

Abschließend sei noch auf eine interessante Parallel zur Organometallchemie des Urans hingewiesen. Nach unseren Untersuchungen ist der Raumbedarf der *N*-silylierten Benzamidinatliganden L und der von Cyclopentadienyliganden annähernd gleich. Den Benzamidinatkomplexen  $[L_2\text{UCl}_2]$  und  $[L_3\text{UCl}]^{[4,5]}$  entsprechen somit die Cyclopentadienylkomplexe  $[\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[8]</sup> bzw.  $[\text{Cp}_3\text{UCl}]^{[9]}$ . Ein zu **1** analoger Cp- oder  $\text{Cp}^*$ -Komplex ist nicht bekannt. Die Darstellung von Organometallkomplexen des Urans in hohen Oxidationsstufen (z. B.  $[\text{Cp}_2^*\text{UCl}_3]$  oder  $[\text{Cp}_2^*\text{UO}_2]$ ) bleibt ein lohnendes Synthesenziele. Hier könnte die unerwartete Bildung von **1** einen Weg weisen.

#### Arbeitsvorschrift

1.00 g (2.6 mmol)  $\text{UCl}_4$  [10] und 1.85 g (5.3 mmol)  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{NSiMe}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  [11] in 80 mL THF werden unter  $\text{N}_2$  24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der grüne Rückstand (hauptsächlich  $[\text{L}_2\text{UCl}_2]$  [5]) in 100 mL Hexan suspendiert. Man verschließt den Kolben mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr und lässt 5 d bei Raumtemperatur weiterröhren. Das nun schwarze Reaktionsgemisch wird über eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat auf ca. 20 mL eingengegnet. Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  liefert 0.25 g (11%) schwarze Kristalle.  $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1608\text{ m}, 1242\text{ vs} (\text{SiMe}_3), 1180\text{ m}, 1155\text{ m}, 975\text{ vs}, 841\text{ vs} (\text{SiMe}_3), 759\text{ s}, 710\text{ s}, 641\text{ m}, 628\text{ m}.$  MS:  $m/z: 897 (M^+, 9\%), 862 (M^+ - \text{Cl}, 2), 827 (M^+ - 2\text{Cl}, 100), 812 (M^+ - 2\text{Cl} - \text{CH}_3, 51).$   $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.72$  (m, 8 H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1.75 (s, 6 H; Me), 0.08 (s, 36 H;  $\text{SiMe}_3$ ). – Korrekte C, H, N-Analyse.

Ein eingegangen am 25. Juli 1991 | Z 4822

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer, Berlin, 1979, Band C9 „Uranium“, S. 29.
- [2] W. Koltisch, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 21.
- [3] K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.* **1990**, *114*, 295.
- [4] M. Wedler, H. W. Roesky, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, C1.
- [5] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21.
- [6] **1** ( $M_r = 899.5$ ): Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2387.5(8)$ ,  $b = 1044.1(3)$ ,  $c = 2031.9(5)$  pm,  $\beta = 127.77(1)^\circ$ ,  $V = 4.0004 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.6 \times 0.7 \text{ mm}^3$ , Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 2594 symmetriunechte Reflexe, davon 2290 mit  $F > 3\sigma F$  für die Verfeinerung verwendet (SHELXS-86, SHELX-76); 182 verfeinerte Parameter,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.054$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$ .
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55846, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6650.
- [9] T. J. Marks, A. M. Seyam, W. A. Wachter, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 147.
- [10] J. A. Herrmann, J. F. Suttle, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 143.
- [11] R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161.

## Das Phosphor-Ylid $\text{CH}_2\text{PH}_3$ ist stabil in der Gasphase\*\*

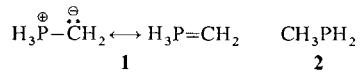
Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen\*, Peter Tommes, Johan K. Terlouw und Thomas Wong

Professor John L. Holmes zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den bislang experimentell nicht zugänglichen Organophosphorverbindungen ist das Phosphor-Ylid  $\text{CH}_2\text{PH}_3$  **1**

[\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, Dipl.-Chem. P. Tommes  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf 1  
Prof. Dr. J. K. Terlouw, T. Wong  
McMaster University, Department of Chemistry  
1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(Methylenphosphoran) eines der meist diskutierten, da es die Stammverbindung der Phosphor-Ylide ist, deren erhebliches Synthesepotential in der Wittig-Reaktion genutzt wird<sup>[1]</sup>. Eine große Zahl theoretischer Arbeiten beschäftigt sich mit Vorhersagen zur Struktur und Reaktivität dieses Moleküls und seiner Ionen sowie den in ihnen vorliegenden Bindungsverhältnissen<sup>[2]</sup>. Hier nach kann **1** formal als Addukt von Phosphan  $\text{PH}_3$  an Methylen  $\text{CH}_2$  beschrieben werden, wobei für die P-C-Bindung ein partieller Doppelbindungscharakter angenommen werden muß.



Im Vergleich zum isomeren Methylphosphan  $\text{CH}_3\text{PH}_2$  **2** ist **1** um  $\Delta E = 237 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch weniger stabil, jedoch durch eine hohe Isomerisierungsbarriere (**2**  $\rightarrow$  **1**:  $378 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[3]</sup> von diesem getrennt. Auch für die Radikal-Kationen gilt, daß  $[\text{2}]^{\bullet\oplus}$  stabiler ist als  $[\text{1}]^{\bullet\oplus}$ , jedoch ist die Energiedifferenz zwischen beiden Formen mit  $\Delta E = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$  nicht so ausgeprägt wie im Falle der neutralen Moleküle. Beide Ionen liegen in tiefen Potentialmulden vor, die durch signifikante Barrieren für Zerfall oder Isomerisierung (Barriere  $[\text{2}]^{\bullet\oplus} \rightarrow [\text{1}]^{\bullet\oplus}$ :  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) voneinander getrennt sind<sup>[3]</sup>. Es bot sich daher an, zu untersuchen, ob sich **1**, wie unlängst prognostiziert<sup>[3]</sup>, mit der Methode der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)<sup>[4]</sup> durch Reduktion von  $[\text{1}]^{\bullet\oplus}$  erzeugen läßt. Wir konnten nun auf diese Weise erstmals  $\text{CH}_2\text{PH}_3$  **1** erzeugen und zeigen, daß es unter unimolekularen Bedingungen stabil ist, nachdem zuvor die Struktur von  $[\text{1}]^{\bullet\oplus}$  durch Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrometrie<sup>[5]</sup> bestimmt worden war. Unsere experimentellen Befunde bestätigen die theoretischen Voraussagen<sup>[3]</sup>.

Die dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation, 70 eV)<sup>[6]</sup> von *n*-Hexylphosphan ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PH}_2$ )<sup>[7]</sup> liefert in beträchtlichem Ausmaß Ionen ( $m/z$  48), denen die Struktur eines Ylid-Ions  $[\text{CH}_2\text{PH}_3]^{\bullet\oplus}$  ( $[\text{1}]^{\bullet\oplus}$ ) zugeschrieben wurde<sup>[8]</sup>. Die Massenselektion dieser Ionen und nachfolgende Stoßaktivierung (Stoßgas  $\text{O}_2$ ; 80 % Transmission  $T$ ) ergibt das CA-Massenspektrum (Abb. 1 a). Hierbei ist insbesondere das Auftreten von Signalen bei  $m/z$  34 ( $[\text{PH}_3]^{\bullet\oplus}$ ) und bei  $m/z$  14 ( $[\text{CH}_2]^{\bullet\oplus}$ ) ein sicheres Indiz für das Vorliegen der Ylidstruktur  $[\text{1}]^{\bullet\oplus}$ . In Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten früheren Ergebnissen<sup>[8]</sup> unterscheidet sich das CA-Massenspektrum von  $[\text{2}]^{\bullet\oplus}$  ( $m/z$  48) (Abb. 1 b) deutlich.

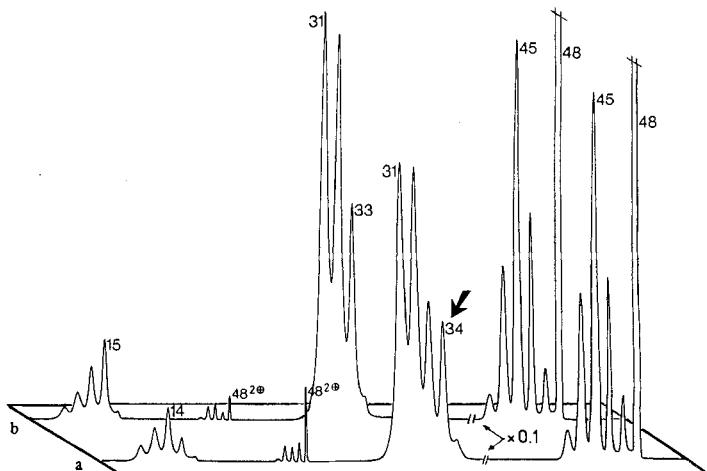


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum von  $[\text{1}]^{\bullet\oplus}$  ( $m/z$  48); b) CA-Massenspektrum von  $[\text{2}]^{\bullet\oplus}$  ( $m/z$  48).

spektrum von  $[1]^{\bullet+}$  signifikant von dem des Radikalkations  $[2]^{\bullet+}$  des isomeren Methylphosphans<sup>[9]</sup> (Abb. 1b): In diesem Spektrum tritt das charakteristische Signal bei  $m/z$  34 nicht mehr auf und der untere Massenbereich wird dominiert von einem Peak bei  $m/z$  15 ( $[\text{CH}_3]^{\bullet+}$ ), der das Vorliegen einer intakten Methylgruppe anzeigen.

Unterwirft man  $[1]^{\bullet+}$  einem Neutralisations-Reionisations(NR)-Experiment, bei dem die Neutralisation durch Elektronentransfer von Cyclopropan (80%  $T^{[10]}$ ) und die Reionisation durch Stoß mit  $\text{O}_2$  (80%  $T$ ) nach einer Zeitspanne von ca. 1  $\mu\text{s}$  erfolgt, so erhält man das in Abbildung 2 wiedergegebene NR-Massenspektrum, in dem ein intensitätsstarkes „recovery signal“ bei  $m/z$  48 erscheint. Dieses

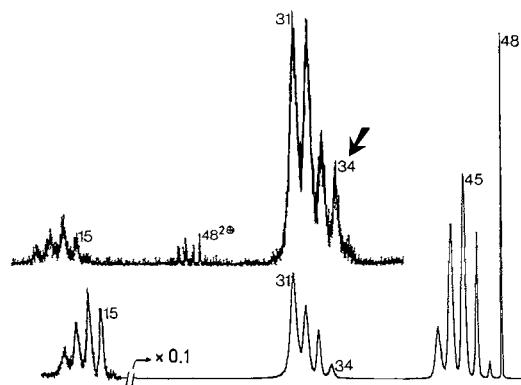


Abb. 2. NR-Massenspektrum von  $[1]^{\bullet+}$  ( $m/z$  48); Einschub oberes Spektrum: interferenzfreies NR-Massenspektrum nach der Sequenz  $[1]^{\bullet+} \rightarrow 1 \rightarrow [1]^{\bullet+}$ .

lässt die Stabilität des Ylids **1** unter unimolekularen Bedingungen erkennen und zeigt, daß die Franck-Condon-Faktoren für die vertikalen Elektronentransferprozesse ( $[1]^{\bullet+} \rightarrow 1 \rightarrow [1]^{\bullet+}$ ) recht günstig sind. Zu bemerken ist jedoch, daß die Intensitätsverteilung der Peaks im NR-Massenspektrum von  $[1]^{\bullet+}$  beträchtlich von der im konventionellen CA-Massenspektrum beobachteten abweicht (Abb. 1a).

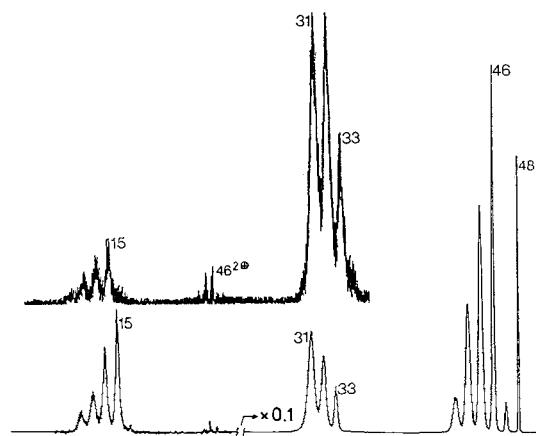


Abb. 3. NR-Massenspektrum von  $[\text{CH}_3\text{PH}_2]^{\bullet+}$   $[2]^{\bullet+}$  ( $m/z$  48); Einschub oberes Spektrum: interferenzfreies NR-Massenspektrum nach der Sequenz  $[2]^{\bullet+} \rightarrow 2 \rightarrow [2]^{\bullet+}$ .

Insbesondere ist das Verhältnis der Intensitäten der strukturdiagnostischen Peaks  $m/z$  34/ $m/z$  33 ( $[\text{PH}_3]^{\bullet+}$  vs.  $[\text{PH}_2]^{\bullet+}$ ) sowie  $m/z$  14/ $m/z$  15 ( $[\text{CH}_2]^{\bullet+}$  vs.  $[\text{CH}_3]^{\bullet+}$ ) kleiner geworden. Dies kann zwei Gründe haben: 1 isomerisiert teilweise zu **2** (NR-Massenspektrum von **2** siehe Abb. 3); **1** zerfällt teilwei-

se, so daß im NR-Massenspektrum auch Signale reionisierter Zerfallsprodukte auftreten<sup>[4d-f, 11]</sup>. Hierfür würde der beträchtliche Anstieg der relativen Intensitäten der Peakgruppe bei  $m/z$  31– $m/z$  34 sprechen.

Der endgültige Beweis dafür, daß das im NR-Massenspektrum von  $[1]^{\bullet+}$  (Abb. 2) auftretende recovery signal auch tatsächlich das des reionisierten Ylids **1** und nicht etwa das des isomeren Phosphans **2** ist, ergibt sich aus einem mehrstufigen Kollisionsexperiment, bei dem die reionisierten Spezies  $[1]^{\bullet+}$  und  $[2]^{\bullet+}$  im dritten Sektor ( $E_2$ ) erneut massenselektiert und sodann wiederum einem CA-Experiment unterworfen werden<sup>[4d-f]</sup>. Diese interferenzfreien „Survivor“-CA-Massenspektren von nunmehr reionisiertem  $[1]^{\bullet+}$  und  $[2]^{\bullet+}$  – siehe die Einschübe in den Abbildungen 2 und 3 – sind nahezu identisch mit den ursprünglichen CA-Massenspektren (Abb. 1)<sup>[12]</sup>. Hieraus kann zweifelsfrei geschlossen werden, daß bei der Neutralisierung der Radikalkationen  $[1]^{\bullet+}$  und  $[2]^{\bullet+}$  die Konnektivität erhalten bleibt und das Ylid **1** bzw. das isomere Phosphan **2** entstehen. Die Stammverbindung der Phosphor-Ylide, Methylenphosphoran  $\text{CH}_2\text{PH}_3$ , **1**, ist damit erstmalig experimentell nachgewiesen und erweist sich als stabil in der verdünnten Gasphase.

Ein eingegangen am 31. Juli 1991 [Z 4844]

CAS-Registry-Nummern:

1, 36429-11-5;  $[1]^{\bullet+}$ , 56898-66-9; 2, 593-54-4;  $[2]^{\bullet+}$ , 91391-14-9.

- [1] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 260; A. Maercker, *Org. React.* **1965**, *14*, 270; E. Zbirial, *Synthesis* **1974**, 775.
- [2] J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2382; H. Lischka, *ibid.* **1977**, *99*, 353; G. Trinquier, J. P. Malreu, *ibid.* **1979**, *101*, 7169; R. Höller, H. Lischka, *ibid.* **1980**, *102*, 4632; J. Absar, D. J. Mitchell, S. Wolfe, H. B. Schlegel, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 3280; R. A. Eades, P. G. Gassmann, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1066; D. A. Dixon, T. H. Dunning, R. A. Eades, P. G. Gassmann, *ibid.* **1983**, *105*, 7011; H. J. Bestmann, A. J. Kos, K. Witzgall, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331; B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2250.
- [3] B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5805.
- [4] Übersichten zur NRMS: a) C. Wessdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 805; c) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 685; d) J. K. Terlouw, *Adv. Mass Spectrom.* **1989**, *11*, 984; e) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* **1989**, *8*, 513; f) F. W. McLafferty, *Science (Washington DC)* **1990**, *247*, 925.
- [5] Übersichten zur CA-Massenspektroskopie: K. Levsen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 509; *Mass. Spectrom. Rev.* **1983**, *2*, 77; J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 169.
- [6] Alle Experimente wurden mit einem VG-Analytical-ZAB-R-Massenspektrometer mit  $\text{BE}_1\text{E}_2$ -Geometrie (B: magnetischer Sektor, E: elektrischer Sektor) durchgeführt.
- [7] Synthese von *n*-Hexylphosphoran: F. Pass, H. Schindelbauer, *Monatsh. Chem.* **1959**, *90*, 148.
- [8] E. Weger, K. Levsen, I. Ruppert, P. C. Burgers, J. K. Terlouw, *Org. Mass Spectrom.* **1983**, *18*, 327.
- [9] Synthese von **2**: J. E. Bissey, H. Goldwhite, D. G. Rowsell, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1542. **2** wurde als **2**·HI in das Massenspektrometer eingeführt.
- [10] C. E. C. A. Hop, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, *26*, 476.
- [11] Reionisierte Zerfallsprodukte können ebenso wie weitere Faktoren (z.B. fehlende Isomerenreinheit des Ionenstroms vor der Neutralisierung, unterschiedliche Neutralisations- und Reionisationswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von Masse und Struktur) die Interpretation eines NR-Massenspektrums erheblich erschweren. Ein Beispiel hierfür ist die Identifizierung des Chlor-Ylids  $\text{CH}_2\text{CH}:\text{Cl}$ : a) P. C. Burgers, J. K. Terlouw, *Mass Spectrom.* **1988**, *10*, Kap. 2; b) J. C. Lorquet, B. Leyh-Nihant, F. W. McLafferty, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *100*, 465. Im System  $[\text{CH}_3\text{PH}_2]^{\bullet+}$ / $[\text{CH}_2\text{PH}_3]^{\bullet+}$  scheint die Neutralisations-Reionisationswahrscheinlichkeit beider Spezies ähnlich zu sein. Die Ergebnisse des mehrstufigen Stoßexperiments zeigen, daß der Ylid-Ionenstrom weitgehend isomerenrein ist.
- [12] Die Intensitätsverteilungen der „Charge-stripping“-(CS)Signale ( $45^{\bullet+}$ – $48^{\bullet+}$ ) in den CA-Massenspektren der reionisierten isomeren Ionen sind sehr verschieden. Jedoch korrespondieren diese Muster nicht mit denen, die man aus den konventionellen CA-Massenspektren erhält. Dies ist allerdings auch nicht zu erwarten, da die Reionisierung infolge eines Stoßprozesses zu Ionen mit unterschiedlicher innerer Energie führen kann.