

Hans-Friedrich Grützmacher, Walter Silhan und Ulrich Schmidt

Über Phosphinidene, 5^{1,2)}

Notiz zum Nachweis von Phenyl- und Methylphosphiniden beim thermischen Zerfall von Cyclophosphinen durch Pyrolyse-Massenspektrometrie

Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg
und dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 13. März 1969)

Kürzlich wurde über Versuche berichtet, Alkyl- und Arylphosphinidene bei der thermisch und photochemisch angeregten Reaktion von Cyclopentaphosphinen durch chemische Abfangreaktionen nachzuweisen¹⁾. Diese Versuche brachten keinen eindeutigen Beweis für die Existenz freier Phosphinidene, weil ein Reaktionsablauf mit Polyphosphin-Diradikalen als Zwischenstufe nicht ausgeschlossen werden konnte. Die massenspektrometrische Untersuchung des Pentaphenylcyclopentaphosphins zeigte gleichfalls, daß bei 150–250° in der Gasphase über der Schmelze dieser Verbindung kein monomeres Phenylphosphiniden vorliegt, sondern neben dem Pentameren nur ein „trimerer Phenylphosphor“. Zwar enthält das bei höheren Elektronenenergien aufgenommene Massenspektrum einen deutlichen Peak *m/e* 108 von Ionen des Phenylphosphinidens, dieser verschwindet aber schnell bei einer Herabsetzung der Elektronenenergie. Die Bildung von Phenylphosphiniden-Ionen bei der Fragmentierung von Verbindungen mit einer Phenyl-Phosphor-Gruppe ist seit längerem bekannt³⁾ und wurde kürzlich erneut bestätigt⁴⁾. Wegen der unterschiedlichen Mechanismen einer Elektronenstoß-Fragmentierung im Massenspektrometer und einer thermischen oder photolytischen Fragmentierung⁵⁾ ist dies aber für den Nachweis freier neutraler Phosphinidene ohne Bedeutung.

Der Nachweis von Phosphinidenen ist durch eine Kombination von Hochvakuumpyrolyse und Massenspektrometrie (Pyrolyse-Massenspektrometrie) möglich. Bei dieser Methode⁶⁾ wird die Probe bei etwa 10⁻⁵ Torr durch eine Quarzkapillare in die Ionenquelle eines Massenspektrometers hinein verdampft und kurz vor der Ionenquelle durch Beheizen der Quarzkapillare pyrolysiert. Die Pyrolyseprodukte werden nach etwa 10⁻³ Sek. durch Elektronenstoß-Ionisation abgefangen und als Ionen entsprechender Masse nachgewiesen. Die Energie der ionisierenden Elektronen wird dabei nach Möglichkeit so weit herabgesetzt, daß keine durch Elektronenstoß induzierten Fragmentierungen eintreten, sondern nur Ionisationen der im Gasraum vorhandenen Moleküle und Radikale. Ein derartiges Massenspektrum der Pyrolyseprodukte wird als Pyrolysespektrum bezeichnet.

Der Massenbereich des benutzten Massenspektrometers reicht nur bis 350. Es war daher nicht möglich, vom Pentaphenylcyclopentaphosphin erneut ein vollständiges Massenspektrum aufzunehmen. In dem bei 30 eV aufgenommenen, bis zur Masse 350 reichenden Ausschnitt

¹⁾ 4. Mittel.: U. Schmidt, I. Boie, Ch. Osteroth, R. Schröer und H.-F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 1381 (1968).

²⁾ Zugleich Massenspektrometrie instabiler Moleküle, IV; 3. Mittel.: H.-F. Grützmacher und J. Hübner, Org. Mass. Spectrom. 2, 649 (1969).

³⁾ J. M. Miller, J. chem. Soc. [London] A 1967, 828.

⁴⁾ B. Zeeh und J. B. Thomson, Tetrahedron Letters [London] 1969, 111.

⁵⁾ H. Bruderer, W. Richter und W. Vetter, Helv. chim. Acta 50, 1917 (1967).

⁶⁾ H.-F. Grützmacher und J. Lohmann, Liebigs Ann. Chem. 705, 81 (1967).

des Massenspektrums waren jedoch keine Abweichungen gegenüber dem bereits veröffentlichten Massenspektrum¹⁾ festzustellen. Als Bezugspeak wurde der Peak m/e 324 der Ionen des „trimeren Phenylphosphors“⁽⁷⁾ gewählt. Bei 10 eV und abgeschaltetem Pyrolysator treten nur noch drei Peaks auf: bei m/e 324 und 262 sowie ein „metastabiler“ Peak bei m/e 212, der den Zerfall der Ionen m/e 324 in die Ionen m/e 262 anzeigt. Dies entspricht den früheren Befunden¹⁾. Beim Einschalten des Pyrolysators macht sich die beginnende thermische Zersetzung des Cyclophosphins durch einen Intensitätsabfall der Peaks bei m/e 324 und 262 bemerkbar. Bei ca. 400° wird das in Tab. 1 wiedergegebene Pyrolysespektrum erhalten. Die Intensität des Peaks m/e 324 ist auf 43.5% des Ausgangswertes gesunken, gleichzeitig treten eine Reihe neuer Peaks auf, die aufgrund des Molekulargewichtes folgenden Substanzen zugeordnet werden können: 216 $C_6H_5-P=P-C_6H_5$, 186 $(C_6H_5)_2PH$, 110 $C_6H_5PH_2$, 108 C_6H_5P , 78 C_6H_6 und 62 P_2 . Die Pyrolysespektren sind qualitativ und quantitativ gut reproduzierbar.

Tab. 1. Pyrolysespektrum des Pentaphenylcyclopentaphosphins, $(C_6H_5P)_5$,
Pyrolysetemperatur 400°, Elektronenenergie 10 eV

m/e	relat. Int.	m/e	relat. Int.
217	12.3	111	0.7
216	100.0	110	18.4
187	9.6	109	1.4
186	73.5	108	16.7
154	1.9	94	0.3
138	3.7	79	1.1
		78	23.9
124	0.7	62	31.8

Die Zuordnung des Peaks m/e 108 zu dem reaktionsfähigen und instabilen Phenylphosphiniden wird durch folgende Beobachtung gestützt: *Beim Abschalten des Pyrolysators verschwindet dieser Peak praktisch sofort, während die übrigen Peaks, die von stabilen Molekülen herrühren, erst innerhalb einiger Minuten in dem Maße kleiner werden, in dem diese Verbindungen aus dem Ionenquellenraum diffundieren.*

Das Phenylphosphin (Masse 110) entsteht mit großer Wahrscheinlichkeit durch Addition von H_2 an das Phenylphosphiniden. Eine Addition von Wasserstoffatomen, die in der Pyrolysezone durch Vercracken der organischen Stoffe an den heißen Quarzwänden entstehen, an Radikale und instabile Moleküle ist in der verwendeten Apparatur stets beobachtet worden⁸⁾ und kann nahezu als Indiz für die Bildung eines hochreaktiven Moleküls gewertet werden. Ebenso wird das Benzol (Masse 78) durch Anlagerung eines H-Atoms an Phenyl-Radikale gebildet, die bei einer weitgehenden Pyrolyse des Cyclophosphins entstehen. Dieser starke Abbau erklärt auch die Bildung von P_2 -Molekülen (Masse 62).

Die beiden Hauptprodukte der Pyrolyse, Diphenylphosphin (Masse 186) und Phosphobenzol (Masse 216), können durch Reaktion von Phenyl-Radikalen mit Phenylphosphiniden und durch Dimerisierung des Phosphinidens, aber auch direkt aus der Ausgangsverbindung entstehen. Eine Entscheidung ist durch die bisherigen Versuche nicht möglich.

Die glatte und verhältnismäßig einheitliche Pyrolyse des Pentaphenylcyclopentaphosphins ermutigte zu dem Versuch, die Bildung von Methylphosphiniden durch Pyrolyse von Pentamethylcyclopentaphosphin zu untersuchen. In dem bei 30 eV aufgenommenen Massen-

⁷⁾ M. Baudler, K. Kipker und H. W. Valpertz, *Naturwissenschaften* **53**, 612 (1966).

⁸⁾ J. Lohmann, *Diplomarb.*, Univ. Hamburg 1966.

spektrum dieser Verbindung ist der Peak der Methylphosphiniden-Ionen bei m/e 46 sehr klein. Bei 12 eV sind unterhalb m/e 138 keine Peaks mehr vorhanden, der Peak m/e 138 $[(\text{CH}_3)_3\text{P}_3^{\oplus}]$ ist sehr klein. Im Gegensatz zum Pentaphenylcyclopentaphosphin ist daher bei der Ionenquellentemperatur von ca. 200° „trimerer Methylphosphor“ nicht in größerer Menge im Gasraum vorhanden.

Thermische Zersetzungprodukte lassen sich im Pyrolysespektrum erst bei Temperaturen über 800° im Pyrolysereaktor nachweisen. Infolge einer schnellen Verschmutzung der Ionenquelle sind die Pyrolysespektren jedoch schlecht reproduzierbar. In Tab. 2 ist ein Pyrolysespektrum wiedergegeben, das bei Temperaturen von ca. 900° erhalten wurde. Als Hauptprodukt wurde bei allen Pyrolyseversuchen eine Verbindung der Masse 138 gefunden, deren Ionen auch bei einer Elektronenenergie von 12 eV leicht eine Methylgruppe unter Bildung von Ionen m/e 123 verlieren (metastabiler Peak bei m/e 109.5). Die gleiche Reaktion wird auch für die Molekül-Ionen des Pentamethylcyclopentaphosphins beobachtet. Die Verbindung mit dem Molekulargewicht 138 ist daher wahrscheinlich „trimerer Methylphosphor“.

Tab. 2. Pyrolysespektrum des Pentamethylcyclopentaphosphins, $(\text{CH}_3\text{P})_5$,
Pyrolysetemperatur 900°, Elektronenenergie 12 eV

m/e	relat. Int.	m/e	relat. Int.
139	4.8	79	1.0
138	100.0	78	22.6
125	0.9	76	2.6
124	26.4	62	37.1
123	35.5	60	3.8
122	4.3	48	3.8
94	2.1	46	4.6
93	2.7	44	1.6
92	19.4		

Bei allen Versuchen bleibt der Peak m/e 46 des Methylphosphinidens klein. Da er im Gegensatz zu den übrigen beim Abschalten des Pyrolysators sofort verschwindet, entspricht er offensichtlich instabilen Methylphosphiniden-Molekülen. Methylphosphiniden gehört jedoch entweder nicht zu den bevorzugt gebildeten thermischen Fragmenten des Pentamethylcyclopentaphosphins, dessen Pyrolyse dann auf der Stufe des Trimeren stehen bleibt, oder aber es entzieht sich wegen einer sehr großen Reaktivität dem Nachweis in größerer Menge in der benutzten Versuchsanordnung.