

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>

### GASFÖRMIGE RADIKALKATIONEN “UNKONVENTIONELLER” STRUKTUR AUS ORGANISCHEN THIOPHOSPHORVERBINDUNGEN

Helmut Keck<sup>a</sup>; Wilhelm Kuchen<sup>a</sup>; Wolfgang Kückelhaus<sup>a</sup>; Sabine Köhlborn<sup>a</sup>; Johan K. Terlouw<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf, Düsseldorf 1 <sup>b</sup> Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht, Utrecht

**To cite this Article** Keck, Helmut , Kuchen, Wilhelm , Kückelhaus, Wolfgang , Köhlborn, Sabine and Terlouw, Johan K.(1987) 'GASFÖRMIGE RADIKALKATIONEN “UNKONVENTIONELLER” STRUKTUR AUS ORGANISCHEN THIOPHOSPHORVERBINDUNGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 34: 3, 169 — 178

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648708074322

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074322>

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.

# GASFÖRMIGE RADIKALKATIONEN “UNKONVENTIONELLER” STRUKTUR AUS ORGANISCHEN THIOPHOSPHORVERBINDUNGEN

HELMUT KECK, WILHELM KUCHEN\*, WOLFGANG KÜCKELHAUS,  
und SABINE KÜHLBORN

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1*

JOHAN K. TERLOUW

*Analytical Chemistry Laboratory, University of Utrecht, Croesestraat 77,  
NL-3522 AD Utrecht*

(Received April 9, 1987; in final form May 14, 1987)

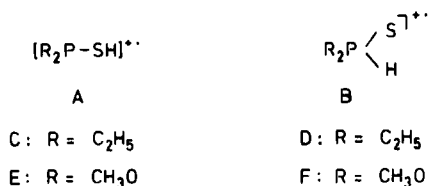
Gaseous radical cations of composition  $[R_2HPS]^+$  ( $R = Et, MeO$ ) and  $[EtH_2PS]^+$  are formed by electron impact ionization of  $R_3P(S)$  and  $R_2HP(S)$ . Their structure has been investigated by various mass spectrometric methods. It can be shown that the former ions prefer structure  $[R_2P-SH]^+$  with tricoordinated phosphorus and SH-group whereas the latter have proved to be a mixture of structures  $[EtHP-SH]^+$  and  $[EtP-SH_2]^+$ . The “unconventional” structures of these ions, all of which have no neutral counterparts, are in accordance with the results of semiempirical MO-calculations (MNDO).

Gasförmige Radikalkationen der Zusammensetzung  $[R_2HPS]^+$  ( $R = Et, MeO$ ) und  $[EtH_2PS]^+$  entstehen durch Elektronenstoßionisation aus  $R_3P(S)$  und  $R_2HP(S)$ . Ihre Struktur wurde mit Hilfe verschiedener massenspektrometrischer Methoden untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß erstere Ionen die Struktur  $[R_2P-SH]^+$  mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Gruppe bevorzugen, während letztere sich als Gemisch der Strukturen  $[EtHP-SH]^+$  und  $[EtP-SH_2]^+$  erwiesen. Die “unkonventionellen” Strukturen dieser Ionen, die alle keine neutralen Analoga besitzen, stehen in Einklang mit den Ergebnissen semiempirischer MO-Rechnungen (MNDO).

Bei der Massenspektrometrie (Elektronenstoßionisation, 70 eV) von Alkyl- und Alkoxyphosphorverbindungen, die eine P(S)-Gruppe besitzen, entstehen gasförmige Radikalkationen, die über Umlagerungsreaktionen und Wasserstoffwanderung zerfallen.<sup>1</sup> So fragmentieren Molekül-Ionen von Verbindungen des Typs  $R_3P(S)$  ( $R = \text{Alkyl, Alkoxy}$ ) unter Eliminierung von  $(R-H)$ , wobei gemäß Gl.1 mit hoher Intensität Radikalkationen der Zusammensetzung  $[R_2HPS]^+$  gebildet werden:



In diesem Zusammenhang erhebt sich folgende Frage: Wandert Wasserstoff bevorzugt zum Phosphor oder zum Schwefel, liegen also die entstandenen Radikalkationen  $[R_2HPS]^+$  vornehmlich in der Struktur **A** mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Bindung oder aber nach **B** mit tetrakoordiniertem Phosphor und PH-Bindung vor?



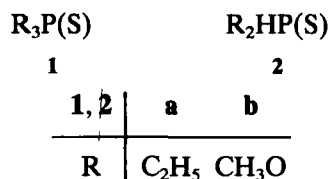
Es ist bekannt, daß die entsprechenden neutralen Verbindungen R<sub>2</sub>HPS in Lösung einem prototropen Gleichgewicht gemäß Gl.2 unterliegen, mit Bevorzugung der Thioform I, die tetrakoordinierten Phosphor<sup>2,3</sup> enthält.



Die Konstitution neutraler Organophosphorverbindungen wurde in der Vergangenheit häufig auch ihren gasförmigen Kationen zugeordnet.<sup>4</sup> Man weiß jedoch heute, daß eine derartige strukturelle Übereinstimmung zwischen einem Neutralkomplex und seinem Radikalkation in der Gasphase nicht notwendigerweise gegeben ist. Viele Ionen mit "unkonventionellen" Strukturen, d.h. mit Strukturen (im Sinne von Konstitutionen), die nicht mit denen ihrer korrespondierenden neutralen Verbindungen übereinstimmen, sind mittlerweile bekannt. Derartige Ionen sind darüber hinaus häufig auch thermodynamisch stabiler als solche konventioneller Struktur und beständig gegen eine Interkonversion.<sup>5</sup> So sind z.B. Enol-Radikalkationen um ca. 60–130 kJ/mol stabiler als ihre Ketotautomeren und von letzteren durch hohe Isomerisierungsbarrieren getrennt.<sup>6</sup>

Über die bevorzugten Ionenstrukturen von gasförmigen Thioalkylphosphorverbindungen wurde bisher noch nicht berichtet. Wegen der Bindungsvielfalt des Phosphors und der Anwesenheit zweier Heteroatome der dritten Periode im Molekül, die beide den H-Atomen als potentielle Wanderungsziele zur Verfügung stehen, sind aber gerade solche Untersuchungen von besonderem Interesse. Darüber hinaus sind viele Thioorganophosphorverbindungen von erheblicher industrieller Bedeutung,<sup>7</sup> so daß für sie ein großer Bedarf an effizienter Analytik besteht.

Im folgenden berichten wir daher über Fragmentierung, Isomerisierung sowie die Konstitution von Radikalkationen [R<sub>2</sub>HPS]<sup>+</sup>, wie sie bei der Elektronenstoßionisation (70 eV) von Verbindungen des Typs R<sub>3</sub>P(S) **1** und R<sub>2</sub>HP(S) **2** entstehen. Derartige Untersuchungen erstrecken sich auch auf das Radikalkation [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PS]<sup>+</sup>, das aus [**1a**]<sup>+</sup> und [**2a**]<sup>+</sup> durch zwei- bzw. einfache C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Eliminierung entsteht. Die hier untersuchten Verbindungen sollten wegen ihrer Einfachheit Modellcharakter für Stoffe mit dem P(S)- bzw. HP(S)-Strukturelement haben und den Einfluß dieser Gruppierung auf das Gasphasenverhalten ihrer Kationen verdeutlichen.

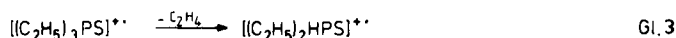


Die Untersuchungen basieren im wesentlichen auf Stoßaktivierungs-(CA)-Massenspektren,<sup>6b,8</sup> der Bestimmung unimolekularer Zerfälle metastabiler Ionen<sup>9</sup> und Neutralisations-Reionisations-Massenspektren (NRMS).<sup>10</sup> Ergänzt werden diese Untersuchungen durch die Korrelation der experimentellen Daten mit den Ergebnissen semiempirischer MO-Rechnungen nach dem MNDO-Verfahren.<sup>11</sup>

## 1. STRUKTUR DER IONEN $[R_2HPS]^+$ IN DER GASPHERE

### a. $[(C_2H_5)_2HPS]^+$

Radikalkationen der Elementarzusammensetzung  $[(C_2H_5)_2HPS]^+$  entstehen sowohl durch direkte Ionisierung von Diethylphosphansulfid  $(C_2H_5)_2HP(S)$  **2a** als auch durch  $C_2H_4$ -Eliminierung aus ionisiertem **1a** gemäß Gl.3:



Es ist anzunehmen, daß Ionen dieser Zusammensetzung die Struktur **C** mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Bindung oder aber Struktur **D** mit tetrakordiniertem Phosphor und PH-Bindung haben.

Eine Struktur  $[(C_2H_5)HPSC_2H_5]^+$ , die zunächst eine Alkylwanderung<sup>12</sup> erfordern würde, erscheint unwahrscheinlich, da **1a** und sein Isomeres  $(C_2H_5)_2P-SC_2H_5$  eine völlig unterschiedliche Zerfallscharakteristik zeigen.<sup>13</sup>

Tabelle I gibt die unimolekularen Zerfälle und die CA-Massenspektren von  $[(C_2H_5)_2HPS]^+$  wieder. Die Zerfälle der metastabilen Ionen sind identisch, gleichgültig auf welchem der beiden aufgezeigten Wege letztere entstanden sind. Geringste Energie erfordert jeweils die Eliminierung von  $C_2H_4$  mit einer beim Zerfall freigesetzten kinetischen Energie von  $T_{0.5} = 16 \text{ meV}$  (gaußförmiges Signal). Deutliche Unterschiede sind jedoch in den CA-Massenspektren zu beobachten: Während ein Signal im Spektrum von **2a**<sup>+</sup> die Abspaltung von S anzeigt, fehlt dieses beim Ion  $[1a - C_2H_4]^+$ . In beiden Spektren ist jedoch die Abspaltung von SH<sup>+</sup> zu erkennen.

Direkte SH- und fehlende S-Abgabe im CA-Spektrum der durch  $C_2H_4$ -Eliminierung entstandenen Ionen  $[(C_2H_5)_2HPS]^+$  lassen den Schluß zu, daß diese in der unkonventionellen Struktur **C** vorliegen und zwar einheitlich, da sich die CA-Spektren als unabhängig von der inneren Energie der Ionen erweisen. Die Eliminierung von Ethen aus **1a**<sup>+</sup> führt demnach zu einer H-Wanderung an den Schwefel, vermutlich dem Radikalzentrum dieses Molekül-Ions, unter gleichzeitiger Erniedrigung der Koordinationszahl des Phosphors von vier nach drei.

Mittels Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS),<sup>10</sup> einer Methode, bei der in einem Tandem-Massenspektrometer Kationen zunächst durch Reaktion mit Metaldämpfen oder inerten Gasen neutralisiert und dann erneut ionisiert werden, läßt sich anhand charakteristischer Zerfälle feststellen, ob die intermediär erzeugten neutralen Spezies stabil sind. Es zeigte sich, daß nach der Neutralisierung von **C** mit Xenon und anschließender Reionisierung durch Stoßaktivierung mit Helium kein Ion der Zusammensetzung  $[(C_2H_5)_2HPS]^+$  nachweisbar war. So ist anzunehmen, daß intermediär entstandenes  $(C_2H_5)_2P-SH$ , also ungeladenes **C**, innerhalb der Meßzeit zerfällt.

TABLE I

Unimolekulare Zerfälle und CA-Massenspektren von Ionen der Zusammensetzung  $[(C_2H_5)_2HPS]^+$  ( $m/z$  122), gebildet aus  $[1a]^+$  und  $[2a]^+$

$m/z$	$(C_2H_5)_3P(S)$	$(C_2H_5)_2HP(S)$
95	1.0	3.6
94	(100.0)	(100.0)
93	(15.0)	(20.0)
92	7.4	6.5
91	1.6	1.4
90	—	4.3
89	3.2	2.3
87	1.9	1.6
79	4.8	7.9
78	1.6	1.1
77	1.6	1.6
73	1.3	1.1
67	1.0	0.7
66	8.7	12.6
65	32.3	22.5
64	5.8	6.8
63	8.1	7.7
62	1.0	1.6
61	5.5	3.6
60	2.9	3.2
59	3.2	4.3
58	2.6	2.0
57	2.6	1.8
55	1.3	0.7

Intensitäten in %, bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; rel. Intensitäten in %.

Diethylphosphansulfid  $(C_2H_5)_2HP(S)$  **2a** liegt als neutrales Molekül eindeutig in der Thioform **I** mit tetrakoordiniertem Phosphor vor.<sup>2</sup> So wird wohl auch sein Molekül-Ion, zumindest unmittelbar nach der Ionisierung, die Konstitution **D**, also mit PH-Bindung, besitzen. Hierfür spricht die im CA-Massenspektrum beobachtete Abspaltung von S. Die folgenden Befunde lassen darüber hinaus auch noch auf eine Isomerisierung des Molekül-Ions von **2a** schließen. So sind EI- und CA-Massenspektren dieser Substanz verschieden, ein Sachverhalt, der als Indiz für eine Isomerisierung angesehen werden kann.<sup>14</sup> Für eine solche spricht weiterhin das NRMS: Neutralisierung von  $[2a]^+$  und anschließende Reionisierung, regeneriert nicht das ursprüngliche Molekül-Ion. Das NRMS für  $[2a]^+$  stimmt überein mit dem des Fragments  $[1a - C_2H_4]^+$ . Es muß also angenommen werden, daß in  $[2a]^+$  eine weitgehende Isomerisierung gemäß **D** → **C** via 1,2-H-Wanderung vom Phosphor zum Schwefel erfolgt. Durch diese "Thiolisierung" erniedrigt sich auch hier wieder die Koordinationszahl des Phosphors. Im Gegensatz hierzu liegt, wie bereits erwähnt, beim neutralen Molekül  $(C_2H_5)_2HP(S)$  und auch generell bei Verbindungen  $R_2HP(S)$  ein Tautomerengleichgewicht gemäß Gl.2 mit eindeutiger Bevorzugung der Thioform vor. Eine Ausnahme macht hier nur Bis(trifluoromethyl)phosphansulfid, bei dem die Thiolform dominiert.<sup>15</sup>

Diese aus den experimentellen Befunden gezogenen Schlüsse werden durch die Ergebnisse semiempirischer MO-Rechnungen nach dem MNDO-Verfahren<sup>11</sup> erhärtet, wenn man berücksichtigt, daß letztere Daten lediglich einen qualitativen Vergleich erlauben.<sup>16</sup> Hiernach ist die postulierte Ionenstruktur **C** ( $\Delta H_f^0 = 644 \text{ kJ/mol}$ ) energetisch um  $78 \text{ kJ/mol}$  stabiler als die isomere Struktur **D** ( $\Delta H_f^0 = 722 \text{ kJ/mol}$ ). Die Isomerisierungsbarriere **D**  $\rightarrow$  **C** beträgt  $122 \text{ kJ/mol}$ , während die Barriere der Rückreaktion mit  $200 \text{ kJ/mol}$  beträchtlich höher liegt.

*b.*  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HPS}]^+$

Die im vorigen Abschnitt für  $\text{Et}_2\text{HP}(\text{S})$  und  $\text{Et}_3\text{P}(\text{S})$  besprochenen Ionenstrukturen fanden wir auch bei den entsprechenden *n*-Propyl- bzw. *n*-Butylverbindungen.<sup>17</sup> Um den Einfluß eines Alkoxysubstituenten auf Fragmentierungsverhalten und Ionenstruktur zu ermitteln, wurden solche Untersuchungen auch auf Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HP}(\text{S})$  **2b** und Thiophosphorsäure-O,O,O-trimethylester  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{S})$  **1b** ausgedehnt. Es zeigte sich, daß in beiden Fällen mit hoher Intensität das Radikalkation  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HPS}]^+$  entsteht, also durch direkte Ionisierung von **2b** bzw. durch  $\text{CH}_2\text{O}$ -Eliminierung aus  $[\textbf{1b}]^+$ . Auch hier sind in erster Linie wieder die analogen Ionenstrukturen **E** und **F** in Betracht zu ziehen. Die Existenz einer hier möglichen weiteren Form, nämlich einer Oxoniumstruktur, kann zwar nicht ausgeschlossen werden, jedoch dürfte ihr Anteil allenfalls sehr gering sein, denn eine Lokalisierung der Ladung am O bei gleichzeitiger Anwesenheit von P und S ist wenig wahrscheinlich.

In Tabelle II sind die unimolekularen Zerfälle der metastabilen Ionen und die CA-Massenspektren für  $[\textbf{1b} - \text{CH}_2\text{O}]^+$  und  $[\textbf{2b}]^+$  aufgelistet. Die unimolekularen

TABLE II  
Unimolekulare Zerfälle und CA-Massenspektren von Ionen der Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HPS}]^+$  ( $m/z$  126), gebildet aus  $[\textbf{1b}]^+$  und  $[\textbf{2b}]^+$

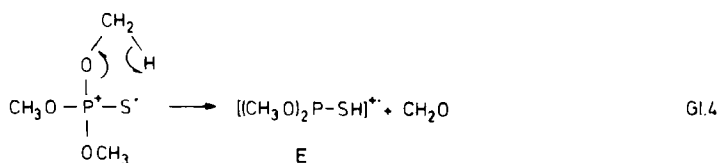
$m/z$	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{S})$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HP}(\text{S})$
111	9.8	1.1
96	1.3	27.9
95	13.7	20.6
94	5.8	5.5
93	(100.0)	(100.0)
92	2.9	—
80	4.4	1.4
79	(3.2)	(3.0)
77	3.5	1.0
65	2.5	1.6
64	3.9	2.6
63	19.3	14.2
62	10.2	11.1
47	14.6	6.2
45	2.5	1.3

Intensitäten in %, bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; rel. Intensitäten in %.

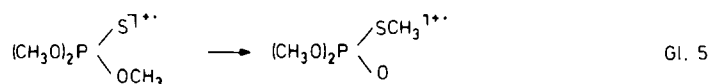
Zerfälle stimmen für beide Ionen überein. Die Fragmentierung mit dem niedrigsten Energiebedarf ist jeweils die Abspaltung von SH-Radikalen mit nur geringen Werten für die beim Zerfall freigesetzte kinetische Energie ( $[\mathbf{1b} - \text{CH}_2\text{O}]^+$ :  $T_{0.5} = 7 \text{ meV}$ ;  $[\mathbf{2b}]^+$ :  $T_{0.5} = 12 \text{ meV}$ ; gaußförmige Signale). Unterschiede sind jedoch in ihren CA-Massenspektren zu finden. Während im Spektrum von  $[\mathbf{2b}]^+$  die Intensität des Ions  $m/z 111(-\text{CH}_3)$  deutlich geringer ist, sind die Intensitäten der Ionen  $m/z 96(-\text{CH}_2\text{O})$  und  $m/z 95(-\text{CH}_3\text{O})$  gegenüber denen im Spektrum des Fragments  $[\mathbf{1b} - \text{CH}_2\text{O}]^+$  merklich erhöht.

Alle diese Daten lassen den Schluß zu, daß die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Eliminierung aus  $[\mathbf{1b}]^+$  über eine 1,4-H-Wanderung an den Schwefel nach Gl.4 erfolgt, also wiederum unter Bildung von Ionen der unkonventionellen Struktur **E** mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Bindung.



Bei der direkten Ionisierung von Thiophosphorigsäure-O,O-dimethylester **2b**, der im neutralen Zustand weitgehend in der Thioform **I** vorliegt,<sup>3</sup> bildet sich hingegen primär ein Ion der Struktur **F**, da hier nur durch  $\text{CH}_2\text{O}$ -Eliminierung und H-Wanderung an den Schwefel und nicht durch Abspaltung von  $\text{CH}_3$  die offenbar angestrebte Koordinationszahl drei des Phosphors erreicht wird. Auch das Molekül-Ion **F** neigt zur Isomerisierung via 1,2-H-Wanderung vom Phosphor an den Schwefel, wie eine intensive unimolekulare  $\text{SH}^-$ -Abspaltung erkennen läßt. Die Tatsache, daß für  $[\mathbf{2b}]^+$  im Vergleich zu  $[\mathbf{1b} - \text{CH}_2\text{O}]^+$  für letzteren Zerfall ein vergrößerter Wert der freigesetzten kinetischen Energie  $T_{0.5}$  festzustellen ist, läßt zwei Möglichkeiten der Interpretation zu: einerseits kann die Isomerisierung  $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{E}$  vor der  $\text{SH}^-$ -Abgabe aus **E** geschwindigkeitsbestimmend sein, andererseits kann diese Fragmentierung aus **F** über eine andere Zerfallskonfiguration als im Falle von **E** erfolgen. Aufgrund der deutlich differierenden CA-Massenspektren erscheint die letztere Alternative jedoch wahrscheinlicher, so daß stabile Molekül-Ionen von **2b** bevorzugt in der Struktur **F** vorliegen.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß die Spektren metastabiler Ionen von  $[\mathbf{1b} - \text{CH}_2\text{O}]^+$  und  $[\mathbf{2b}]^+$  außerdem noch Signale geringer Intensität zeigen, die einer  $\text{CH}_3\text{S}^-$ -Abgabe entsprechen. Hieraus kann auf eine zusätzliche, allerdings in nur geringem Umfang stattfindende Thio-Thiol-Isomerisierung der Molekül-Ionen von **1b** und **2b** geschlossen werden, wie Gl.5 sie für  $[\mathbf{1b}]^+$  zeigt.



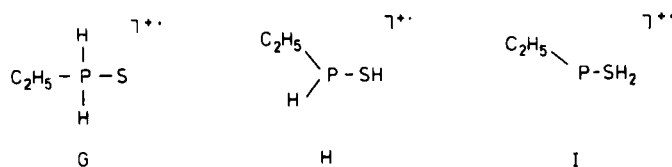
Obwohl Thio-Thiol-Umlagerungen in der Organophosphorchemie auch thermisch verursacht sein können,<sup>18</sup> handelt es sich im vorliegenden Fall eindeutig um massenspektrometrisch induzierte Isomerisierungsreaktionen, wie sie bereits bei strukturell ähnlichen Molekül-Ionen nachgewiesen wurden.<sup>19</sup>

Semiempirische MO-Rechnungen nach dem MNDO-Verfahren bestätigen und ergänzen die experimentellen Befunde. Demnach ist auch hier wieder die unkonventionelle Ionenstruktur **E** ( $\Delta H_f^0 = 311 \text{ kJ/mol}$ ) mit trikoordiniertem Phosphor und SH-Gruppe thermodynamisch  $187 \text{ kJ/mol}$  stabiler als die Struktur **F** ( $\Delta H_f^0 = 498 \text{ kJ/mol}$ ) mit tetrakoordiniertem Phosphor. Die Barriere der Isomerisierung **F**  $\rightarrow$  **E** beträgt  $98 \text{ kJ/mol}$ , diejenige für die Rückreaktion immerhin  $286 \text{ kJ/mol}$ . Demgegenüber ergibt sich die für die  $\text{SH}^\bullet$ -Abspaltung aus **E** erforderliche Energie auf der Basis der berechneten Standardbildungsenthalpien<sup>20</sup> sowie der Annahme, daß für die Rückreaktion keine Aktivierungsenergie aufzubringen ist, zu  $56 \text{ kJ/mol}$ . Daraus erklärt sich die Bevorzugung dieser Fragmentierung gegenüber einer Rückreaktion **E**  $\rightarrow$  **F**.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen korrespondieren mit denen zum Fragmentierungs- und Isomerisierungsverhalten der entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}(\text{O})$  und  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HP}(\text{O})$ .<sup>21</sup> Mittels energieaufgelöster Massenspektren<sup>22</sup> ergab sich, daß die Ionen der Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{HPO}]^+$  ebenfalls bevorzugt die Struktur mit trikoordiniertem Phosphor, nämlich  $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{OH}]^+$ , einnehmen. Der Energieunterschied zwischen der trikoordinierten und der tetrakoordinierten Form wurde auf ca.  $116 \text{ kJ/mol}$  geschätzt. Er ist damit nicht so ausgeprägt wie bei den Thioverbindungen.

## 2. STRUKTUR VON GASFÖRMIGEM $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}]^+$

Ionen hoher Intensität dieser Zusammensetzung beobachteten wir im EI-Massenspektrum von **1a**<sup>23</sup> und **2a**, aus denen sie durch ein- bzw. zweifache  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Eliminierung entstanden waren. Für sie kommen in erster Linie die tautomeren Strukturen **G**, **H** und **I** in Betracht, von denen keine neutralen Analoga bekannt sind.<sup>2b</sup>



Berichtet wurde lediglich über ein sehr instabiles " $\text{CH}_3\text{H}_2\text{PS}$ " unbekannter Struktur, das in der Glimmentladung aus gasförmigem  $\text{PH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{SH}$  synthetisiert und bei  $-180^\circ\text{C}$  aufgefangen werden konnte.<sup>24</sup>

In Tabelle III sind die unimolekularen Zerfälle und die CA-Massenspektren von  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HPS}]^+$  aufgelistet. Die CA-Massenspektren dieses Ions stimmen überein, gleichgültig auf welchem der beiden erwähnten Wege es erhalten wurde. Lediglich beim Zerfall der metastabilen Ionen sind Intensitätsunterschiede festzustellen, die möglicherweise jedoch auf unterschiedliche innere Energien zurückzuführen sind.<sup>25</sup> Aus diesen Daten läßt sich folgendes schließen: Da das CA-Massenspektrum kein Signal enthält, das auf eine Abspaltung von S hinweist, läßt sich Struktur **G** mit tetrakoordiniertem Phosphor ausschließen.

Basispeak im CA-Spektrum ist ein Fragment der Bruttozusammensetzung



TABLE III

Unimolekulare Zerfälle und CA-Massenspektren von Ionen der Zusammensetzung  $[(C_2H_5)_3H_2PS]^+$  ( $m/z$  94), gebildet aus  $[1a]^+$  und  $[2a]^+$

$m/z$	$(C_2H_5)_3P(S)$	$(C_2H_5)_2HP(S)$
79	1.6	1.6
78	1.0	0.7
77	1.4	1.4
75	1.4	1.4
67	0.4	1.1
66	(100.0)	(100.0)
65	(55.0)	(25.9)
64	(47.0)	(34.8)
63	20.0	17.7
61	7.0	5.5
60	25.2	28.4
59	9.8	9.5
58	7.6	7.6
57	6.6	6.0
45	5.8	5.1
44	1.2	1.1
29	4.2	4.6
27	1.6	2.3

Intensitäten in %, bezogen auf den Totalionenstrom (Normierung ohne unimolekulare Zerfälle).

In Klammern: unimolekulare Zerfälle; rel. Intensitäten in %.

$[C_2H_5P]^+$ , das durch direkte  $H_2S$ -Abspaltung aus dem Vorläufer-Ion entstanden sein muß. Ein weiteres Signal läßt auch auf die Abspaltung von  $SH^\bullet$  schließen. Ein zweistufiger Prozess bei der Bildung von  $[C_2H_5P]^+$ , d.h. konsekutive Abgabe von  $SH^\bullet$ - und  $H^\bullet$ -Radikalen, ist jedoch aus energetischen Gründen äußerst unwahrscheinlich. Daß in diesem Ion eine intakte Ethylgruppe vorliegt ergibt sich aus dem Befund, daß sein CA-Spektrum Signale für  $[C_2H_3]^+$  ( $m/z$  27) und  $[C_2H_5]^+$  ( $m/z$  29), nicht jedoch für  $[C_2H_4]^+$  ( $m/z$  28) aufweist und kein Hinweis für die Abspaltung von  $CH_2$  vorliegt. Ferner läßt auch die Energieabhängigkeit des CA-Spektrums darauf schließen, daß es sich bei  $[(C_2H_5)_2H_2PS]^+$  um ein Gemisch der Strukturen **H** und **I** handelt.

Auch hier ist wiederum eine gute Übereinstimmung der experimentellen Befunde mit den Ergebnissen semiempirischer MO-Rechnungen nach dem MNDO-Verfahren gegeben. Struktur **G** ( $\Delta H_f^0 = 847$  kJ/mol) mit tetrakoordiniertem Phosphor liegt energetisch am höchsten, während für **H** ( $\Delta H_f^0 = 780$  kJ/mol) und **I** ( $\Delta H_f^0 = 794$  kJ/mol) nahezu übereinstimmende Standardbildungsenthalpien berechnet werden. Die Isomerisierungsbarriere **H**  $\rightarrow$  **I** beträgt 128 kJ/mol, während diejenige für eine Umlagerung **H**  $\rightarrow$  **G** mit 190 kJ/mol beträchtlich größer ist.

Struktur **I** entspricht formal einem Addukt aus ionisiertem Ethylphosphiniden  $[C_2H_5P]^+$  und  $H_2S$ . Phosphinidene "RP" sind im freien Zustand unbekannt. Sie lassen sich jedoch durch Koordination an Metallzentren als Phosphinidenkomplexe stabilisieren.<sup>26</sup> Lediglich die Bildung von gasförmigem Phenylphosphiniden  $C_6H_5P$  bei der Pyrolyse von  $(C_6H_5P)_5$  konnte mas-

senspektrometrisch nachgewiesen werden.<sup>27</sup> Dieses Radikalkation erweitert somit die Palette der unkonventionellen "Radikalion-Dipolkomplexe" [CH<sub>2</sub>XH]<sup>+</sup> (X = OH, SH, NH<sub>2</sub>, Halogen)<sup>28</sup> und ist das erste Beispiel dafür, daß die Carbengruppe auch durch eine carbenanaloge Komponente der fünften Hauptgruppe substituiert werden kann.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Massenspektrometer 311 A, Varian MAT, Bremen; EI-Quelle: Ionisierungsenergie 70 eV, Emission 60 µA, Ionenquellentemperatur 150°C, Beschleunigungsspannung 3 kV; Probeneinführung über das Direktinlaßsystem ohne Probenheizung zur Vermeidung thermischer Effekte. Metastabile Übergänge wurden im ersten feldfreien Bereich durch B/E-Linked-scans,<sup>29</sup> Stoßaktivierungsmassenspektren<sup>6b,8</sup> mit Helium im ersten feldfreien Bereich unter B/E-Bedingungen aufgenommen (50% Reduzierung des Gesamtionenstroms). Diese Messungen wurden mehrfach reproduziert und die in den Tabellen angegebenen Zahlenwerte sind Mittelwerte aus mindestens zwanzig Messungen. Die Bestimmung der T<sub>0,5</sub>-Werte erfolgte im zweiten feldfreien Bereich aus MIKE-Spektren unter Standardbedingungen.<sup>9</sup> Neutralisations-Reionisations-Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer ZAB-2F, Fa. Vacuum Generators, in Utrecht gemessen. Mit diesem Gerät wurden auch andere Spektren reproduziert und außerdem die Energieabhängigkeit der Stoßaktivierungs-Massenspektren überprüft. Dies erfolgte durch Vergleich der Spektren von in der Quelle bzw. aus metastabilen Zerfällen generierten Ionen.

Die MNDO-Rechnungen wurden mit den für Phosphor und Schwefel publizierten Parametern<sup>30</sup> durchgeführt. Die Strukturoptimierung der "open-shell"-Spezies erfolgte nach dem Davidson-Fletcher-Powell Verfahren unter Beibehaltung der im Programm MNDOC<sup>11</sup> voreingestellten DFP-Optionen, wobei alle internen Koordinaten zur Optimierung freigegeben wurden. Auf eine Wiedergabe der gesamten Geometriedetails und Ladungsverteilungen wird verzichtet. Diese Resultate sind auf Anfrage von den Autoren erhältlich.

Die Darstellung der Substanzen (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P(S) **1a**,<sup>31</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HP(S) **2a**,<sup>32</sup> (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>P(S) **1b**,<sup>33</sup> und (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>HP(S) **2b**,<sup>34</sup> erfolgte nach Literaturvorschriften. Ihre Reinheit wurde durch die dort gegebenen Kriterien, insbesondere <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie (Singulett) und Massenspektrometrie, sichergestellt.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie. Unser Dank gilt ebenso Herrn R. Bürgel für die Assistenz bei der Durchführung der massenspektrometrischen Messungen und Herrn Prof. Dr. G. Hägele, Universität Düsseldorf, für die Möglichkeit der Benutzung des MNDO-Rechenprogramms.

## LITERATUR

1. a) S. Safe und O. Hutzinger, *Mass Spectrometry of Pesticides and Pollutants*, CRC Press, Cleveland, 1973; b) H. Keck, W. Kuchen und S. Köhlborn, *Phosphorus Sulfur* **24**, 343 (1985); c) H. Keck und W. Kuchen, *Phosphorus Sulfur* **14**, 225 (1983).
2. a) G. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4751 (1960); b) L. Maier in M. Grayson und E. J. Griffith, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York 1965.
3. W. Gerrad und R. Hudson in G. M. Kosolapoff und L. Maier *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 5, Wiley-Interscience, New York 1973.
4. a) J. E. Griffith und J. C. Tebb, *Phosphorus Sulfur* **5**, 101 (1978); b) P. Haake und P. S. Ossip, *Tetrahedron* **24**, 565 (1968); c) E. Santoro, *Org. Mass Spectrom.* **7**, 589 (1973).
5. a) H. Schwarz, *Shitsuryo Bunseki* **32**, 3 (1984); b) M. A. Baldwin, *Specialist Periodical Report. Mass Spectrom.*, **8**, 34 (1986); c) S. Hammerum, *Mass Spectrom. Revs.* 1987, in press; d) W. J. Bouma, R. H. Nobes und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2929 (1982); e) W. J. Bouma, J. K. MacLeod und L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2930 (1982); f) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw und P. C. Burgers, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2931 (1982).
6. a) H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech.* **26**, 792 (1978); b) K. Levsen und H. Schwarz, *Quart. Rev. Mass Spectrom.* **2**, 77 (1983); c) H. Schwarz, *Adv. Mass Spectrom.* **10**, 13 (1985).

7. a) W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter und K. H. Büchel, *Industrielle Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1984; b) E. B. Fisher und J. R. Van Wazer in *Phosphorus and its Compounds*, Vol. 2, 1897, Interscience Publishers New York 1961.
8. a) K. Levens und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976). b) J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **20**, 169 (1985).
9. R. G. Cooks, J. H. Beynon, R. M. Caprioli und G. R. Lester, *Metastable Ions*, Elsevier, Amsterdam 1973.
10. a) P. O. Danis, C. Wesdemiotis und F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7454 (1983); b) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers und J. K. Terlouw, *Chem. Phys. Lett.* 1983, **102**; c) P. C. Burgers, J. L. Holmes, A. A. Mommers, J. E. Szulejko, J. K. Terlouw und C. E. C. A. Hop, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **68**, 249 (1986); d) P. O. Danis, R. Feng und F. W. McLafferty, *Anal. Chem.* **58**, 348 und 355 (1986); e) J. K. Terlouw, P. C. Burgers, B. L. M. van Baar, T. Weiske und H. Schwarz, *Chimia* **40**, 357 (1986).
11. a) W. Thiel, Modified Neglect of Diatomic Overlap with Electron Correlation (TR 445-Version), QCPE-Nr. 438. b) T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester 1985.
12. I. Granoth in M. Grayson und E. J. Griffith *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 8, 41, Wiley-Interscience, New York 1976.
13. H. Keck, W. Kuchen und S. Kühlborn, Publikation vorgesehen.
14. J. R. Holtzclaw, J. R. Wyatt und J. E. Campana, *Org. Mass Spectrom.* **20**, 90 (1985).
15. R. G. Cavell und H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5825.
16. Y. Apeloig, M. Karni, B. Ciommer, G. Depke, G. Frenking, S. Meyn, J. Schmidt und H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **59**, 21 (1984).
17. H. Keck, W. Kuchen und S. Kühlborn, unveröffentlichte Ergebnisse.
18. J. Hilgetag und H. Teichmann, *Angew. Chem.* **77**, 1001 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 914 (1965).
19. R. G. Cooks und A. F. Gerrad, *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 1327.
20. a)  $\Delta H_f^\circ(\text{SH}^\cdot) = 139 \text{ kJ/mol}$ : J. C. Traeger, *Org. Mass Spectrom.* **19**, 514 (1984); b)  $\Delta H_f^\circ([\text{(CH}_3\text{O)}_2\text{P}]^+) = 228 \text{ kJ/mol}$ : W. Kückelhaus unveröffentlichte Ergebnisse.
21. H. I. Kentämaa und R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1881 (1985).
22. S. A. McLuckey und R. G. Cooks in F. W. McLafferty, *Tandem Mass Spectrometry*, Wiley-Interscience, New York 1983.
23. a) G. M. Bogolyubov, N. N. Grishin, und A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR* **41**, 817 (1971); b) G. V. Fridlyanskii, V. A. Pavlenko, B. A. Vinogradov, N. N. Grishin, G. M. Bogolyubov und A. A. Petrov, *J. Gen. Chem. USSR* **41**, 1714 (1971).
24. P. W. Schenck und B. Leutner, *Angew. Chem.* **78**, 942 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 898 (1966).
25. K. Levens, *Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
26. a) G. Huttner, H. -D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87**, 714 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 705 (1975); b) A. M. Hinke, A. Hinke, W. Kuchen und W. Hönle, *Z. Naturforsch. Teil B* **41**, 629 (1986).
27. H. F. Grützmacher, W. Silhan und U. Schmidt, *Chem. Ber.* **102**, 3230 (1969).
28. H. Schwarz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31**, 451 (1983).
29. D. S. Millington und J. A. Smith, *Org. Mass Spectrom.* **12**, 264 (1977).
30. M. J. S. Dewar, M. I. McKee und H. S. Rzepa *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3607 (1972).
31. F. N. Hooge, P. J. Christen, *Rec. Trav. Chem.* **77**, 911 (1958).
32. K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/1, 212, Thieme, Stuttgart 1963.
33. K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/2, 624, Thieme, Stuttgart 1963.
34. K. Sasse in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XII/2, 84, Thieme, Stuttgart 1963.