

Ulrich Schmidt, Karlheinz Kabitzke, Klaus Markau und Asmus Müller

## Zur Kenntnis zweibindiger Phosphor-Radikale<sup>1)</sup>

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 15. November 1965)

Durch Photolyse von Diphenylphosphin, Tetraphenyldiphosphin, Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin und Diphenylarsin im Gaszustand und Kondensation an einem Kühlfinger (77° K) wurden die Radikale Diphenylphosphor, Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphor und Diphenylarsen isoliert. Die ESR-Messung bei 77°K ergab starke Signale mit schwacher Anisotropie. Die Dimethylaminogruppen zeigten beim Diarylphosphor-Radikal einen stabilisierenden Einfluß.

Über Phosphor-Radikale wurden zahlreiche Umsetzungen in der Organischen Chemie des Phosphors formuliert. Vierbindige Phosphor-Radikale (Phosphoranyl-Radikale)<sup>2)</sup> hat man bei der Reaktion von Halogenmethanen mit Phosphinen und Phosphiten angenommen<sup>2-5)</sup>. Die Umsetzung von Mercaptanen, Disulfiden und Peroxiden mit Triphenylphosphin, die zu Kohlenwasserstoffen, Thioäthern bzw. Äthern führt, formulierte Walling<sup>6)</sup> über vierbindige Phosphor-Radikale. Dieser Auffassung ist allerdings auch widersprochen worden<sup>7)</sup>. Phosphorhaltige radikalische Zwischenstufen wurden ferner in letzter Zeit bei der kathodischen Reduktion quartärer Phosphoniumsalze<sup>8)</sup> und der radikalischen Arylierung<sup>9,10)</sup> von Phosphinen zu Phosphoniumsalzen angenommen. In Phenoxylen mit phosphorhaltigen Substituenten wiesen E. Müller, Eggenesperger und Scheffler<sup>11)</sup> eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons am Phosphoratom nach und charakterisierten diese Radikale als „mesomere Phosphor-Kohlenstoff-Sauerstoff-Radikale“. Dagegen betrachtete Lucken<sup>12)</sup> die Phosphobetain-Radikale<sup>13)</sup> trotz der auch hier beobachteten Aufspaltung als phosphorsubstituierte Semichinone mit vorwiegender Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Semichinonteil des Moleküls, da schon eine Spindichte (Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons) von nur 0.0015 am Phosphoratom zu der beobachteten Aufspaltung des

1) Kurzzmittel.: U. Schmidt, F. Geiger, A. Müller und K. Markau, *Angew. Chem.* **75**, 640 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 400 (1963).

2) F. Ramirez und N. McKelvie, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5829 (1957).

3) J. I. G. Cadogan und W. R. Foster, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 3071.

4) C. E. Griffin, *Chem. and Ind.* **1958**, 415.

5) G. Kamai und F. M. Kharrasova, *J. allg. Chem. (russ.)* **27**, 953 (1957), *C. A.* **52**, 3666a (1958).

6) C. Walling und R. Rabinowitz, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5326 (1957); **81**, 1243 (1959); C. Walling und M. Schmidt Pearson, ebenda **86**, 2262 (1964).

7) R. G. Harvey, H. I. Jacobson und E. V. Jensen, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1618 (1963).

8) L. Horner in *Organo-Phosphorus Compounds*, International Symposium Heidelberg 1964, Special Lectures, S. 227, Butterworths, London 1964.

9) J. B. Plump und C. E. Griffin, *J. org. Chemistry* **27**, 4711 (1962).

10) L. Horner und H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **91**, 45 (1958); **91**, 50 (1958).

11) E. Müller, H. Eggenesperger und K. Scheffler, *Liebigs Ann. Chem.* **658**, 103 (1962).

12) E. A. C. Lucken, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 5123; *Z. Naturforsch.* **18b**, 166 (1963).

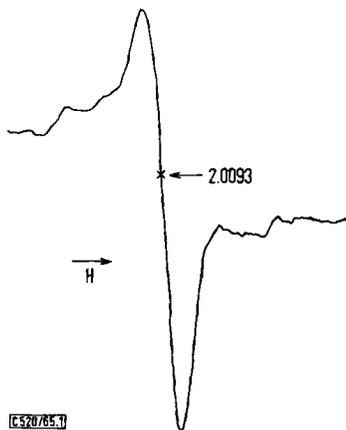
13) ESR-Spektren substituierter Phosphobetain-Radikale: E. Müller, H. Eggenesperger, B. Theissier und K. Scheffler, *Z. Naturforsch.* **18b**, 984 (1963).

ESR-Spektrums führt. — Zweibindige Phosphor-Radikale vermutete *Griffin*<sup>13a)</sup> bei der Photolyse von Triarylphosphinen. *Fritzsche, Hasserodt und Korte*<sup>14)</sup> nahmen beim thermischen Zerfall des Diphenyl-phenylcarbonyl-phosphins unter Tetraphenyl-diphosphin-Bildung Diphenylphosphor-Radikal als Zwischenstufe an, das sie durch Bildung von Diphenyl-thio-phosphonigsäure-phenylester nachwiesen, als sie den Zerfall der Carbamidverbindung in Gegenwart von Diphenyldisulfid ablaufen ließen.

Auch bei der präparativ wichtigen Methode der radikalisch induzierten Addition von primären und sekundären Phosphinen und Dialkylphosphiten an Olefine<sup>15)</sup> muß man zweibindige Phosphor-Radikale als Zwischenstufen annehmen. Der Mechanismus der radikalischen Addition von Phosphinen<sup>16)</sup> an Doppelbindungen erscheint also völlig entsprechend dem der radikalisch induzierten Addition von Mercaptanen<sup>16)</sup>, von Aldehyden und von chlorierten Kohlenwasserstoffen — wie etwa Chloroform — an Olefine.

Die bei den ersten beiden Reaktionstypen geforderten Thiy-<sup>17)</sup> und Acyl-Radikale<sup>18)</sup> wurden von uns bei der Photolyse von Mercaptanen und Aldehyden im Gaszustand nachgewiesen. Mit der gleichen Abfangmethode an einer vor kurzem beschriebenen Apparatur<sup>19)</sup> gelang auch der Nachweis des Diphenylphosphor-Radikals bei der Photolyse des Diphenylphosphins und des Tetraphenyldiphosphins in der Gasphase<sup>1)</sup>.

Das schwach rosafarbene zweibindige aromatische Phosphor-Radikal ist bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs stabil. Farbe und ESR-Signal des Radikals (Abbild. 1) waren beim langsamen Auftauen erst bei ca.  $-90^{\circ}$  völlig verschwunden.



Abbild. 1. ESR-Spektrum des Diphenylphosphor-Radikals bei  $-196^{\circ}$

<sup>13a)</sup> C. E. Griffin, International Symposium „Organo-Phosphorus Compounds“, Heidelberg 1964, Abstracts of Papers.

<sup>14)</sup> H. Fritzsche, U. Hasserodt und F. Korte, *Angew. Chem.* **75**, 1205 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 64 (1964).

<sup>15)</sup> Zusammenfassung: F. W. Stacey und J. F. Harris, *Org. Reactions*, Bd. XIII, S. 218 ff., Wiley, New York 1963.

<sup>16)</sup> Wie die Addition von Thiy-Radikalen an Doppelbindungen [C. Sivertz, W. Andrews, W. Elsdon und K. Graham, *J. Polymer Sci.* **19**, 587 (1956)] ist auch die Addition von Phosphinen an Olefine [J. Pellon, ebenda **43**, 537 (1960)] reversibel [J. Pellon, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1915 (1961)].

<sup>17)</sup> Zusammenfassung: U. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 629 (1964).

<sup>18)</sup> U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, *Angew. Chem.* **77**, 378 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 355 (1965).

<sup>19)</sup> U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau und W. P. Neumann, *Chem. Ber.* **98**, 3827 (1965).

Die Stabilität des Diphenylphosphor-Radikals ähnelt also der des Phenylschwefel-Radikals. Da man aus der starken Farbigkeit der aromatischen Phosphid-Anionen und der Ähnlichkeit der UV-Spektren<sup>20)</sup> der Triarylphosphine, der Diphenylsulfide und der Triarylamine auf eine starke Konjugation der Benzolelektronen mit den Elektronen des Phosphors schließen muß und andererseits Phenylschwefel-Radikale<sup>17)</sup> wie Diphenylstickstoff-Radikale<sup>21)</sup> durch Elektronendonatoren in *p*-Stellung stabilisiert werden, war eine ähnliche Erhöhung der Beständigkeit durch Einführung von Elektronendonatoren auch bei Diarylphosphor-Radikalen zu erwarten.

Die Herstellung des Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphor-Radikals sollte durch Photolyse des entsprechenden Phosphins erfolgen. Leider glückte zunächst die Synthese dieses basischen Diarylphosphins nicht. Versuche, das Phosphin durch Reduktion der entsprechenden Phosphinsäure oder Phosphinigsäure zu gewinnen, schlugen fehl, denn es gelang uns nicht einmal, die beschriebene Herstellung der Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphinsäure<sup>22)</sup> bzw. -phosphinigsäure<sup>22,23)</sup> zu reproduzieren. — Auch die Eliminierung eines Dimethylaminophenyl-Restes aus Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin<sup>24)</sup> mit Alkalimetall glückte nicht. Erst aus Phenyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin<sup>24)</sup> ließ sich mit Kalium in Diglyme ein Benzolkern zum Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin abspalten. Diese Spaltungsversuche bestätigten die Anschauungen *Issleibs*<sup>25)</sup> über den Mechanismus der Alkalisplaltung tertiärer aromatischer Phosphine, die mit einem Elektronenübergang vom Alkalimetall in das energetisch tiefst liegende  $\pi$ -Orbital des aromatischen Kerns beginnen soll. Es ist verständlich, daß ein Elektronenübergang vom Alkalimetall in aromatische Kerne, die mit Elektronendonatoren substituiert sind, nur schwierig oder nicht möglich ist.

Die Bestrahlung des Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphins in der Photolyseapparatur führte nach einigen Stunden zur Bildung eines stark grünen Belages auf dem mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfinger. Die ESR-Untersuchung ergab ein kräftiges — nur schwach anisotropes — Signal (Abbild. 2). Bei Auftauversuchen mit dem Diphenylphosphor-Radikal und dem Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphor-Radikal zeigte sich (vgl. Tab.) eine erheblich größere thermische Stabilität des basischen Radikals. Wie das Phenylschwefel- und das Diphenylstickstoff-Radikal wird also auch das Diphenylphosphor-Radikal durch Elektronendonatoren stabilisiert.

Aus Diphenylarsin entstand bei der Photolyse im Gaszustand das gelborangefarbene Diphenylarsen-Radikal (Abbild. 3). Es ist etwas thermostabiler als das Diphenylphosphor-Radikal (vgl. Tab.). Da bei den Radikalen der höheren Elemente (dritte und vierte Periode) die sterische Behinderung der Dimerisierung durch raumerfüllende Gruppen in Nachbarschaft des Radikalatoms wohl keine große Rolle mehr spielt, wird die Radikalstabilität hier vorwiegend durch die Schwäche der Bindung zwischen

20) R. F. Hudson in *Organo-Phosphorus Compounds*, International Symposium Heidelberg 1964, Special Lectures, S. 374, Butterworths, London 1964.

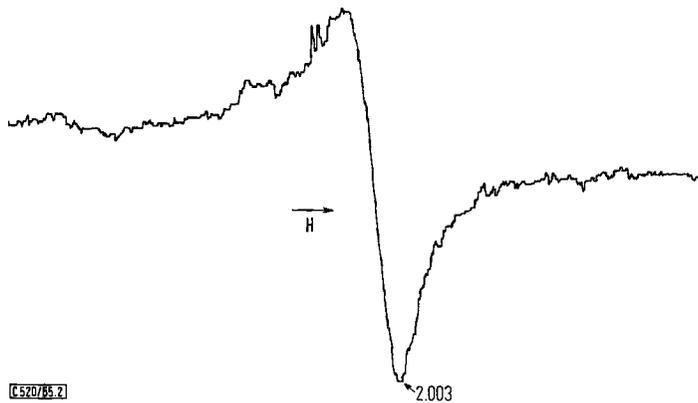
21) H. Wieland und C. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 233 (1913); H. Wieland, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **48**, 1078 (1915).

22) M. Bourneuf, *Bull. Soc. chim. France* (4) **33**, 1808 (1923).

23) H. Raudnitz, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 743 (1927).

24) G. P. Schiemenz, *Chem. Ber.* **98**, 65 (1965); wir danken Herrn Schiemenz herzlich für die Überlassung von Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin; Phenyl-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin haben wir auf seinen Rat mit gutem Erfolg über die Grignard-Verbindung des *p*-Brom-dimethylanilins hergestellt.

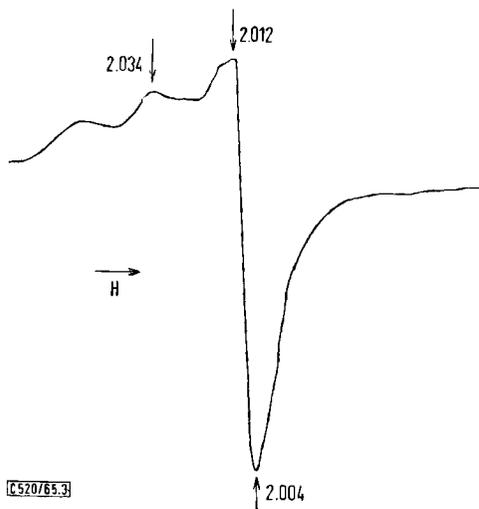
25) K. Issleib in *Organo-Phosphorus Compounds*, International Symposium Heidelberg 1964, Special Lectures, S. 208, Butterworths, London 1964.



Abbild. 2. ESR-Spektrum des Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphor-Radikals bei  $-196^{\circ}$

Thermische Stabilität der Phosphor- und Arsen-Radikale

Temp. des Kühlfingers (in der Kühlflüssigkeit gemessen) nach Min.		Aus der Farbintensität geschätzte Radikalkonzentration in % der Anfangs-Konzentration		
Min.	Temp.	Diphenyl- phosphor- Radikal	Bis-[ <i>p</i> -dimethyl- amino-phenyl]- phosphor-Radikal	Diphenyl- arsen- Radikal
0	$-140^{\circ}$	$\sim 100$	$\sim 100$	$\sim 100$
6	$-120^{\circ}$	$\sim 80$	$\sim 95$	$\sim 80$
12	$-100^{\circ}$	$\sim 20$	$\sim 85$	$\sim 50$
16	$-85^{\circ}$	0	$\sim 70$	$\sim 40$
23	$-60^{\circ}$		$\sim 10$	$\sim 1$
29	$-40^{\circ}$		0	



Abbild. 3. ESR-Spektrum des Diphenylarsen-Radikals bei  $-196^{\circ}$

den Heteroatomen des Dimeren und die Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons bestimmt. Zwischen Elementen der vierten Periode (As) ist infolge des größeren Abstandes und damit geringerer Überlappung der Orbitale die Bindung schwächer als zwischen Elementen der dritten Periode (P), eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons ist aber noch möglich<sup>19)</sup>. Die Zunahme der Radikal-Stabilität bei den schwereren Elementen haben wir auch in der 6. Gruppe festgestellt, wo das Phenylselen-Radikal thermisch stabiler als das Phenylschwefel-Radikal ist.

Die ESR-Spektren des Diphenylphosphor-Radikals (Abbild. 1), des Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphor-Radikals (Abbild. 2) und des Diphenylarsen-Radikals (Abbild. 3) zeigen ein nur schwach anisotropes Signal von einer Breite von ca. 15 Gauß, bei einem Mitteldurchgang von ca. 2.008–2.009 *g*. Außer dem Hauptsignal wird ein schwaches Vorsignal – besonders beim Arsen-Radikal (*g* = 2.034) – mit einem anisotropen *g*-Faktor beobachtet, das vermutlich ein Fremdsignal darstellt.

Wir danken herzlich der *E. Merck AG*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, dem *Fonds der Chemie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre finanzielle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

Die Spektren wurden mit einem Varian-V-4500 X-Blend-Spektrometer mit 100 kHz Modulationsfrequenz und TEO 12-Hohlraum aufgenommen.

*Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin*: Man rührt 17 g *Phenyl-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin* und 5 g *Kalium* in 200 ccm absol. Diäthylenglykol-diäthyläther 5 Stdn. unter Stickstoff bei einer Badtemperatur von 120°. Nach kurzer Zeit bildet sich eine intensiv rote Lösung. Nach dem Abkühlen versetzt man vorsichtig mit 30 ccm Wasser und erhält bei der Destillation der oberen Schicht in einem Säbelkolben bei einer Badtemp. von 180°/0.01 Torr 8 g Rohprodukt. Fraktionierte Destillation liefert 6 g *Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-phosphin* vom Sdp.<sub>0.02</sub> 145–150°. Alle Operationen werden unter Reinstickstoff durchgeführt.

$C_{21}H_{12}N_2P$  (272.3) Ber. C 70.57 H 7.77 P 11.37 Gef. C 70.88 H 7.33 P 10.88

Zur *Photolyse der Phosphine und Arsine* diente die in l. c.<sup>19)</sup> abgebildete Apparatur. Die Badtemperatur betrug bei Tetraphenyl-diphosphin 30–40°, bei Diphenyl-phosphin 0°, bei Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-phosphin 50° und bei Diphenylarsin 50°. Zur Abschätzung der Temperaturstabilität wurden die Radikale an einem Finger kondensiert, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt war. Nach Kondensation eines kräftigen „Farbflcks“ wurde der flüssige Stickstoff im Finger durch Petroläther von –140° ersetzt und die Abnahme der Farbintensität in Abhängigkeit von der Temperatur der Kühlflüssigkeit registriert.

[520/65]