), 13.09 eV ($B(^2\Sigma_g)$), 14.16 eV ($\tilde{C}(^2\Sigma_u)$) und 20.15 eV ($\tilde{D}(^2\Sigma_g)$) voraussagen (Abbildung 8: C). Auch ein Vergleich (24) der PE-spektroskopischen ersten Ionisierungsenergien $IE_1(\pi)$ der Phosphaalkine $P\equiv C-C\equiv P$, $H_3C-C\equiv P$ und $H-C\equiv P$ – mit den zugehörigen MNDO-Eigenwerten sowie mit den Ionisierungsenergien IE_1 der jeweils isovalenzelektronischen Acetylen-Derivate³⁴ bestätigt die mit Vorbehalt getroffene Zuordnung der 9.9 eV-Bande (Abbildung 8: A und B) zum π_g -Radikalkation-Grundzustand von Diphospha-dicyan:



Ein PE-spektroskopischer Vergleich der Alkylidinphosphane $R-C\equiv P$ ($R = C(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_3$ und C_6H_5 ³⁶) mit den isovalenzelektronischen Nitrilen $R-C\equiv N$ ergibt, daß der Substituent $-C\equiv P$ der stärkere σ -Donator ist und auch seine π -Wechselwirkung die von $-C\equiv N$ -Gruppen übertrifft.³⁶ Eine auf die geometrie-optimierten MNDO-Berechnungen (23) gestützte Gegenüberdarstellung von $P\equiv C-C\equiv P$ und $N\equiv C-C\equiv N$ zeigt, daß die berechneten Struktur-Parameter angesichts der Unterschiede in den kovalenten Radien ($r_N = 74$ pm; $r_P = 110$ ppm)³⁷ den für Dicyan experimentell bestimmten ($d_{C\equiv N} = 115$ pm; $d_{CC} = 138$ pm)³⁷ entsprechen: auch für das phospha-analoge lineare Molekül $X\equiv C-C\equiv X$ ist somit eine Verstärkung der zentralen CC-Bindung zu erwarten. Dagegen sollte sich die Ladungsverteilung Q^{MNDO} (23) wegen der von N zu P beträchtlich abnehmenden effektiven Kernladung von $C^{\delta+}N^{\delta-}$ zu $C^{\delta-}P^{\delta+}$ umkehren – eine Voraussage, welche zugleich die an den Benzol-Derivaten $H_5C_6-C\equiv P$ und $H_5C_6-C\equiv N$ experimentell aufgefundenen stärkere σ -Donor-Störung ($\Delta IE(\pi_{as})$) und π -Wechselwirkung ($\Delta IE(\pi_s)$) erklärt. Hiermit übereinstimmend wird für die π -Ionisierungsenergien von $P\equiv C-C\equiv P$ ein größerer Unterschied (22: $13.0 - 10.2 = 2.8$ eV) berechnet als für $N\equiv C-C\equiv N$ PE-spektroskopisch bestimmt ($IE_{1,4}(\pi) = 15.5 - 13.4 = 2.1$ eV^{34,38}) worden ist; der von Diacetylen (vgl. (24): $\Delta IE_{1,2}(\pi) = 12.6 - 10.2 = 2.4$ eV) liegt erwartungsgemäß³⁸ in der Mitte.

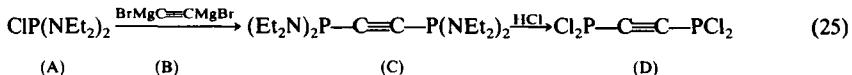
Die vielfältigen Vergleiche mit chemisch verwandten Molekülen wie $R-C\equiv CH$, $R-C\equiv P$, $R-C\equiv N$ oder $HC\equiv C-C\equiv CH$ und $N\equiv C-C\equiv N$ stützen somit die aus den PES- und MS-Daten (Abbildung 8) mit Vorbehalt abgeleitete Annahme, daß bei der heterogenen Dechlorierung von $Cl_2P-C\equiv C-PCl_2$ auch das außerordentlich reaktive und daher kurzlebige Molekül $P\equiv C-C\equiv P$ entsteht.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und dem Land Hessen unterstützt. Den Herren Dr. Kleiner und Dr. Weferling, von der Hoechst AG, danken wir für die Überlassung der Alkylchlorphosphane.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Bis(dichlorophosphano)acetylen:⁷ Die Synthese-Stufen



werden nachstehend einzeln beschrieben:

(A) *Bis(diethylaminophosphano)chlorphosphan*:³⁹ Zu einer Lösung von 27.47 g (17.45 ml; 0.2 Mol) Phosphortrichlorid in 200 ml abs. Diethylether werden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 58.51 g (82.75 ml; 0.8 Mol) Diethylamin innerhalb 3 Stunden zugetropft. Der weiße Diethylaminhydrochlorid-Niederschlag wird über eine Schlenk-Fritte abgetrennt, mehrmals mit abs. Diethylether nachgewaschen und nach Abziehen des Ethers im Ölumpenvakuum fraktioniert destilliert: Die Hauptfraktion enthält 26.03 g (62%) *Bis(diethylaminophosphano)chlorphosphan* (KP. 0.1: 40°–43°C; n_{D}^{20} = 1.4897; MS; m/e = 210, 212(M^{+}), 175, 173, 138...).

(B) *Acetylendimagnesiumdibromid*.⁴⁰ In eine Lösung von 0.2 Mol Ethylmagnesiumbromid aus 4.86 g Mg und 21.8 g (15 ml) Ethylbromid in 200 ml abs. Ether wird unter Rühren bei Raumtemperatur 7 Stunden lang Acetylen eingeleitet, welches durch eine vorgesetzte -90°C-Kühlfalle von Aceton befreit und durch eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 getrocknet worden ist. Zu der erhaltenen schwarzen Suspension werden im Laufe der Reaktion 200 ml abs. Ether zum Ausgleich des Verdampfungsverlustes zugegeben.

(C) *Acetylenbis(phosphongsäurebis(diethylamid))*. In einem Schlenk-Dreihalskolben werden unter stetem Rühren und Eiskühlung 26.03 g (0.124 Mol) Bis(diethylamino)chlorphosphoran in 20 ml abs. Ether zu der Suspension von Acetylenmagnesiumbromid in 150 ml abs. Ether zugetropft. Es bildet sich zunächst ein weißer Niederschlag, der später unter Schwarzfärbung verklumpt. Nach beendeter Zugabe wird 30 min zum Rückfluß erhitzt, anschließend durch eine Schlenkritte filtriert, das Filtrat eingeeigt und der Rückstand destilliert. Erhalten werden 11.48 g (50%) leicht gelbliche Flüssigkeit (Kp. 0.08 = 110° – 122°C), die im Öldiffusionspumpen-Vakuum fraktioniert destilliert wird: Ausbeute 9.48 g (41%) *Acetylenbis(phosphongsäurebis(diethylamid))*, einer klaren, farblosen Flüssigkeit mit Kp. 0.02 = 80° – 86°C (MS; $m/e = 374 (M^{\oplus})$, 302, 230 ...).

(D) *Bis(dichlorphosphano)acetylen*. In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten Schlenk-Dreihalskolben mit Hg-Überdruckventil, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 3.91 g (10.4 mMol) Acetylenbis(phosphonigsäurebis(diethylamid)) in 50 ml abs. Pentan vorgelegt und auf -80°C abgekühlt. In die abgeschlossene Apparatur, in der nach dem Abkühlen Unterdruck herrscht, wird durch ein dünnes Gaseinleitungsrohr, das ständig (!) in die Lösung eintaucht, und unter stetigem Röhren bei -80°C solange HCl eingeleitet (90 min), bis dieses über das Überdruckventil (nachweisbar als NH₄Cl-Nebel) entweicht. Während der Reaktion muß etwa 50 ml abs. Pentan nachgefüllt werden. Nach Beendigung der HCl-Einleitung wird unter Röhren kurz auf Raumtemperatur erwärmt und das ausgefallene Diethylaminhydrochlorid rasch abgesaugt. Aus dem, nach zweimaligem Nachwaschen mit gekühltem abs. Pentan in einer auf -80°C gekühlten Vorlage gesammelten, leicht gelblich gefärbten Filtrat wird bei -50°C und 0.01 Torr zunächst Pentan entfernt und das verbleibende gelb-grüne Öl durch anschließende fraktionierte Umkondensation bei 0.001 Torr in ein auf -50°C gekühltes Probengefäß gereinigt. Erhalten werden 1.85 g (78%) *Bis(dichlorphosphano)-acetylen*, einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die PE- und massenspektroskopisch (vgl. Abbildung 1) charakterisiert wird (m/e (M^{+}) = 226); Gesamtausbeute bezogen auf PCl₃: 19.8%. *Bis(dichlorphosphano)acetylen* zerstellt sich auch im evakuierten Probengefäß innerhalb weniger Tage zu PCl₃ und braunen Phosphorhaltigen Polymeren.

Alkyl-dichlorphosphane $R-PCl_2$ mit $R = CH_3, C_2H_5$ und $C(CH_3)_3$ wurden von Dr. Kleiner (Hoechst AG (Hauptlabor) und Dr. Weferling (Hoechst AG, Werk Knapsack) zur Verfügung gestellt; $H_3C_6-PCl_2$ (Merck) sowie auch $OPCl_3$ und $SPCl_3$ (Aldrich) sind Handelsprodukte.

Metall-Kontakte. [Mg]-Späne, -Pulver und -Staub sowie Ag-Wolle (Merck) sind Handelsprodukte. RSP-Magnesium wurde von Dr. H.-P. Wolf aus unserer Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellt.

Aktiviertes Magnesium [MgH]: Die Darstellung erfolgt in 2 Stufen:¹⁹

(a) Eine Suspension von 7.32 g (0.3 mol) Mg-Staub (Merck) in 35 ml abs. THF wird unter Ar mit 0.03 ml H₅C₂Br und nach halbstündigem Rühren mit 0.54 g (3 mMol) Anthracen versetzt. Nach weiterem dreistündigem Rühren, währenddessen sich ein orange-farbener Niederschlag von Mg-Anthracen bildet, werden 0.57 g (3 mMol; 0.33 ml) wasserfreies TiCl₄ und 0.29 g (3 mMol) wasserfreies MgCl₂ zugegeben. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird die tief-grüne Suspension im Glaseinsatz eines 100 ml-Autoklaven 75 h bei 60–70°C unter einem H₂-Druck von 14 bar (Literatur:¹⁹ 8 h, 80 bar) isobar hydriert. (b) Das erhaltene grobkörnige MgH₂ wird durch eine Schlenk-Fritte abgesaugt, im Vakuum getrocknet und unter Argon in ein Reaktionsrohr gefüllt. Durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 520 K wird Wasserstoff (schwingungsfein-strukturierte Bande bei 15.9 eV²³) abgespalten, und anschließend noch 8 h bei 620 K und 1 Pa ausgeheizt. Die zum Vergleich registrierten Röntgen-Pulverdiagramme von Mg-Staub und dem hergestellten aktiven Magnesium zeigen keine signifikanten Unterschiede.

[Cu_x/TiO₂ (Rutil oder Anatase)]. In einem Becherglas werden 7 g TiO₂ (Rutil SACHTLEBEN oder Anatase SACHTLEBEN) mit einer Lösung von 0.9 g CuCl₂ · 2H₂O in 20 ml Wasser versetzt und gut verrührt. Die grüne Suspension wird bei 370 K innerhalb 12 h im Trockenschrank zur Trockene eingedampft, der imprägnierte Träger gründlich vermörser, anschließend 30 min in 30 ml 10%iger NaOH getaut, durch eine Filternutsche mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen, bei 370 K getrocknet und nachfolgend in 3 Temperaturstufen mit 5 l/h H₂ reduziert: 30 min bei 420 K, 30 min bei 520 K und 2 h bei 670 K. Der einheitlich schwarze Kontakt wird 12 h bei 1 Pa und 720 K ausgeheizt. Seine spezifische Oberfläche nach B.E.T. beträgt 100 m²/g.

[10% MgCl₂–MgO/SiO₂] und [10% MgCl₂–MgO/Ag_x/SiO₂]. In einem Becherglas wird MgCl₂ · 6H₂O – gegebenenfalls unter Zusatz von AgNO₃ – dest. Wasser gelöst. Die SiO₂-Wolle (FISCHER) wird in die Salzlösung eingetaucht und nach Aufsaugen derselben bei Temperaturen um 330 K im Trockenschrank 3 Tage getrocknet. Der erhaltene steife, reinweiße und gleichmäßig imprägnierte SiO₂-Wolle-Pfropfen wird bei 770 K und 1 Pa PE-spektroskopisch kontrolliert so lange ausgeheizt, bis die H₂O-Bande (12.6 eV) oder die HCl-Nadeln (12.75 eV und 12.85 eV) nicht mehr zu erkennen sind.

(a) [10% MgCl₂–MgO/SiO₂]: 2.135 g MgCl₂ · 6H₂O (= 1.0 g MgCl₂) auf 9.0 g SiO₂-Wolle in 100 ml H₂O. Die spezifische Oberfläche nach B.E.T. beträgt 2.7 m²/g.
 (b) [10% MgCl₂–MgO/Ag_x/SiO₂]: 0.427 g MgCl₂ · 6H₂O (= 0.2 g MgCl₂) und 0.2 g AgNO₃ auf 1.9 g SiO₂-Wolle in 20 ml dest. H₂O.

Photoelektronen-Spektren werden durch PE-Spektrometer Perkin-Elmer PE 16 mit Zählraten zwischen 400 und 10000 cps, Registriergeschwindigkeiten von 20–40 mm/min und Integrationszeiten von 0.4–1.0 sec aufgenommen; Spektrenausschnitte mit Zählraten zwischen 30 und 100 cps sowie Aufnahmegeschwindigkeiten von 2–10 sec registriert. Der Meßdruck liegt zwischen 2 und 13 Pa. Zur Eichung der PE-Spektren dienen die Ionisierungsnadeln von Xenon (²P_{3/2} = 12.13 eV; ²P_{1/2} = 13.43 eV), Argon (²P_{3/2} = 15.76 eV; ²P_{1/2} = 15.94 eV) oder Stickstoff (²Σ_g⁺ = 15.56 eV). Unter optimalen Meßbedingungen beträgt das Auflösungsvermögen 20–30 meV.

Massenspektren werden mit einem Varian-MAT-CH7 bei optimalem Meßdruck zwischen 0.01 und 0.1 Pa, einer Anregungsenergie von 70 eV und Beschleunigungsspannungen zwischen 2–5 kV registriert. Abweichende Aufnahmebedingungen sind im Text angemerkt.

B.E.T.-Oberflächenmessung. Die spezifische Oberfläche von Katalysatoren wird mit der Adsorptions/Desorptions-Methode nach B.E.T. durch dynamische N₂-Durchflußmessung mit einem Gerät Quantachrome Monosorb bestimmt.

MNDO-Berechnungen erfolgen mit dem Programm-Paket MOPAC/AMPAC⁴² auf dem Rechner VAX 11/750 des Arbeitskreises, die MNDO-Orbitaldiagramme werden mit dem Programm ORBIT⁴² auf einem Plotter HP 7220 S gezeichnet.

LITERATUR

1. 14. Mitteilung H. Bock und H.-P. Wolf, *JCS Chem. Comm.* 1990, in print.
2. Teil der Dissertation M. Bankmann, Universität Frankfurt 1989.
3. T. van der Does und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **100**, 998 (1988), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 936 (1988) sowie O. Grabant, C. A. deLange, R. Mooyman, T. van der Does und F. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 221 (1989).
4. L. S. Cederbaum, F. Tatantelli, H. G. Weikert, M. Scheller und H. Köppel, *Angew. Chem.* **101**, 770 (1989), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 761 (1989).
5. H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981) und Lit. zit.
6. H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann und H. P. Wolf, *J. Mol. Struc.* **173**, 31 (1988) sowie Lit.zit.
7. J. Svara und E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **545**, 47 (1987) und Litzit, insbesondere W. Kuchen und K. Koch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 74 (1972).
8. Vgl. H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973) sowie Lit.zit.
9. Zusammenfassung: M. Binnewies, Habilitationsschrift, Universität Münster 1984, Vgl. z.B. (a) M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **507**, 32 (1983); (b) M. Binnewies, M. Laken und H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497**, 7 (1983); (c) M. Binnewies, *Thermochim. Acta* **67**, 387 (1983) oder (d) R. Ahlrichs, R. Becherer, M. Binnewies, H. Borrmann, M. Lakenbrink, S. Schnuck und H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7905 (1986).
10. M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer und R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **96**, 704 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 731 (1984).
11. Vgl. z.B. (a) M. Baudler und C. Gruner, *Z. Naturforsch.* **31B**, 1311 (1976); (b) L. R. Smith und J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3852 (1976); (c) M. Baudler, C. Pinner, C. Gruner, J. Hellmann, M. Schwamborn und B. Kloth, *Z. Naturforsch.* **32B**, 1244 (1977); (d) U. Schmidt und C. Osterroht, *Angew. Chem.* **77**, 455 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 437 (1965); (e) H. G. Ang, M. E. Redwood und B. O. West, *Aust. J. Chem.* **25**, (1975) 493 oder (f) R. A. Wolcott und J. L. Mills, *Inorg. Chim. Acta* **30**, (1978) L331.
12. Vgl. z.B. A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* **17**, 386 (1984) und Lit. zit.
13. Hervorgehoben seien (a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu und T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4587 (1981), (b) A. H. Cowley, J. E. Kildiff, T. H. Newman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5820 (1982) oder (c) P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs und N. Dartmann, *Angew. Chem.* **98**, 894 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 919 (1986).
14. U. Schmidt, *Angew. Chem.* **87**, 535 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 523 (1975) und Lit. zit.
15. H. F. Grützmacher, W. Silhan und U. Schmidt, *Chem. Ber.* **102**, 3230 (1969).
16. (a) U. Schmidt, I. Bole, Ch. Osterroht, R. Schröder und H. F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **101**, 1381 (1968) sowie (b) U. Schmidt und Ch. Osterroht, *Angew. Chem.* **77**, 455 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 437 (1965). Für das Auftreten der reaktiven Spezies RP sprechen auch die Befunde der polarographischen $2e^-$ -Reduktion von Phenylchlorphosphoran (R. E. Derry, T. Chivers und W. Kitching, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 467 (1966)).
17. M. T. Nguyen, M. A. McGinn und A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **25**, 2185 (1986).
18. H. Bock und R. Dammel, *Angew. Chem.* **99**, 518 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 504 (1987) und Lit. zit.
19. B. Bogdanovic, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky und B. Spliethoff, *Angew. Chem.* **92**, 845 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 818 (1980) sowie B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **97**, 253 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 262 (1985).
20. Dissertation H.-P. Wolf, Universität Frankfurt 1988.
21. Für eine zusammenfassende Diskussion der PE-Spektren von Phosphor-Verbindungen vgl. H. Bock, *Pure Appl. Chem.* **44**, 343-372 (1975).
22. H. Bock und H. Müller, *Inorg. Chem.* **23**, 4365 (1984).
23. Vgl. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata "Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules" Halstead Press, New York 1981.
24. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, D. W. Goodman und M. C. Padolina, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2648 (1974).
25. A. H. Cowley, M. J. S. Dewar, M. Lattmann, J. L. Mills und M. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3349 (1978).
26. U. Schmidt, R. Schröder und H. Achenbach, *Angew. Chem.* **78**, 307 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 316 (1966).

27. K. S. Root, J. Deutsch und G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5475 (1981).
28. R. G. Nuzzo und L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2881 (1986).
29. D. Goubeau, G. Pfister-Guillouzo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **33**, 279 (1984).
30. S. Lacombe, D. Goubeau, J.-L. Cabioch, B. Pellerin, J.-M. Denis und G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6964 (1988).
31. M. F. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 1207.
32. H. Goetz, G. Frenking und F. Marschner, *Phosphorus & Sulfur* **4**, 309 (1978); vgl. auch S. Elbel und H. tom Dieck, *Z. Naturforsch.* **31b**, 178 (1976).
33. J. Kordis und G. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **58**, 5058 (1973) sowie S. Smoes, C. E. Myers und J. Drowart, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 10 (1971).
34. Vgl. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London 1970 und Lit. zit.
35. D. C. Frost, S. T. Lee und C. A. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **23**, 472 (1973).
36. B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, *Chem. Ber.* **115**, 3747 (1982) sowie Lit. zit.
37. Vgl. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4. Aufl. Clarendon Press, Oxford 1975.
38. Vgl. H. Stafast und H. Bock "Photoelectron Spectra of Cyano Compounds" in "The Chemistry of Functional Groups, Supplement C: Triply-Bonded Groups" (Ed. S. Patai und Z. Rappoport), Wiley & Sons Ltd., Chichester 1983, p. 137f.
39. H. Nöth und H.-J. Vetter, *Chem. Ber.* **94**, 1505 (1961).
40. H. G. Viehe und M. Reinstein, *Chem. Ber.* **95**, 2557 (1962).
41. B. Bogdanovic, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte und U. Westeppe, *Angew. Chem.* **97**, 972 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 960 (1985).
42. Die Version 1988/89 wurde von Prof. Dr. M. J. S. Dewar (Austin/Texas) zur Verfügung gestellt; das Plott-Programm schrieb Dr. B. Roth.