

Radikationen, XXIII<sup>1-3)</sup>**R<sub>2</sub>P- und R<sub>2</sub>N-substituierte Benzole: Die Ladungsverteilung in ihren Kationen, Anionen und Trianionen**

Wolfgang Kaim und Hans Bock\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eingegangen am 24. Februar 1978

1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol läßt sich selektiv sowohl zum Radikalanion wie auch zum Radikaltrianion reduzieren – eine Oxidation zum Radikalkation, dem Phosphor-Analogon von Wursters Blau, gelingt dagegen nicht. Die Photoelektronen-Spektren (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P- und (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N-substituierter Benzole und die hochaufgelösten ESR-Spektren ihrer Radikationen veranschaulichen die unterschiedlichen Akzeptor- oder Donatorwirkungen der beiden Substituenten und geben Auskunft über die verschiedenartige Ladungsverteilung in den Molekülzuständen der einzelnen Radikationen.

Radical Ions, XXIII<sup>1-3)</sup>**R<sub>2</sub>P and R<sub>2</sub>N Substituted Benzenes: Charge Distribution in Their Cations, Anions, and Trianions**

1,4-Bis(dimethylphosphino)benzene can be selectively reduced to the radical anion as well as to the radical trianion – in contrast, no oxidation is possible to the radical cation, the phosphorus analogue of Wursters blue. The photoelectron spectra of (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P and (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N substituted benzenes and the high-resolution ESR spectra of their radical ions confirm the differing acceptor or donor effects of the two substituents and yield information on the different charge distribution in the molecular states of the individual radical ions.

Obwohl Gruppennachbarn im Periodensystem, üben Stickstoff- und Phosphor-Substituenten auf  $\pi$ -Systeme verschiedenartige Effekte aus: So sind die ersten Ionisierungsenergien der Phenylderivate gegenüber denen der Amine oder Phosphine einmal stark und einmal kaum erniedrigt<sup>4)</sup>:

	IE <sub>1</sub> (X = N)	IE <sub>1</sub> (X = P)	
(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> X	8.5 eV	8.6 eV	(1)
(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> X – C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7.65 eV	8.4 eV	

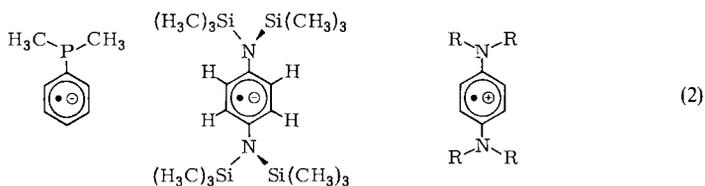
<sup>1)</sup> XXII. Mittel.: W. Kaim und H. Bock, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978), im Druck.

<sup>2)</sup> Zugleich 77. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften; 76. Mittel.: H. Bock, W. Kaim und H. E. Rohwer, Chem. Ber. **111**, 3573 (1978).

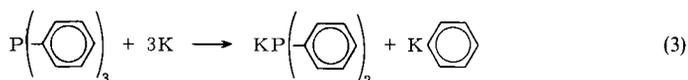
<sup>3)</sup> Teil der Dissertation W. Kaim, Univ. Frankfurt 1977.

<sup>4)</sup> Vgl. die Zusammenfassung von H. Bock, Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorus Compounds, Pure Appl. Chem. **44**, 343 (1975), und dort zitierte Lit.

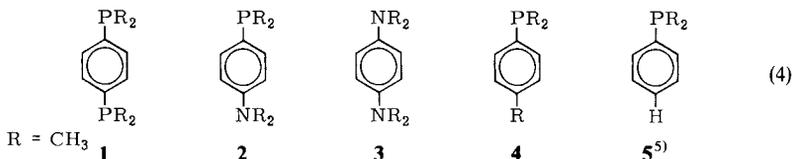
(Dimethylphosphino)benzol kann zum Radikalanion<sup>5)</sup> reduziert werden, während *p*-Phenylendiamin-Derivate<sup>6)</sup> – außer bei starker Verdrillung durch sperrige NR<sub>2</sub>-Gruppen<sup>7)</sup> – sich zu stabilen Radikalkationen oxidieren lassen, deren Isolierung als Wursters Salze vor 99 Jahren in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft<sup>6)</sup> veröffentlicht wurde (2).



Hinzuzufügen ist, daß bei Phenylphosphinen zwar die elektrolytische Einelektronen-Reduktion ohne Schwierigkeiten gelingt<sup>5, 8)</sup>, jedoch bei der Umsetzung mit Alkalimetallen in Ethern Phenylabspaltung nach (3) auftreten kann<sup>9, 10)</sup>.



Das entstehende Radikalanion zeigt dann ESR-spektroskopisch eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Alkalimetallatom<sup>9, 10)</sup>. Zu einer vergleichenden Untersuchung von R<sub>2</sub>P- und R<sub>2</sub>N-Substituenteneffekten auf das Benzol- $\pi$ -System dienten die Derivate 1–5.



Symmetrisch disubstituierte Verbindungen wie 1 und 3 sind für die PE-spektroskopische Diskussion wegen ihres „internen Standard“-Zustandes  $\tilde{A}(n_x^+)$  und für die ESR-Zuordnung wegen der Äquivalenz koppelnder Kerne von Vorteil.

<sup>5)</sup> F. Gerson, G. Plattner und H. Bock, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1629 (1970).

<sup>6)</sup> Vgl. die Zusammenfassung in K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1970, S. 476ff. und dort zitierte Lit. Die Erstpublikation lautet: C. Wurster und R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12**, 1803 (1879).

<sup>7)</sup> F. Gerson, U. Krynitz und H. Bock, *Angew. Chem.* **81**, 786 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 767 (1969).

<sup>8)</sup> A. W. Ilijasow, J. A. Lewin, I. D. Morosowa, A. A. Wafina, I. P. Gosman und E. I. Soroazkaja, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **201**, 108 (1971) [*Chem. Abstr.* **76**, 24253 e (1971)].

<sup>9)</sup> A. D. Britt und E. T. Kaiser, *J. Phys. Chem.* **69**, 2775 (1965).

<sup>10)</sup> A. G. Evans, J. C. Evans und D. Sheppard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 643.

### A) PE-spektroskopischer Vergleich von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ - und $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$ -Substituenten

Phenylphosphine und -amine sind PE-spektroskopisch bereits mehrfach miteinander verglichen worden<sup>4, 11, 12</sup>. Die PE-Spektren der hier vor allem diskutierten 1,4-disubstituierten Derivate zeigt Abb. 1; zugehörige Ionisierungsenergien sind in Tab. 1 zusammengestellt.

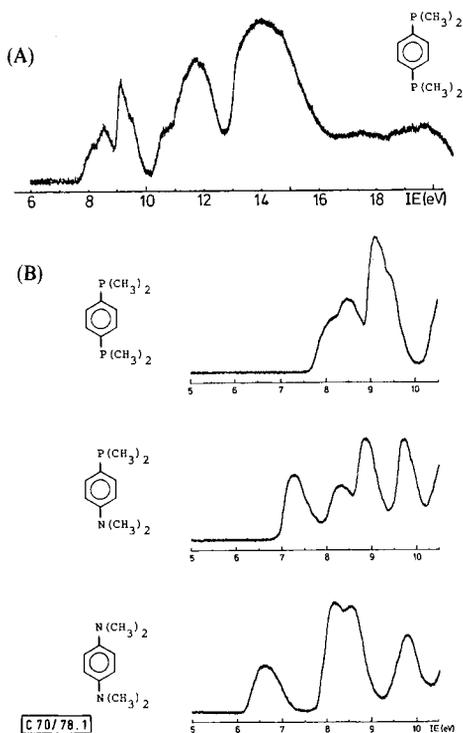


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (**1**) (A) sowie Vergleich der Bereiche 6 bis 10,5 eV der 1,4-dimethylphosphino- und/oder -dimethylamino-substituierten Benzole **1**, **2** und **3** (B)

Die 4 Zustände niedriger Energie der  $\text{R}_2\text{P}$ - und  $\text{R}_2\text{N}$ -disubstituierten Benzol-Radikationen (Abb. 1 und Tab. 1) werden über Koopmans Theorem den  $\pi$ -Molekülorbitalen zugeordnet, die durch symmetriegerechte Kombination von zwei Elektronenpaaren  $n_x$  mit den beiden  $\pi(e_{2g})$ -Benzolorbitalen entstehen. Von diesen lassen sich  $n_x^+(b_{1u})$  und  $\pi_{as}(b_{2g})$  als „interner Standard“<sup>13, 14</sup> verwenden, da weitere Orbitale gleichen Sym-

<sup>11</sup>) W. Schäfer und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 898 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 836 (1972).

<sup>12</sup>) T. P. Debies und J. W. Rabalais, *Inorg. Chem.* **13**, 308 (1974).

<sup>13</sup>) H. Bock, G. Wagner und J. Kroner, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3713, und *Chem. Ber.* **105**, 3850 (1972).

<sup>14</sup>) H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 787 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 746 (1973).

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^v$  (eV) 1,4-dimethylphosphino- und/oder -dimethylamino-substituierter Benzole sowie Orbitalzuordnung der resultierenden  $\pi$ -Radikalkationzustände

	$X_1/X_2$	$IE_1$	$IE_2$	$IE_3$	$IE_4$
	$P(CH_3)_2$	8.2	8.50	9.10	9.4
	$P(CH_3)_2/N(CH_3)_2$	7.30	8.30	8.90	9.75
	$N(CH_3)_2$	6.75	8.35	8.70	10.00
	Orbital- zuordnung				
	Symmetrie- rasse	$D_{2h}$ $C_{2v}$	$b_{3g}$ $b_1$	$b_{1u}$ $b_1$	$\pi_{as}$ $a_2$
		$n_X^-$	$n_X^+$	$\pi_{as}$	$\pi_s$
		$b_{3g}$	$b_{1u}$	$b_{2g}$	$b_{3g}$
		$b_1$	$b_1$	$a_2$	$b_1$

metrietyps entweder nicht vorhanden ( $b_{2g}$ ) oder energetisch weit entfernt sind ( $b_{1u}$ ). Man erkennt:

1.  $IE_2(n_X^+)$  entspricht nahezu unverändert den ersten Ionisierungsenergien von Trimethylphosphin und -amin ( $1^4$ ).

2. Relativ zu Benzol ( $IE_{1,2} = 9.24$  eV) ist  $IE_3(\pi_{as})$  jeweils durch einen Substituenten  $R_2P$  um  $\Delta IE = 0.07$  eV sowie durch  $R_2N$  um  $\Delta IE = 0.27$  eV „induktiv“ erniedrigt worden  $^4$ ).

3. Die konjugative Wechselwirkung  $IE_2 - IE_1$  ist im Phenylphosphin **1** mit  $\Delta IE \approx 0.3$  eV weit geringer als im *p*-Phenylendiamin **3** mit  $\Delta IE \approx 1.6$  eV.

4. Für das gemischtsubstituierte Derivat **2** ist sowohl die „induktive“ Absenkung von  $IE_3$  als auch die „konjugative“ Aufspaltung  $IE_2 - IE_1$  mit den unter 2. und 3. spezifizierten Inkrementen im Einklang.

Die unterschiedlichen Ionisierungsenergien von Phenylphosphinen und -aminen werden demnach nicht durch die Ionisierungsenergien der Elektronenpaare  $n_p$  und  $n_N$  bedingt, sondern vor allem durch die verschieden starke  $n_X/\pi$ -Konjugation. Dialkylphosphin-Substituenten sind in Radikalkation- $\pi$ -Zuständen nur schwache Donatoren: Selbst 1,4-Disubstitution – die bei  $\sigma_{CSi}/\pi$ -Hyperkonjugation mit  $(CH_3)_3SiCH_2$ -Gruppen bereits zu einer um 1.5 eV erniedrigten 1. Ionisierungsenergie von 7.75 eV führt  $^{15}$  – senkt nur auf 8.2 eV ab. Angesichts dieser geringen Radikalkation-Stabilisierung ist nicht zu erwarten, daß 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (**1**) mit gängigen Oxidationsmitteln in Lösung zu oxidieren ist  $^{15}$ . Bessere Chancen sind Reduktionsversuchen einzuräumen, da Elemente der 3. Periode häufig in Radikalanionen eine Akzeptorfunktion ausüben  $^{16}$ ).

$^{15}$  H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978); vgl. auch mit H. E. Rohwer, J. Organomet. Chem. **135**, C 14 (1977).

$^{16}$  Vgl. z. B. F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Helv. Chim. Acta **51**, 707 (1968), oder F. Gerson, U. Krynitz und H. Bock, ebenda **52**, 2512 (1969).

## B) ESR-Spektren der paramagnetischen Produkte bei der Reduktion von Dimethylphosphino-Benzolderivaten

Die schonendste Methode zur Einelektronen-Reduktion empfindlicher Verbindungen ist die Elektrolyse bei tiefer Temperatur. Zum Nachweis der paramagnetischen Produkte ist es vorteilhaft, die Reaktion direkt in einem ESR-Spektrometer durchzuführen<sup>17)</sup>; aus diesem Grunde wurde eine spezielle Tieftemperatur-Elektrolysezelle mit Platinelektroden für den Einsatz im ESR-Gerät entwickelt (s. exp. Teil). Zu weiteren Reduktionsversuchen wurden Na oder K in Ethern – gegebenenfalls unter Zugabe von Dicyclo-

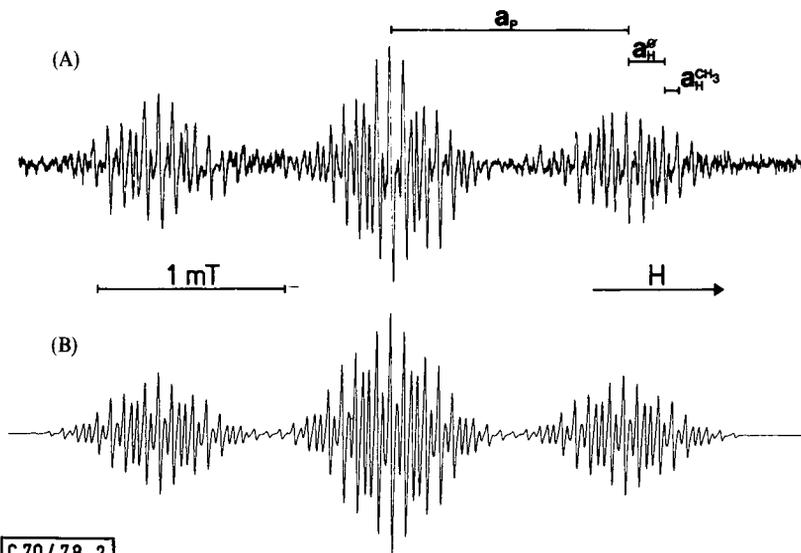


Abb. 2. ESR-Spektrum des bei 243 K elektrolytisch erzeugten Radikalanions von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol ( $I^{\ominus}$ ) (A) mit Simulation (B)

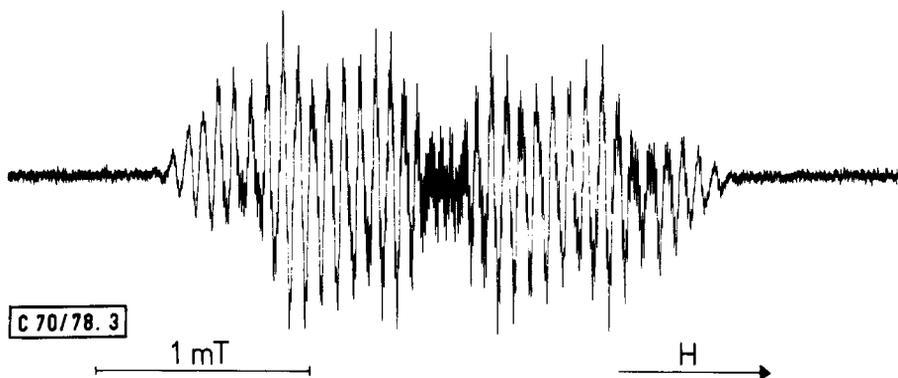


Abb. 3. Hocho aufgelöstes ESR-Spektrum des Zerfallsradikals aus der elektrolytischen Reduktion von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (1) bei 273 K

<sup>17)</sup> D. H. Geske und A. H. Maki, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2671 (1960).

hexyl-18-krone(6) als komplexierendem Agens – eingesetzt. Folgende Ergebnisse konnten erzielt werden:

*Elektrochemische Reduktion von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (1)* bei tiefer Temperatur und nicht zu hoher Spannung in Butyronitril/Propionitril (3:1) mit 0.1 M  $n\text{-Bu}_4\text{N}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$  als Leitsalz liefert das ESR-Spektrum (Abb. 2, A) des gelben Radikal-anions  $1^{\bullet\ominus}$ , das mit den eingetragenen Kopplungen simuliert werden kann (Abb. 2, B).

Nach einiger Zeit und bei Anlegen höherer Spannungen entsteht an der Kathode ein Zerfalls-Radikalanion, das bisweilen auch bei der Reduktion mit Alkalimetallen beobachtet wird. In seinem ESR-Spektrum (Abb. 3) fehlt eine Mittellinie. Dies kommt durch min-

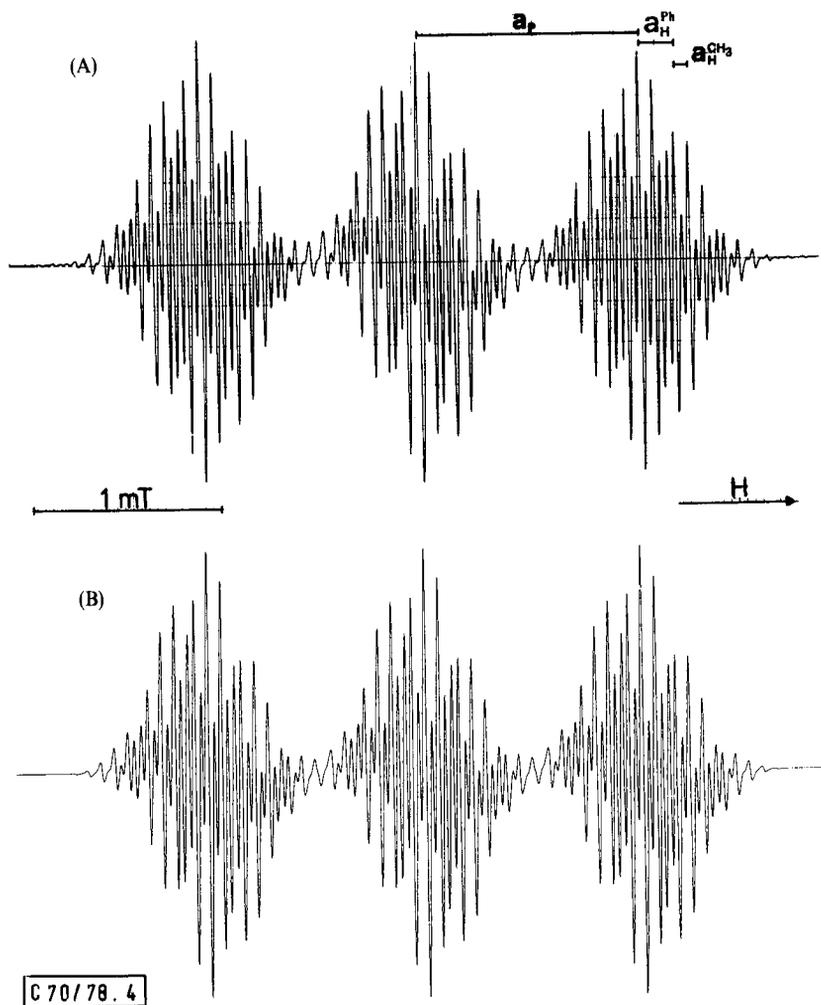


Abb. 4. A: ESR-Spektrum des Radikal-anions von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzo. ( $1^{\bullet\ominus}$ ), erzeugt durch Reduktion mit Kalium in THF unter Zusatz von Dicyclohexyl-18-krone(6). B: Simulation, die ein  $^{31}\text{P}$ -Triplet mit den Intensitätsverhältnissen 1:1:1 berücksichtigt (s. Text)

destens eine Kerngruppe mit einer ungeraden Anzahl äquivalenter Kerne von halbzahligem Spin zustande; das beobachtete paramagnetische Teilchen muß daher eine andere Struktur und Symmetrie besitzen als das Ausgangsmolekül.

Obwohl die gemessene Temperaturabhängigkeit auf mindestens eine  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante schließen läßt, gelang es bisher nicht, das komplexe ESR-Spektrum (Abb. 3) zu analysieren.

*Alkalimetall-Reduktion von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (1) in einer Hochvakuum-Apparatur mit Natrium oder Kalium in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyethan liefert ebenfalls das Radikalanion  $1^{\cdot-}$ ; eine bei Raumtemperatur beständige Lösung entsteht nach Zugabe alkalimetall-komplexierender Makrocyclen wie z. B. Dicyclohexyl-18-krone(6) für Kalium. Das ESR-Spektrum (Abb. 4, A) zeigt eine verbreiterte und damit auch verkleinerte mittlere Liniengruppe. Diese Linienverbreiterung kommt möglicherweise durch die geringe Lebensdauer der einzelnen Radikalanionen bei der sehr hohen Konzentration zustande und betrifft dann aus statistischen Gründen die zweifach entartete Phosphortriplett-Mittellinie stärker als die Außenlinien.*

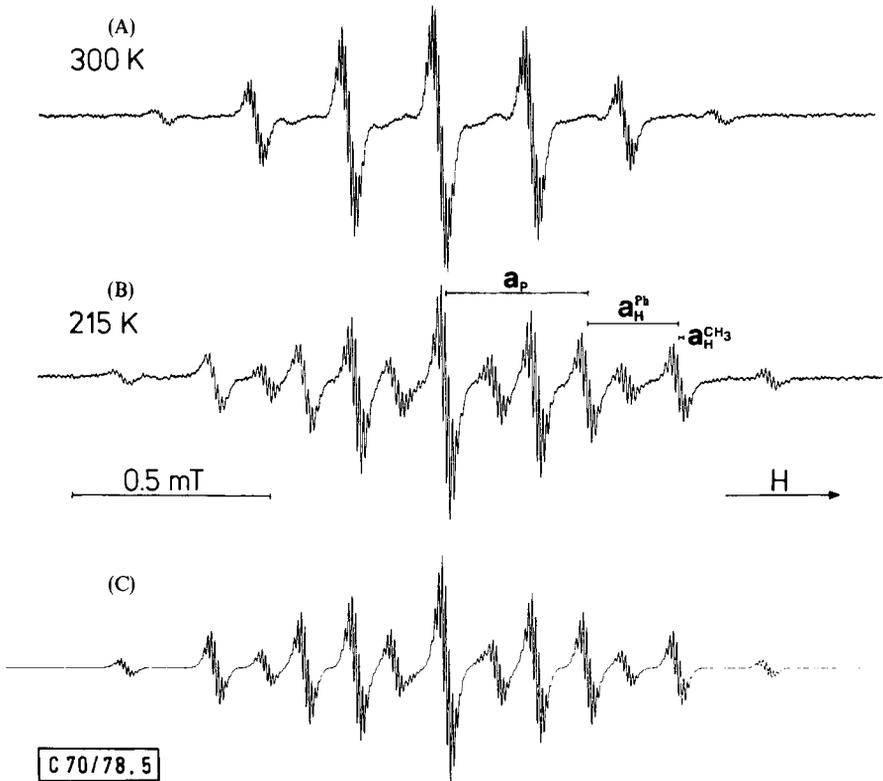


Abb. 5. ESR-Spektrum des Radikal-Trianions von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol ( $1^{\cdot-3\ominus}$ ), erzeugt durch Reduktion mit Natrium in THF bei 300 K (A) mit zufälliger Entartung sowie bei 215 K (B) mit Simulation (C)

Längeres Reduzieren mit Alkalimetallen ohne Zusatz von Kronenether erzeugt über eine offenbar diamagnetische Zwischenstufe hinweg schließlich ein weiteres Radikalanion, dessen temperaturabhängiges ESR-Spektrum (Abb. 5, A und B) ebenfalls mit den im Ausgangsmolekül vorhandenen Sätzen von je 2, 4 und 12 Kernen vom Kernspin  $I = 1/2$  simuliert werden kann (Abb. 5, C).

Wie in C ausführlich diskutiert, wird das bei längerem Alkalimetall-Kontakt und ohne Kronenether-Zugabe beobachtbare ESR-Spektrum (Abb. 5) dem Radikaltrianion  $1^{3\ominus}$  zugeordnet.

Reduktion von 4-(*N,N*-Dimethylanilino)dimethylphosphin (2) und von Dimethyl-*p*-tolylphosphin (4) gelingt ebenfalls elektrochemisch. Die Beständigkeit der donator-substituierten Radikalanionen  $2^{\ominus}$  und  $4^{\ominus}$  ist jedoch selbst bei tieferer Temperatur nur gering. Das ESR-Spektrum von  $4^{\ominus}$  (Abb. 6, A) ist teilweise aufgelöst und kann simuliert werden (Abb. 6, B).

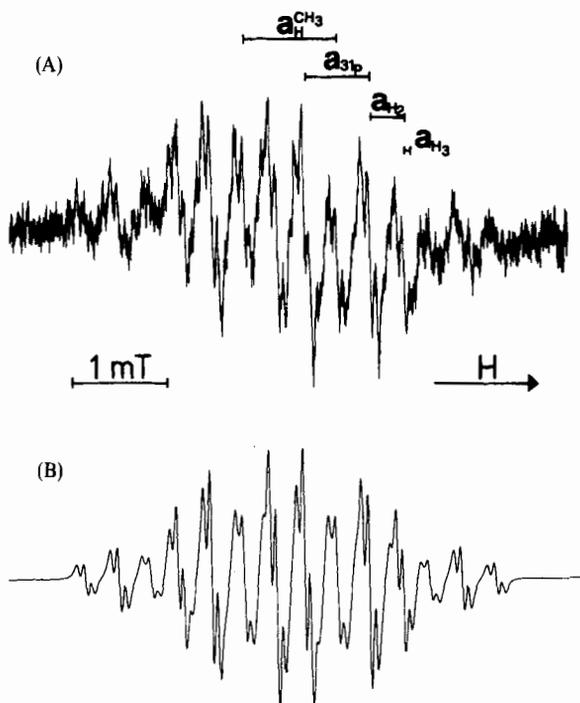


Abb. 6. ESR-Spektrum des Radikalanions von Dimethyl-*p*-tolylphosphin ( $4^{\ominus}$ ), erzeugt durch Elektrolyse bei 213 K (A) mit Simulation (B)

Im Gegensatz zu  $4^{\ominus}$  ist die erreichbare Radikalkonzentration beim Dimethylamino-Derivat  $2^{\ominus}$  so niedrig, daß lediglich ein nicht weiter aufgelöstes Quartett ( $1 \times {}^{31}\text{P}$  und  $2 \times {}^1\text{H}$ ) mit etwa 0,45 mT Linienabstand beobachtet wird.

Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten wurde bei allen Radikalanionen dimethylphosphino-substituierter Benzole beobachtet (Abb. 5, A und B); ihr linearer Verlauf sei am Beispiel des Radikaltrianions  $1^{*3\ominus}$  dargestellt (Abb. 7).

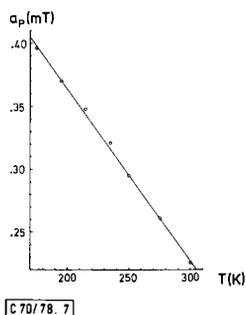


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante im Radikaltrianion von 1,4-Bis-(dimethylphosphino)benzol  $1^{*3\ominus}$  (vgl. Abb. 5)

Die lineare Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten kommt durch die Rotation der  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe zustande. In dem monosubstituierten Radikalion<sup>5)</sup>  $5^{*\ominus}$  ist der Temperaturgradient etwa doppelt so groß wie in den 1,4-disubstituierten Derivaten  $1^{*\ominus}$  und  $1^{*3\ominus}$ . Angemerkt sei, daß für die  $^{14}\text{N}$ -Kopplung im *p*-Phenylendiamin-Radikalisation ebenfalls eine lineare *T*-Abhängigkeit, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen  $da_{\text{N}}/dT(+)$  gefunden wird<sup>18)</sup>. Die Vorzeichendifferenz gegenüber  $da_{\text{P}}/dT(-)$  könnte durch verschiedenartige Potentiale der Rotation, durch unterschiedliches Vorzeichen der Kopplungskonstanten oder auch durch verschiedene Konfigurationen am Stickstoff- bzw. Phosphoratom verursacht sein.

### C. Interpretation der ESR-Kopplungskonstanten

Die durch Simulation gesicherten ESR-Kopplungskonstanten der  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -substituierten Benzol-Radikalanionen  $1^{*\ominus}$ ,  $2^{*\ominus}$  und  $4^{*\ominus}$  sowie des Trianions  $1^{*3\ominus}$  sind in Tab. 2 zusammengestellt; die Zuordnung der Ringprotonen in den unsymmetrischen Verbindungen erfolgte auf Grund von HMO-Argumenten. In Tab. 2 sind zum Vergleich die literaturbekannten<sup>5)</sup> Kopplungskonstanten für das Radikalion und das „Sekundärradikal“ der monosubstituierten Verbindung Dimethylphenylphosphin (5) mit aufgenommen worden. Da sämtliche  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen, sind alle Kopplungsparameter für eine Referenztemperatur von 213 K angegeben.

Die Diskussion der ESR-Kopplungskonstanten (Tab. 2) wird nachstehend in die des Radikalions  $1^{*\ominus}$ , des Radikaltrianions  $1^{*3\ominus}$  sowie der Substituenteneffekte in den Radikalanionen  $1^{*\ominus}$ ,  $2^{*\ominus}$ ,  $4^{*\ominus}$  und  $5^{*\ominus}$  unterteilt.

Die Spinverteilung im Radikalion  $1^{*\ominus}$  ist – wie die Kopplungskonstanten zeigen – überwiegend auf den 1,4-Zentren des Benzol- $\pi$ -Systems konzentriert. Diese Beobachtung

<sup>18)</sup> A. T. Bullock und C. B. Howard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1975, 1008.



Die Spinverteilung im Radikaltrianion  $1^{*3\ominus}$  sollte im Gegensatz zu der von  $1^{\ominus}$  durch das  $\pi_{as}^*$ -Benzolorbital beschreibbar sein, in welches nach Auffüllung von  $\pi_s^*$  das dritte Elektron einzulagern wäre (5). Wie die ESR-Kopplungskonstanten (Tab. 2) zeigen, sinkt in der Tat insbesondere die  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante von  $1^{\ominus}$  nach  $1^{*3\ominus}$  beträchtlich ab, die der Phosphinmethylprotonen sogar auf etwa ein Achtel ihres Betrages (Tab. 2). Andererseits nimmt die Ringprotonenkopplung – wie ebenfalls erwartet – zu. Das Ausmaß der Veränderungen ist jedoch geringer als nach (5) für  $\pi_s^* \rightarrow \pi_{as}^*$  vorhergesagt wird. Als Ursache ist hierfür die starke Störung des asymmetrischen Benzolorbitals durch die  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Substitution in der Knotenebene in Betracht zu ziehen, die sich bereits in der PE-Ionisierungsenergie  $IE_3(\pi_{as})$  (Tab. 1) andeutet. Weiterhin können die Alkalimetall-Gegenionen die Spinverteilung stören, und vor allem dürfte der McConnell- $Q$ -Faktor für Trianionen kleiner als für Radikal-Monoanionen sein.

Es existieren nur wenige Moleküle, die sich in Lösung zu Radikaltrianionen reduzieren lassen: Polycarbonylverbindungen<sup>20)</sup>, 2,4,6-Triphenylphosphabenzol<sup>21)</sup>, Trinaphthyl<sup>22)</sup> oder Heptafulvalen<sup>23)</sup>. Daher sollen hier alle weiteren Argumente für Existenz des Radikaltrianions  $1^{*3\ominus}$  aufgeführt werden:

1. Das ESR-Spektrum von  $1^{*3\ominus}$  läßt sich nur durch die Aufspaltung von drei Kerngruppen mit jeweils 2, 4 und 12 äquivalenten Kernen mit Spin 1/2 simulieren (Abb. 5, C).

2. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten von  $1^{*3\ominus}$  (Tab. 2) mit denen des „Sekundär-radikals“ unbekannter Struktur, das bei der Reduktion von Dimethylphenylphosphin (5) erhalten wurde<sup>5)</sup>, legt nahe, daß es sich hierbei ebenfalls um das Radikaltrianion  $5^{*3\ominus}$  handelt. Leider kann die Phosphinmethylprotonen-Kopplung nicht beobachtet<sup>5)</sup> und so die Struktur nicht gestützt werden.

3. Im Radikaltrianion  $1^{*3\ominus}$  tritt eine temperaturabhängige Kopplungskonstante für zwei Kerne mit  $I = 1/2$  auf (Tab. 2). Diese Kopplung wird zwei äquivalenten Phosphor-Atomen zugeordnet. Ihre Temperaturabhängigkeit ist linear (Abb. 7) und von gleicher Größe wie die der  $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante im Radikal-anion  $1^{\ominus}$ . Dies läßt auf eine identische Kernanordnung schließen.

4. Die Kopplungskonstanten von  $1^{*3\ominus}$  und  $5^{*3\ominus}$  sind mit einem an den Phosphor-Atomen durch Sauerstoff oxidierten Produkt nicht vereinbar: Anion-Radikale aromatischer Phosphinoxide zeigen eine den Phosphin-Radikal-anionen vergleichbare Spinverteilung<sup>24)</sup>.

5. Zur Bildung von Radikaltrianionen sind offenbar eng assoziierte Alkalimetall-Gegenionen notwendig<sup>23)</sup>, denn bei der Komplexierung mit Kronenether und bei der elektrolytischen Reduktion tritt lediglich das Mono-Radikal-anion auf. Eine Alkalimetallkopplung wird in den ESR-Spektren allerdings nicht beobachtet ( $a_{\text{Na,K}} < 0.002 \text{ mT}$ ).

Aus den angeführten Argumenten ergibt sich folgendes Bild: Die Phenylphosphine 1 und 5 bilden mit überschüssigem Alkalimetall in Ethern die Radikaltrianionen  $1^{*3\ominus}$  und  $5^{*3\ominus}$ . Enge Assoziation mit Alkalimetall-Gegenionen sollte diese stabilisieren; eine

<sup>20)</sup> N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3894 (1964).

<sup>21)</sup> K. Dimroth und F. W. Steuber, Angew. Chem. **79**, 410 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 445 (1967).

<sup>22)</sup> E. De Boer, F. W. Pijpers und H. van Willigen, Z. Phys. Chem. **1969**, 183.

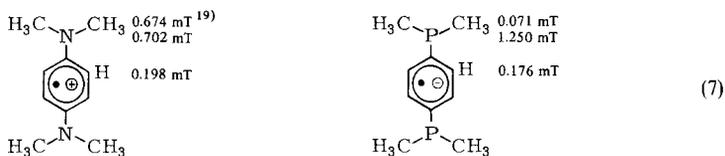
<sup>23)</sup> N. L. Bauld, C. S. Chang und J. H. Eilert, Tetrahedron Lett. **1973**, 153.

<sup>24)</sup> A. H. Cowley und M. H. Hnoosh, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2595 (1966).

Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron läßt sich durch ESR-Alkalimetallkopplung jedoch nicht nachweisen. Möglicherweise vermag das reaktive freie Elektronenpaar am Phosphoratom die Alkalimetalle zu komplexieren, wobei dann die negative Ladung über das gesamte Molekül verteilt wird. Das ungepaarte Elektron besitzt im Radikaltrianion eine Spinverteilung, die dem stark gestörten Benzol-Molekülorbital  $\pi_{as}^*$  entspricht.

*Substituenteneffekte in den Radikalanionen der Dimethylphenylphosphine*  $1^{\ominus}$ ,  $2^{\ominus}$ ,  $4^{\ominus}$  und  $5^{\ominus}$  lassen sich anhand der ESR-Kopplungskonstanten (Tab. 2) diskutieren. Variation der Substituenten in 4-Position von einem Elektronenakzeptor ( $P(CH_3)_2$ ) über eine schwache Donatorgruppe ( $CH_3$ ) bis zu einem starken Donator ( $N(CH_3)_2$ ) zeigt zwei Trends: Während sich die  $^{31}P$ -Kopplungskonstante in 1-Position stark vermindert, wird die Gesamt-Protonenkopplung in den 2,3,5,6-Positionen und damit auch die entsprechende Spinpopulation größer. Diese Beobachtung läßt sich auf die unterschiedliche Stabilisierung des Benzolorbitals  $\pi_s^*$  zurückführen: In einem 1,4-Bis(Akzeptor)-substituierten Benzol wird  $\pi_s^*$  erheblich stabilisiert, und das eingelagerte Elektron weist eine  $\pi_s^*$  entsprechende Spinverteilung auf (5). Bei einer 1-Akzeptor-4-Donor-Substitution sind die Effekte einander entgegengerichtet: Ist die Akzeptorwirkung größer als der Einfluß des Donator-Substituenten ( $CH_3$ ), so zeigt das ungepaarte Elektron wie in  $4^{\ominus}$  noch eine dem Orbital  $\pi_s^*$  entsprechende Spinverteilung (Tab. 2). Ein starker Donator ( $N(CH_3)_2$ ) destabilisiert jedoch  $\pi_s^*$  wieder, so daß die Spinverteilung z. B. in  $2^{\ominus}$  (Tab. 2) nicht mehr nur diesem Orbitaltyp entspricht, sondern durch eine Einlagerung des zusätzlichen Elektrons in die zwar unsymmetrischen, aber nahezu wieder entarteten Benzolorbitale  $\pi_s^*$  und  $\pi_{as}^*$  beschrieben werden kann (5). Ein ähnliches Verhalten wurde beim Radikalanion von 4-(Trimethylsilyl)-*N,N*-dimethylanilin beobachtet<sup>25)</sup>.

Die elektronischen Effekte von Dimethylamino- und Dimethylphosphino-Substituenten auf das Benzol- $\pi$ -System sind demnach einander entgegengerichtet und etwa gleich groß. Dies zeigt sich auch darin, daß *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin ein sehr stabiles Radikalkation, des Wursters Blau, zu bilden vermag, während sich *P,P,P',P'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiphosphin (1) zu einem beständigen Radikalanion reduzieren läßt (7).



Die Spinpopulation im Kern ist nach (6) jeweils etwa gleich groß; es können die korrespondierenden Benzol- $\pi$ -Orbitale  $\pi_s$  und  $\pi_s^*$  zur Beschreibung herangezogen werden. Enge Alkalimetall-Assoziation ermöglicht für 1 sogar ein Radikaltrianion, und die bei Störung des Benzol- $\pi$ -Systems durch  $(CH_3)_2P$ -Substituenten geforderte  $\pi$ -Orbitalsequenz  $(\pi_s + n_p^-) < \pi_{as} < n_p^+ < (n_p^- - \pi_s) \ll (\pi_s + n_p^+)^* < \pi_{as}^*$  läßt sich daher erstmalig durch Vergleich mit den PES- und ESR-Meßdaten (Tab. 1 und 2) der entsprechenden Molekülzustände demonstrieren.

<sup>25)</sup> M. J. Drews und P. R. Jones, J. Organomet. Chem. **82**, 57 (1974).

Der *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Hoechst AG, Werk Knapsack*, unterstützten die vorliegende Arbeit. Die PE-Messungen führte Frau *M. Pohlenz* durch, die Elektrolysezelle fertigte Herr *H. Balzar* an.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ : Varian T 60,  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen mit TMS als innerem Standard. — ESR: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 KHz Feldmodulation. Eichung mit Fremys Salz ( $2a_N = 2.618$  mT). — PES: Perkin Elmer PS 16 mit heizbarem Einlaß, Eichung mit Xenon ( $^2\text{P}_{3/2}$ : 12.13 eV) und Argon ( $^2\text{P}_{3/2}$ : 15.76 eV). — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mettler-Automat FP 2/FP 51. — Elementaranalysen wurden freundlicherweise von der analytischen Abteilung der *Farbwerke Hoechst AG* durchgeführt. — Die Computersimulationen der ESR-Spektren sind mit dem Programm *ESPLOTT*<sup>15)</sup> auf der Univac 1108-Anlage des Hochschulrechenzentrums Frankfurt berechnet worden, zum Zeichnen diente ein Calcomp-Plotter 763.

Darstellung und Untersuchung der Phosphorverbindungen erfolgte unter nachgereinigtem Dreiring-Stickstoff in Schlenck-Geräten, Lösungsmittel wurden mit Trockenmitteln wie z. B. Natrium/Kalium (Kohlenwasserstoffe, Ether) oder Tetraphosphordecaoxid (Chlorkohlenwasserstoffe, Nitrile) behandelt und unter Stickstoff destilliert.

Zur *elektrolytischen Reduktion* wurde eine spezielle Meßzelle entwickelt, die unter den Bedingungen von Vakuum und variabler Temperatur im verwendeten ESR-Spektrometer eingesetzt werden kann<sup>17)</sup>. Die ESR-Küvette besteht aus einem Glasröhrchen mit dem Innendurchmesser  $\varnothing \approx 1$  mm, welches wegen der Platin-Einschmelzung aus AR-Glas gefertigt ist. In diese Küvette bringt man unter Stickstoff etwa 1 mg Substanz ein; dazu werden etwa 0.2 ml einer sauerstofffreien Elektrolyselösung getropft, so daß beide Platin-Elektroden in die Lösung eintauchen. Die Apparatur wird verschlossen, die Lösung kann nun durch wiederholtes Einfrieren, Abpumpen und Auftauen entgast werden. Die Meßzelle bringt man so an, daß sich die Spitze der unteren Elektrode im Meßbereich des ESR-Spektrometers befindet; typische Elektrolysebedingungen sind eine Stromstärke von 20  $\mu\text{A}$  bei einer angelegten Gleichspannung von 3–4 V. Erniedrigung der Temperatur erfordert eine Erhöhung der angelegten Spannung. Die räumliche Beschränkung erlaubt nicht, zusätzlich eine Referenzelektrode anzubringen.

Um jede Möglichkeit einer Sauerstoff-Oxidation der Phosphine durch die Elektrolytlösung auszuschließen, wurde das System Butyronitril/Propionitril (3:1) mit einem Erstarrungspunkt von ca.  $-120^\circ\text{C}$  gewählt; als Leitsalz (0.1 m) diente aus dem gleichen Grunde:

*Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat*,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ : Borfluorwasserstoff-Säure (Fluka) und Tetrabutylammoniumhydroxid (Fluka) werden in äquivalenten Mengen zusammengegeben, das ausgefallene Salz wird mehrmals aus Wasser und darauf aus Methanol umkristallisiert. Durch wiederholtes Lösen in Acetonitril und anschließendes Abpumpen entfernt man letzte Wasser-sparten, schließlich wird bei  $10^{-3}$  mbar getrocknet.

Die *Alkalimetall-Reduktion* erfolgte in Hochvakuum-Glasapparaturen<sup>19)</sup>; Versuche mit Natrium in THF und Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) lieferten vergleichbare Ergebnisse. Durch Zusatz kation-komplexierender Makrocyclen wie z. B. Dicyclohexyl-18-krone(6) für  $\text{K}^{\oplus}$  konnte die Beständigkeit der Radikalanionen beträchtlich erhöht werden.

*Einelektronen-Oxidationsversuche* von **1** und **2** mit verschiedenen Verfahren<sup>15)</sup> blieben erfolglos; die elektronenreiche Verbindung **2** reagierte mit dem milden Oxidationsmittel  $\text{AgBF}_4$  in  $\text{H}_2\text{CCl}_2$  zwar unter Silberabscheidung, jedoch ohne ein beständiges Radikalkation zu erzeugen.

*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (**3**) und Dimethyl-*p*-tolylphosphin (**4**) (Strem) sind im Handel erhältlich und lassen sich durch Destillation reinigen.

Zur Darstellung von **1** und **2** wurden die entsprechenden aromatischen Grignard-Reagenzien mit Dimethylthiophosphinsäurechlorid umgesetzt, die Entschwefelung der gut kristallisierenden Thiophosphinylbenzole gelang mit Natrium in siedendem Toluol<sup>26)</sup>.

*1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol*: Aus 0.2 mol Magnesium-Spänen und 0.1 mol 1,4-Dibrombenzol in 70 ml absol. Tetrahydrofuran entsteht nach 12stündigem Erhitzen die hellgelbe Di-Grignard-Suspension. Man tropft bei 0°C Dimethylthiophosphinsäurechlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P(S)Cl, zu (0.2 mol in 50 ml THF) und erhitzt dann 1 h unter Rückfluß. Das THF wird abgezogen und der Rückstand mit Chloroform und Wasser gelöst. Nach Einengen der organischen Phase wird das 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol aus Ethanol/Chloroform (5:1) umkristallisiert. Ausb. 54%, Schmp. 249°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.00 (d, 12H), 8.1 (dd, 4H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 13.5, <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 9.7, <sup>4</sup>J<sub>PCCCH</sub> = 5.7 Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (262.3) Ber. C 45.8 H 6.1 Gef. C 45.6 H 6.0

*1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (1)*<sup>27)</sup>: Zur siedenden Suspension von 0.4 mol Natrium in 100 ml Toluol tropft man unter Stickstoff 0.04 mol 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol in 200 ml Toluol. Nach 2stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird unter Stickstoff abfiltriert und das Filtrat anschließend fraktioniert; bei 152–155°C/20 mbar geht **1** über und kristallisiert in der Vorlage. Ausb. 88%, Schmp. 29°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.19 (d, 12 H), 7.35 (dd, 4 H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 3.5, <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 4.5, <sup>4</sup>J<sub>PCCCH</sub> = 3.2 Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>P<sub>2</sub> (198.2) Ber. C 60.6 H 8.1 Gef. C 60.6 H 8.2

Die Entschwefelung von 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol mit LiAlH<sub>4</sub> in Dioxan<sup>28)</sup> erbrachte nur 55% Ausbeute, eine alternative Reaktion von 1,4-Dibrombenzol mit Natriumdimethylphosphid aus Tetramethylbiphosphindisulfid<sup>29)</sup> lieferte nur 13% **1**.

In Analogie zu **1** kann aus 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin die Verbindung 4-(Dimethylphosphino)-*N,N*-dimethylanilin (**2**) synthetisiert werden:

*4-(Dimethylthiophosphinyl)-N,N-dimethylanilin*<sup>29)</sup>: Ausb. 77%, Schmp. 155°C. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.90 (d, 6 H), 2.99 (s, 6 H), 6.71 (dd, 2 H), 7.33 (dd, 2 H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 13.2, <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 12.3, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub> = 8.8, <sup>4</sup>J<sub>PCCCH</sub> = 2.1 Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NPS (213.3) Ber. C 56.3 H 7.6 Gef. C 56.4 H 7.5

*4-(Dimethylphosphino)-N,N-dimethylanilin (2)*<sup>29)</sup>: Ausb. 85%, Sdp. 108°C/0.5 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.14 (d, 6 H), 2.68 (s, 6 H), 6.54 (d, 2 H), 7.29 (dd, 2 H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 3.8, <sup>3</sup>J<sub>PCCH</sub> = 7.4, <sup>3</sup>J<sub>HCCH</sub> = 8.1, <sup>4</sup>J<sub>PCCCH</sub> < 1 Hz.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NP (181.2) Ber. C 66.3 H 8.9 Gef. C 66.1 H 8.9

<sup>26)</sup> L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).

<sup>27)</sup> R. A. Baldwin, C. O. Wilson jr. und R. I. Wagner, J. Org. Chem. **32**, 2172 (1967).

<sup>28)</sup> K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. **93**, 1852 (1960).

<sup>29)</sup> A. Michaelis und A. Schenk, Liebigs Ann. Chem. **260**, 1 (1890).