

Gasphasen-Reaktionen, 33¹⁻³⁾

Umsetzungen von Dicyan mit weißem Phosphor und mit Dimethyldisulfid

Hans Bock*, Jörg Wittmann und Hartmut Müller

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 4. November 1981

Die apparativen Vorteile bei der Optimierung von Gasreaktionen mit Hilfe eines Photoelektronen-Spektrometers werden an den Umsetzungen von Dicyan mit weißem Phosphor und mit Dimethyldisulfid erläutert. Während NCCN auch bei 1470 K (!) mit keiner Komponente des sich einstellenden thermischen Gleichgewichtes $P_4 \rightleftharpoons 2 P_2$ reagiert, setzt sich H_3CSSCH_3 bei 950 K quantitativ um; Hauptprodukt ist CH_3SCN .

Gasphase Reactions, 33¹⁻³⁾

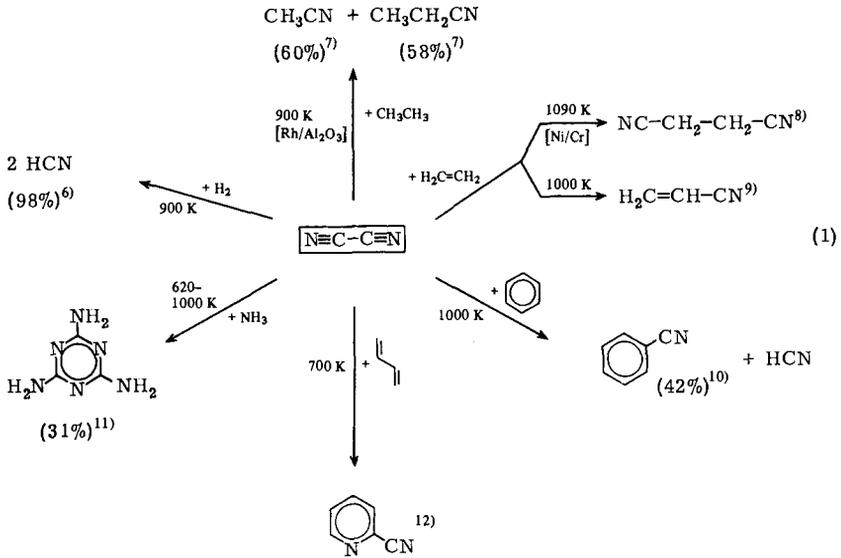
Reactivity of Cyanogen Towards White Phosphorus and Towards Dimethyl Disulfide

The experimental advantages of the optimization of gasphase reactions using a photoelectron spectrometer are exemplified by investigating the reaction of cyanogen with white phosphorus and with dimethyl disulfide. Whereas NCCN does not react with any of the components of the thermal equilibrium $P_4 \rightleftharpoons 2 P_2$ even at 1470 K (!), H_3CSSCH_3 at 950 K is quantitatively converted, the main product being CH_3SCN .

Dicyan wird häufig als „Pseudo-Halogen“ eingestuft. Seine Eigenschaften^{4,5)} weichen von einer solchen Erwartung jedoch ab: So beträgt die Länge der sogenannten C – C-Einfachbindung nur 139 pm, und es wird eine Bindungsdissoziations-Enthalpie $\Delta H_{b_0}^{298}$ (NCCN) = 536 kJ/mol angegeben – gegenüber 368 kJ/mol für die „klassische“ C – C-Einfachbindung in Ethan. Auch die Reaktionen in Lösung unterscheiden sich von denen der Halogene insofern, als Additionen z. B. von HO- und HN-Funktionen an die Cyan-Dreifachbindung überwiegen^{4,5)}.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen mit weißem Phosphor¹³⁾ und mit Dimethyldisulfid¹⁴⁾ sollen die Umsetzungspalette von Dicyan in der Gasphase um Reaktionen erweitern, die möglicherweise an den Zentren höchster Ladungsdichte, d. h. den freien Elektronenpaaren n_p und n_s , einsetzen.

Die kontinuierliche Analyse der strömenden Gasgemische und die Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgt vorteilhaft anhand der PE-spektroskopischen Ionisationsmuster¹⁵⁾. Diese stellen insbesondere für kleine Moleküle charakteristische „Fingerabdrücke“ dar und eignen sich z. B. für die simultane Bestimmung von HCN und NCCN^{2,3)}, auch in Gemischen mit P_4 und seinem Dissoziationsprodukt P_2 ^{16,17)} (Abb. 2) oder in Gemischen mit $H_3C-S-S-CH_3$, CS_2 und H_2S (Abb. 3).



A. Umsetzungen von Dicyan mit weißem Phosphor

Das Arbeiten mit gasförmigem Phosphor im präparativen Maßstab ist wegen der Brandgefahr schwierig und gefährlich¹⁶⁾. Unter den Meßbedingungen von Photoelektronen-Spektrometern¹⁵⁾ – Vakuum von ca. 10⁻² mbar sowie Helium-Atmosphäre – und bei Verwendung von gläsernen Reaktionsgefäßen, die mit Silberbeize braun gefärbt wurden, lassen sich die experimentellen Schwierigkeiten meistern.

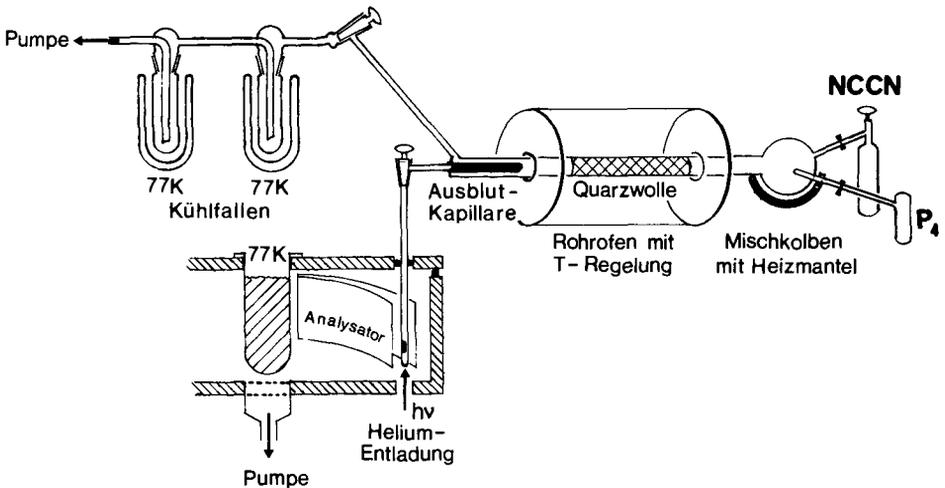
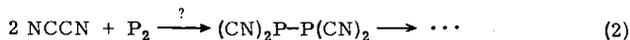


Abb. 1. Apparatur zur Umsetzung von Phosphordampf mit Dicyan an einem PE-Spektrometer Perkin-Elmer PS 16

In der verwendeten Apparatur (Abb. 1) werden Phosphordampf und Dicyan in etwa gleichem Volumenverhältnis in einem beheizbaren Mischkolben vereinigt. Durch ein mit Quarzwolle gefülltes und von außen beheizbares Rohr wird das Gasgemisch zur Analyse in das PE-Spektrometer gepumpt (Vgl. Exp. Teil).



Bekannt ist, daß weißer Phosphor oberhalb 1170 K in das mit $\text{N} \equiv \text{N}$ iso(valenz)elektronische Molekül P_2 zu zerfallen beginnt¹⁶⁻¹⁸. So liegen bei 1470 K und einem Druck von 10^{-1} mbar nur noch 14% P_4 -Phosphor im Gleichgewicht vor¹⁹. Die P_4 -Cluster-Dissoziation ist Ausgangspunkt der PE-spektroskopischen Untersuchung¹⁶, da bei den

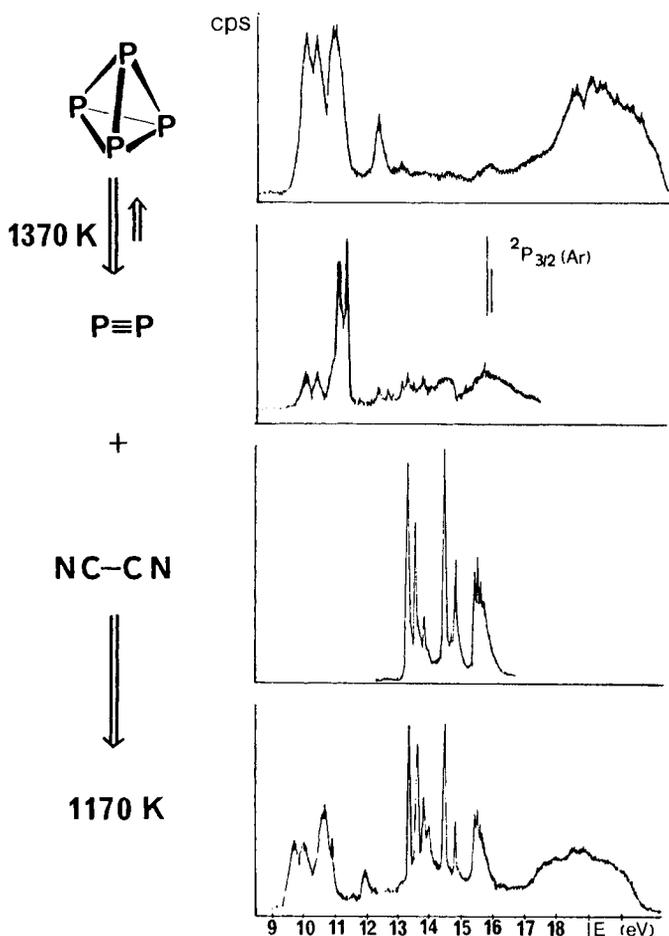


Abb. 2. Helium(I)-PE-Spektren von P_4 , dem $\text{P}_4 \rightleftharpoons \text{P}_2$ -Dissoziationsgleichgewicht bei 1370 K, von Dicyan bei 295 K sowie von ihrem Gemisch bei 1170 K (Eichung mit den $^2\text{P}_{3/2}$ -Peaks von Xe und Ar)

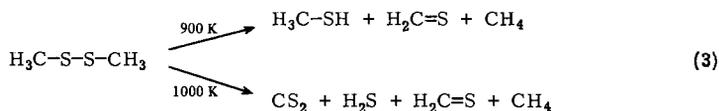
relativ hohen Temperaturen eine Dicyan-Addition beispielsweise nach (2) und Weiterreaktion zu $2 \text{P}(\text{CN})_3$ möglich sein könnte.

Nach Einstellen von Phosphordampf- und Dicyan-Gasströmen im angenäherten Dampfdruckverhältnis 1:1 wird die Temperatur innerhalb von fünf Stunden langsam von 285 auf 1170 K gesteigert und in 100-K-Schritten jeweils ein PE-Spektrum registriert (Abb. 2); ihr Vergleich spiegelt den Temperaturverlauf wider.

Beim Erhitzen von P_4 wächst, wie ersichtlich (Abb. 2), die dritte Bande auf Kosten der beiden ersten. Die Dissoziation des tetraedrischen P_4 -Clusters in das bei hohen Temperaturen stabile Molekül $\text{P}\equiv\text{P}$ kann daher anhand des Intensitätsverhältnisses quantitativ verfolgt und so die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden¹⁶⁾. Bei Zumischung von NCCN ist keinerlei Veränderung zu erkennen; auch bei 1470 K läßt sich das PE-Spektrum des Gasgemisches aus denen der Einzelspektren zusammensetzen. Die PE-Spektren belegen somit, daß weder P_4 noch das aus diesem thermisch entstehende P_2 in nachweisbarer Menge mit Dicyan reagieren. Dabei bleibt offen, ob eventuell gebildete Reaktionsprodukte bei den zur P_4 -Dissoziation erforderlichen hohen Temperaturen bereits wieder zerfallen, oder aber $\text{P}\equiv\text{P}$ wegen seiner relativ hohen Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{f}_0}^{298} = 489 \text{ kJ/mol}$ mit dem ebenfalls stabilen $\text{NC}-\text{CN}$ nicht reagiert.

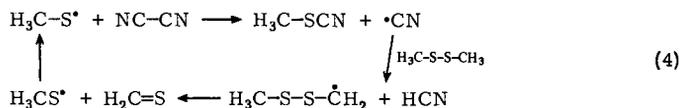
B. Umsetzungen von Dicyan mit Dimethyldisulfid

Im Gegensatz zur leicht erfolgenden nucleophilen Öffnung der S-S-Bindung¹⁹⁾ – vgl. z. B. den S_8 -Abbau mit $\ominus\text{CN}$ zu $\ominus\text{SCN}$ – ist über die radikalische Spaltung vergleichsweise wenig bekannt. Bei der thermischen Zersetzung von Dialkylsulfiden²⁰⁾ bilden sich bei Alkylresten mit mindestens zwei C-Atomen in den Reaktionskanälen niedrigster Temperatur quantitativ Olefine, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Dimethyldisulfid ist ein Spezialfall, da die C_1 -Reste nicht unmittelbar Olefine bilden können²¹⁾. Den PE-spektroskopisch verfolgten Verlauf der Thermolyse beschreibt das Formelschema (3).



Die zunächst überwiegende Zersetzung in Methylmercaptan und Thioformaldehyd weicht bei höheren Temperaturen dem Entstehen von H_2S und CS_2 als thermodynamisch begünstigten Reaktionsprodukten²¹⁾.

Für die Untersuchung einer eventuellen Reaktion von Dimethyldisulfid mit Dicyan muß die erste Frage lauten: Gibt es in den PE-Spektren von Dimethyldisulfid¹⁴⁾ und seinen Zersetzungsprodukten²¹⁾ ein Beobachtungsfenster¹⁵⁾ entlang der Energieskala, durch welches das Verhältnis NCCN/HCN ³⁾ ermittelt werden kann? Gegebenenfalls



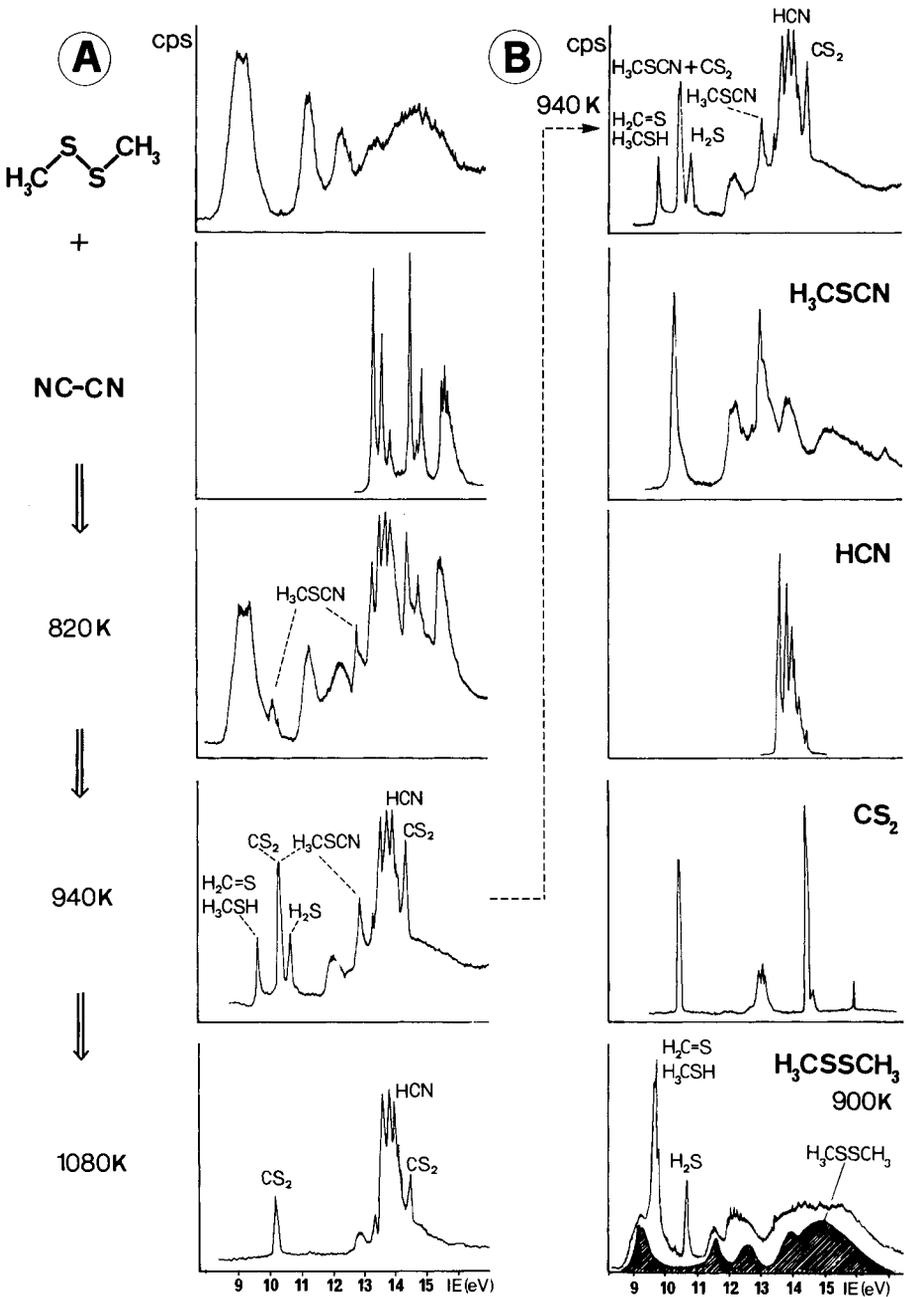


Abb. 3. He(I) -PE-Spektren von Dimethyldisulfid und seinem etwa äquimolaren Gemisch mit Dicyan sowie der entstehenden Reaktions- und Zersetzungsprodukte bei 820, 940 und 1080 K.

⊗ PE-spektroskopische Gasanalytik des 940-K-Reaktionsgemisches von H3CS-SCH3 und NC-CN anhand der Vergleichsspektren von H3CSCN, HCN, CS2 sowie eines Pyrolysegemisches von Dimethyldisulfid mit den Komponenten H2S, H3CSH und H2S

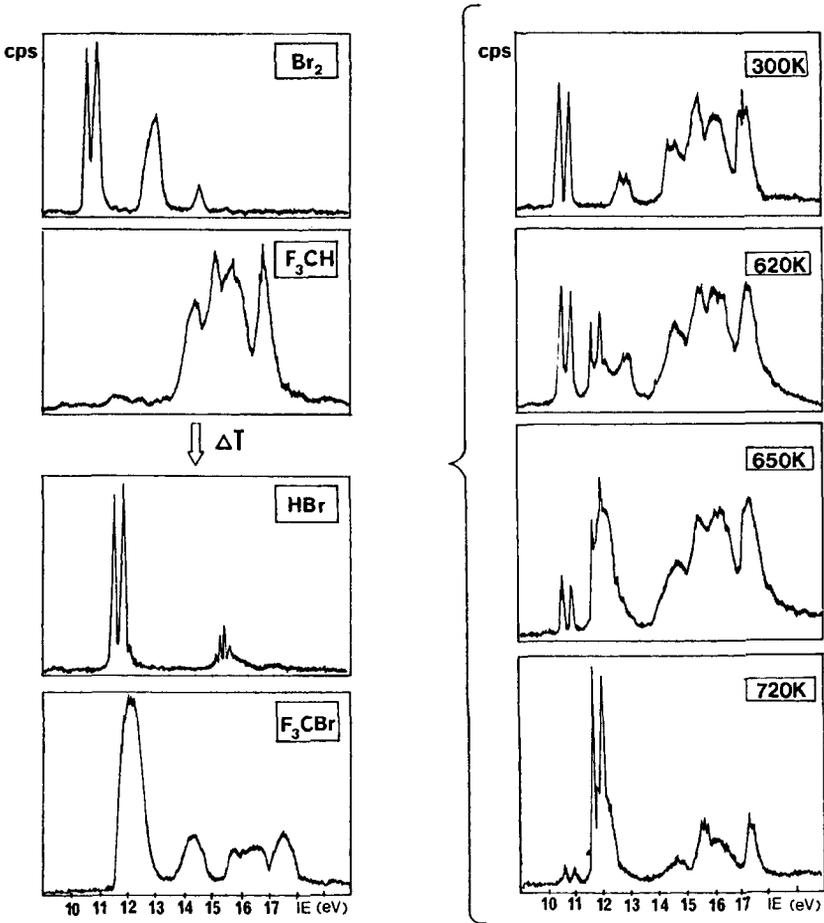


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren der Startverbindungen Br_2 und F_3CH , der Reaktionsprodukte F_3CBr und HBr sowie ihrer Gemische bei verschiedenen Temperaturen

B. Thermisches Verhalten der Reaktionskomponenten

Vor Beginn einer Reaktionsoptimierung ist sicherzustellen, daß die einzelnen Reaktionspartner im Bereich möglicher Umsetzungsbedingungen thermisch stabil sind. Außer den jeweiligen Zersetzungstemperaturen ist wichtig, welche Bruchstücke zu welchen Verbindungen reagieren. Zusätzlich ist darauf zu achten, daß möglichst alle restlichen Reaktionsparameter wie Druck, Rohrdurchmesser und insbesondere Rohrfüllung unverändert bleiben. Die PE-Spektren der bei den einzelnen Thermolysereaktionen auftretenden Zersetzungsprodukte vervollständigen zugleich die PE-spektroskopische Gasanalytik (vgl. Abschnitt A).

Im untersuchten Temperaturbereich bis 1370 K sind von den Komponenten der F_3CH -Bromierung Br_2 und HBr stabil. F_3CH wurde über 6 verschiedenen Kontakten – Quarzwolle, AlF_3 , Aktivkohle (C), CoCl_2/C , MnCl_2/C und CrOF_2 -Pellets – bis auf

Zunächst wird das PE-Spektrum einer äquimolaren Mischung registriert und anschließend die Ofentemperatur in 100-K-Schritten gesteigert. Gleichzeitige Aufzeichnung der Spektren erlaubt es, die Bedingungen der temperaturabhängigen Reaktion zu optimieren.

*Reinigung von weißem Phosphor*¹⁶⁾: Der in Stangen käufliche weiße Phosphor wird zum Schutz gegen Selbstentzündung unter Wasser aufbewahrt. Dieser unreine und feuchte Phosphor eignet sich nicht für die Umsetzung mit Dicyan. Reinigung und Trocknung erfolgen in einer Spezialapparatur aus braunem Glas (Abb. 4), welche an einen Hochvakuumstand angeschlossen ist.

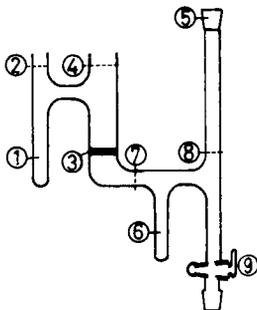


Abb. 4. Spezialglasapparatur für die Reinigung und Trocknung von rohem P_4 -Phosphor

Der rohe und mit Aceton vorgetrocknete Stangenphosphor wird zerkleinert und bei ① eingefüllt. Nach Abschmelzen bei ② wird fein pulverisiertes, trockenes CaH_2 auf die Fritte ③ geschichtet. Nun wird bei ④ abgeschmolzen und über die Hochvakuumapparatur auf etwa 10^{-4} mbar evakuiert. Dabei verdampfen die flüchtigen Bestandteile weitgehend und werden entweder von CaH_2 oder in den Pumpenkühlfallen abgefangen. Anschließend kühlt man ⑤ mit flüssigem Stickstoff und destilliert den Phosphor in ① mit kleiner Flamme durch das Trockenmittel hindurch nach ⑥. Schwerflüchtige Polyphosphor-Verbindungen und andere Verunreinigungen verbleiben in ①.

Angemerkt sei nochmals, daß die gesamte Glasapparatur mit Silberbeize von außen braun gefärbt und anschließend bei $450^\circ C$ getempert wurde. Durch diese Einfärbung wird gewährleistet, daß der Phosphor während der Reinigung, Trocknung und Aufbewahrung in ⑥ – der Reinigungsteil wird bei ⑦ und ⑧ abgetrennt – nicht durch das Tageslicht in roten Phosphor umgewandelt wird. Über den Hahn ⑨ wird der Glasbehälter mit P_4 an die Pyrolyseapparatur angeschlossen.

Dimethyldisulfid (Merck p. A.) zeigt im PE-Spektrum¹⁴⁾ keine zusätzlichen Banden.

- 1) 32. Mittel.: H. Bock, J. Wittmann und H.-J. Arpe, Chem. Ber. 115, 2326 (1982), voranstehend.
- 2) Dissertation J. Wittmann, Univ. Frankfurt/M. 1981.
- 3) Kurzmittel. vgl. H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann und H.-J. Arpe, Angew. Chem. 90, 932, 933 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 985, 986 (1978).
- 4) T. K. Brotherton und J. W. Lynn, The Synthesis and Chemistry of Cyanogen, Chem. Rev. 59, 841 (1959), und zit. Lit.
- 5) Vgl. auch The Chemistry of the Cyano Group (Ed. S. Patai), Wiley & Sons, London 1970, und zit. Lit.

- 6) *N. C. Robertson* und *R. N. Pease*, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1880 (1942), und *J. Chem. Phys.* **10**, 490 (1942).
- 7) *Pure Oil Co.* (Erf. *W. L. Pierce* und *W. J. Sandner*), US-Pat. 3057906 (9. Okt. 1962) [*Chem. Abstr.* **58**, 10090e (1963)]; vgl. auch US-Pat. 2809987 (15. Okt. 1957) [*Chem. Abstr.* **52**, 4124a (1958)].
- 8) *Pure Oil Co.* (Erf. *G. W. Ayers*), US-Pat. 2780638 (5. Febr. 1957) [*Chem. Abstr.* **51**, 13906 (1957)].
- 9) *Pure Oil Co.* (Erf. *Le Roi E. Hutching* und *W. L. Fierce*), US-Pat. 3154572 (1964) [*Chem. Abstr.* **62**, 1574b (1965)].
- 10) *G. J. Janz*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4529 (1952); vgl. hier *Pure Oil Co.* (Erf. *W. L. Fierce* und *W. J. Sandner*), US-Pat. 2982780 (2. Mai 1961) [*Chem. Abstr.* **57**, 1402e (1962)].
- 11) *Monsanto* (Erf. *L. W. Byron jr.*) US-Pat. 2959588 (8. Nov. 1960) [*Chem. Abstr.* **55**, 9441 a (1961)].
- 12) *P. J. Hawkins* und *G. J. Janz*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1790 (1952).
- 13) Vgl. die Zusammenfassung *H. Bock*, *Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorous Compounds*, *Pure Appl. Chem.* **44**, 343 (1975).
- 14) PE-Spektrum von Dimethyldisulfid und seine Zuordnung: *G. Wagner* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **107**, 68 (1974), sowie *G. Tschmutowa* und *H. Bock*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1616 (1976).
- 15) Vgl. *H. Bock* und *B. Solouki*, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 424 (1981).
- 16) Dissertation *H. Müller*, Univ. Frankfurt 1980.
- 17) PE-Spektrum von P_2 : *D. K. Bulgin*, *J. M. Dyke* und *A. Morris*, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans. 2* **72**, 2225 (1976); vgl. auch *W. Potts*, *K. G. Glenn* und *W. C. Price*, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **54**, 65 (1972).
- 18) Thermodynamische Daten für das $P_4 \rightleftharpoons P_2$ -Gleichgewicht: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Phosphor, Teil B, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- 19) Vgl. z. B. *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*, S. 150f., 4. Aufl. Wiley and Sons, New York 1981.
- 20) *T. Hirabayashi*, *S. Mohmand* und *H. Bock*, *Chem. Ber.* **115**, 483 (1982); vgl. auch *Angew. Chem.* **89**, 105 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 104 (1977).
- 21) *H. Bock*, *T. Hirabayashi* und *S. Mohmand*, *Chem. Ber.* **115**, 492 (1982).

[387/81]