

Abschließend sei noch auf eine interessante Parallele zur Organometallchemie des Urans hingewiesen. Nach unseren Untersuchungen ist der Raumbedarf der *N*-silylierten Benzamidinatoliganden **L** und der von Cyclopentadienylliganden annähernd gleich. Den Benzamidinatokomplexen  $[\text{L}_2\text{UCl}_2]$  und  $[\text{L}_3\text{UCl}]$ <sup>[4, 5]</sup> entsprechen somit die Cyclopentadienylkomplexe  $[\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )<sup>[8]</sup> bzw.  $[\text{Cp}_3^*\text{UCl}]$ <sup>[9]</sup>. Ein zu **1** analoger Cp- oder 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 Synthesziel. 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)  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{=NSiMe}_3)\text{-N}(\text{SiMe}_2)_2$  [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 verschüttet den Kolben mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Trockenrohr und läßt 5 d bei Raumtemperatur weiterrühren. Das nun schwarze Reaktionsgemisch wird über eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat auf ca. 20 mL eingedunstet. Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  liefert 0.25 g (11 %) schwarze Kristalle.  $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$  (Zers.).  $-\text{IR}$  (Nujol):  $[\text{cm}^{-1}] = 1608\text{m}, 1242\text{vs}(\text{SiMe}_3), 1180\text{m}, 1155\text{m}, 975\text{vs}, 841\text{vs}(\text{SiMe}_3), 759\text{s}, 710\text{s}, 641\text{m}, 628\text{m}$ .  $\text{MS: } m/z: 897(\text{M}^+, 9\%), 862(\text{M}^+ - \text{Cl}_2), 827(\text{M}^+ - 2\text{Cl}, 100), 812(\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{CH}_3, 51)$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $32^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.72$  (m, 8H;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 1.75 (s, 6H; Me), 0.08 (s, 36H;  $\text{SiMe}_3$ ). – Korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 25. Juli 1991 [Z 4822]

- [1] *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, **1979**, Band C9 „Uranium“, S. 29.
- [2] W. Kolitsch, 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 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2290 mit  $F > 3\sigma F$  für die Verfeinerung verwendet (SHELXS-86, SHELXL-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*

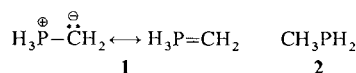
*Professor John L. Holmes zum 60. Geburtstag gewidmet*

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>. Hiernach 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 Radikalkationen gilt, daß  $[2]^\oplus$  stabiler ist als  $[1]^\oplus$ , 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  $[2]^\oplus \rightarrow [1]^\oplus$ :  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 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  $[1]^\oplus$  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  $[1]^\oplus$  durch Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrometrie<sup>[5]</sup> bestimmt worden war. Unsere experimentellen Befunde bestätigen die theoretischen Voraussetzungen<sup>[3]</sup>.

Die dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation, 70 eV)<sup>[6]</sup> von *n*-Hexylphosphan (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>PH<sub>2</sub>)<sup>[7]</sup> liefert in beträchtlichem Ausmaß Ionen (*m/z* 48), denen die Struktur eines Ylid-Ions [CH<sub>2</sub>PH<sub>3</sub>]<sup>•+</sup> ([1]<sup>•+</sup>) zugeschrieben wurde<sup>[8]</sup>. Die Massenselektion dieser Ionen und nachfolgende Stoßaktivierung (Stoßgas O<sub>2</sub>; 80% Transmission *T*) ergibt das CAMassenspektrum (Abb. 1a). Hierbei ist insbesondere das Auftreten von Signalen bei *m/z* 34 ([PH<sub>3</sub>]<sup>•+</sup>) und bei *m/z* 14 ([CH<sub>2</sub>]<sup>•+</sup>) ein sicheres Indiz für das Vorliegen der Ylidstruktur [1]<sup>•+</sup>. In Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten früheren Ergebnissen<sup>[8]</sup> unterscheidet sich das CAMassen-

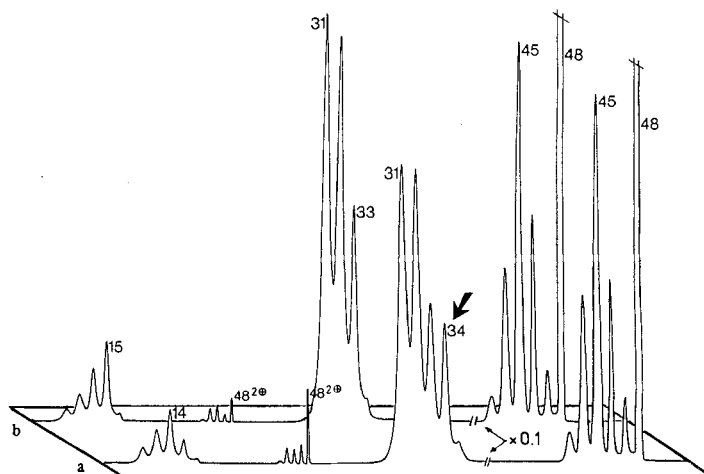


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum von  $[1]^{\bullet+}$  ( $m/z$  48); b) CA-Massenspektrum von  $[2]^{\bullet+}$  ( $m/z$  48).

spektrum von  $[1]^{\oplus}$  signifikant von dem des Radikalkations  $[2]^{\oplus}$  des isomeren Methylphosphans<sup>[9]</sup> (Abb. 1 b): 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 ( $[CH_3]^{\oplus}$ ), der das Vorliegen einer intakten Methylgruppe anzeigt.

Unterwirft man  $[I]^+$  einem Neutralisations-Reionisations(NR)-Experiment, bei dem die Neutralisation durch Elektronentransfer von Cyclopropan (80%  $T^{(10)}$ ) und die Reionisation durch Stoß mit  $O_2$  (80%  $T$ ) nach einer Zeitspanne von ca. 1  $\mu s$  erfolgt, so erhält man das in Abbildung 2 wiedergegebene NR-Massenspektrum, in dem ein intensitätsstarkes „recovery signal“ bei  $m/z$  48 erscheint. Dieses

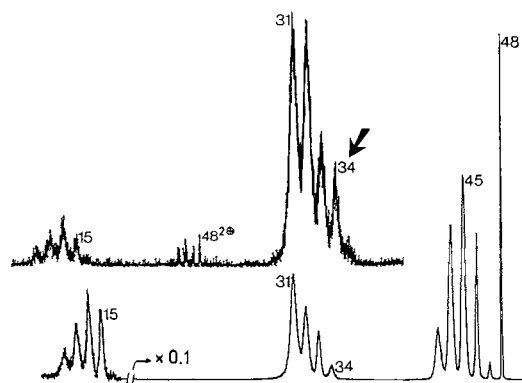


Abb. 2. NR-Massenspektrum von  $[1]^{+\oplus}$  ( $m/z$  48); Einschub oberes Spektrum: interferenzfreies NR-Massenspektrum nach der Sequenz  $[1]^{+\oplus} \rightarrow 1 \rightarrow [1]^{+\oplus}$ .

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

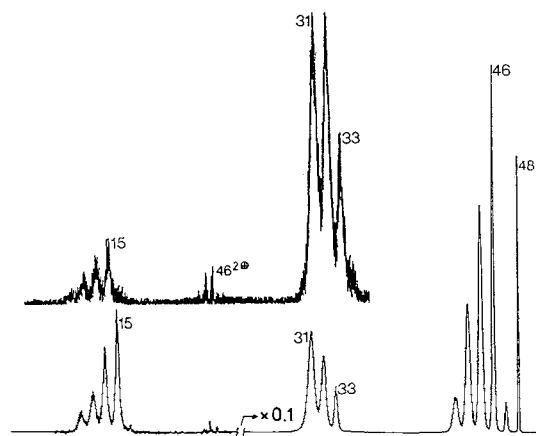


Abb. 3. NR-Massenspektrum von  $[\text{CH}_3\text{P}(\text{H}_2)]^+ \cdot [\text{2}]^+ (m/z \text{ 48})$ ; Einschub oberes Spektrum: interferenzfreies NR-Massenspektrum nach der Sequenz  $[\text{2}]^+ \rightarrow \text{2} \rightarrow [\text{2}]^+$ .

Insbesondere ist das Verhältnis der Intensitäten der strukturaudiagnostischen Peaks  $m/z$  34/ $m/z$  33 ( $[\text{PH}_3]^+$  vs.  $[\text{PH}_2]^+$ ) sowie  $m/z$  14/ $m/z$  15 ( $[\text{CH}_2]^+$  vs.  $[\text{CH}_3]^+$ ) 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  $[1]^{\oplus}$  (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  $[1]^{\oplus}$  und  $[2]^{\oplus}$  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  $[1]^{\oplus}$  und  $[2]^{\oplus}$  – 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  $[1]^{\oplus}$  und  $[2]^{\oplus}$  die Konnektivität erhalten bleibt und das Ylid **1** bzw. das isomere Phosphan **2** entstehen. Die Stammverbindung der Phosphor-Ylide, Methylenelephosphoran  $\text{CH}_2\text{PH}_3$ , **1**, ist damit erstmalig experimentell nachgewiesen und erweist sich als stabil in der verdünnten Gasphase.

Eingegangen am 31. Juli 1991 [Z 4844]

CAS-Registry-Nummern:

1, 36429-11-5; [1]<sup>+</sup>, 56898-66-9; **2**, 593-54-4; [2]<sup>+</sup>, 91391-14-9.

- [1] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 260; A. Maercker, *Org. React.* **1965**, 14, 270; E. Zbiral, *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. Malreux, *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 NRM/S: a) C. Wesdemiotis, 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 BE<sub>1</sub>E<sub>2</sub>-Geometrie (B: magnetischer Sektor, E: elektrischer Sektor) durchgeführt.
- [7] Synthese von *n*-Hexylphosphan: F. Pass, H. Schindlbauer, *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<sup>+</sup>-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 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: 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 [CH<sub>3</sub>PH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/[CH<sub>2</sub>PH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> 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<sup>2+</sup>–48<sup>2+</sup>) 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.