

Radikationen, 45¹⁾**Notiz zu Radikalanionen (H_3C)₂P-substituierter Benzole^{2,3)}**

Wolfgang Kaim und Hans Bock*

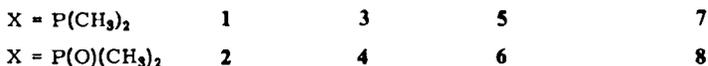
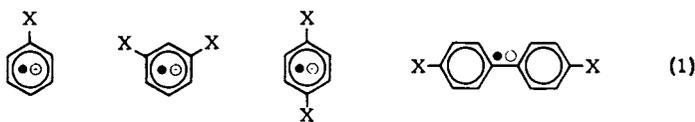
Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 23. Oktober 1980

Radical Ions, 45¹⁾**Comment on Radical Anions of (H_3C)₂P-substituted Benzenes^{2,3)}**An ESR spectroscopic reinvestigation of the reduction of (H_3C)₂P-substituted benzenes **1**, **3**, **5**, **7** demonstrates that the corresponding phosphane oxide derivatives **2**, **4**, **6**, **8** are more easily reduced, and that P – aryl cleavage can occur under measurement conditions.

Über die Einelektronen-Reduktion (H_3C)₂P-substituierter Aromaten und die dabei entstehenden Radikalanionen ist mehrfach berichtet worden^{2–7)}. Die Interpretation der ESR-spektroskopischen Daten bedarf jedoch – wie im folgenden gezeigt wird – der Korrektur.

Vergleichende Messungen (Tab. 1) belegen, daß es sich bei den in der Literatur als Phosphan-Radikalanionen vorgestellten Reduktionsprodukten **1**^{•⊖4)}, **5**^{•⊖2,3)} und **7**^{•⊖5)} um die Anionen der Phosphanoxide **2**^{•⊖}, **6**^{•⊖} und **8**^{•⊖} handelt. Diese Verwechslung wurde durch die Tatsache begünstigt, daß Phosphanoxide, in Spuren durch Luftsauerstoff gebildet, leichter reduzierbar sind als die entsprechenden Phosphane⁸⁾.



Die Radikalanionen Ar – PR₂^{•⊖} und Ar – P(O)R₂^{•⊖} unterscheiden sich jedoch wesentlich: So steigt der Betrag der ³¹P-Kopplungskonstante nach Sauerstoffanlagerung meist auf über das Doppelte an (Tab. 1) und spiegelt damit die Winkelaufweitung⁹⁾ am P-Atom wider¹⁰⁾. Zugleich ist die Methylkopplungskonstante der (H_3C)₂P-Gruppe wesentlich kleiner als die des (H_3C)₂P(O)-Substituenten (Tab. 1 und Abb. 1); vermutlich ein Resultat sterischer Bedrängnis durch den kleineren Winkel \angle CPC⁹⁾. Dagegen beeinflussen R₂P- und R₂P(O)-Substituenten die Protonenkopplungen des aromatischen Systems gleichartig; beide Gruppen wirken als mäßig starke Akzeptoren¹¹⁾. Unter den mehrfach substituierten Derivaten weisen die Phosphane ferner eine stärker temperaturabhängige ³¹P-Kopplung auf als die betreffenden Oxide. Schließlich zeichnen sich einige der Phosphan-Radikalanionen durch anomale Linienbreiteneffekte aus⁴⁾ (Abb. 2).

Chem. Ber. 114 (1981)

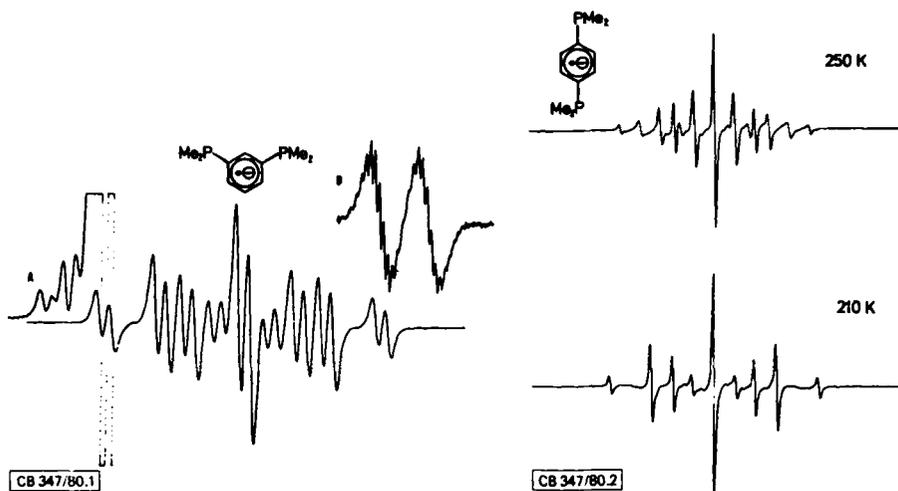


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikal-anions von 1,3-Bis(dimethylphosphino)benzol (3) bei 200 K in THF; bei Verstärkung werden ^{13}C -Satelliten sichtbar (A), Hochofflösung der Randlinien zeigt die Aufspaltung durch Methylprotonen (B)

Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikal-anions von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (5), erzeugt mit Na in THF; Verringerung der Temperatur führt zur selektiven Verbreiterung der Linien mit $M_H = \pm 1$

Tab. 1. ESR-Daten für Radikal-anionen aromatischer Phosphane und zugehöriger Phosphan-oxide, dargestellt durch Alkalimetall-Reduktion in Ethern. Kopplungskonstanten a_X in mT; Werte für 1^\ominus und 2^\ominus aus Lit.⁴⁾

	1^\ominus 2^\ominus	3^\ominus 4^\ominus	5^\ominus 6^\ominus	7^\ominus 8^\ominus
$a_{31\text{P}}$ (213 K)	0.33 0.72	0.460 0.730	0.562 1.250	0.348 0.855
da_p/dT [$\mu\text{T/K}$]	-2.3 -2.3	-1.3 -1.0	-1.9 -1.3	-1.3 -0.75
$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	a) 0.090	0.010 0.024	a) 0.071	0.0094 0.040
a_{H}^{CH}	0.29 (H^2) 0.35 (H^2) 0.11 (H^3) < 0.04 (H^3) 0.77 (H^4) 0.89 (H^4)	≤ 0.020 (H^2) ^{b)} a) (H^2) ^{b)} 0.704 (H^4) 0.790 (H^4) 0.108 (H^5) ^{b)} 0.125 (H^5) ^{b)}	0.180 0.176	0.224 (H^2) 0.229 (H^2) < 0.003 (H^3) a) (H^3)
$a_{^{13}\text{C}}$	a) a)	0.96 (C^5) ^{b)} a) 0.57 (C^4) ^{b)} a)	1.05 (C^1) 1.0 (C^1)	0.75 (C^1) ^{b)} a) 0.51 (C^3) ^{b)} a)

a) Nicht beobachtet. – b) Vorläufige Zuordnung.

Längere Einwirkungen von Alkalimetall auf 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol (**5**) lieferte ein ESR-Spektrum, welches einem Radikal-Trianon zugeschrieben wurde^{2,3}). Ein unmittelbarer Vergleich (Tab. 1) beweist, daß es sich dabei um das Anion des 4,4'-disubstituierten Biphenylderivates **7** handelt, das durch P – Aryl-Spaltung¹²) und anschließende Dimerisierung entstanden sein kann. Die Fehlinterpretation des ESR-Spektrums wurde durch folgende Befunde stimuliert:

Das veröffentlichte⁵) ESR-Spektrum des Radikalanions von 4,4'-Bis(dimethylphosphino)-biphenyl (**7**), welches bei unserer Zuordnung als Ausgangspunkt diente, stammt wie vorstehend dargelegt (Tab. 1), vom betreffenden Dioxid. Die Diskrepanz in den beobachteten ³¹P-Kopplungskonstanten (vgl. Lit.⁵) und Tab. 1) wird möglicherweise durch den Beitrag von nur teilweise oxidiertem Produkt hervorgerufen; die übrigen Kopplungskonstanten sowie auch die grüne Farbe – das Phosphan-Radikalanion 7^{\ominus} ist rot – weisen aber auf die Identität der beiden Spezies als Phosphanoxid-Radikalanionen hin.

Die Kopplungskonstante a_{H3} des 4,4'-Biphenylderivats 7^{\ominus} ist kleiner als 0.003 mT und eine hierdurch bedingte Aufspaltung daher nicht beobachtbar: Die ESR-Linienzahl ermöglichte somit ebenfalls die Verwechslung von *p*-Benzol- und *p*-Biphenyl-Radikalanion.

Für die Unterstützung der Arbeit wird dem *Land Hessen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Liebig-Stipendium (W. K.) gedankt.

Experimenteller Teil

Meßverfahren und Methoden zur Erzeugung von Radikalanionen sind in Lit.³) beschrieben worden.

Die Phosphane **3** und **7** wurden in Analogie zu **5**³) durch Entschwefelung entsprechender Phosphansulfide hergestellt.

1,3-Bis(dimethylphosphino)benzol (**3**): Farblose Flüssigkeit, Sdp. 103 °C/0.3 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int.}): δ = 1.32 (d, 12H), 7.2–7.8 (m, 4H); ²J_{PCH₃} = 3 Hz.

C₁₀H₁₆P₂ (198.2) Ber. C 60.60 H 8.13 Gef. C 60.4 H 8.1

4,4'-Bis(dimethylphosphino)biphenyl (**7**): Farblose Kristalle, Schmp. 99 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.35 (d, 12H), 7.4–7.8 (m, 8H); ²J_{PCH₃} = 3 Hz.

C₁₆H₂₀P₂ (274.3) Ber. C 70.06 H 7.35 Gef. C 70.4 H 7.5

Phosphanoxide sind in Anlehnung an **6**¹³) durch H₂O₂-Oxidation der Phosphane und anschließende Sublimation i. Hochvak. erhalten worden.

1,3-Bis(dimethylphosphinyl)benzol (**4**): Farblose Kristalle, Schmp. 132 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.80 (d, 12H), 7.6–8.3 (m, 4H); ²J_{PCH₃} = 13 Hz.

4,4'-Bis(dimethylphosphinyl)biphenyl (**8**): Farblose Kristalle, Schmp. 295 °C. – ¹H-NMR: δ = 1.77 (d, 12H), 7.7–8.0 (m, 8H); ²J_{PCH₃} = 13 Hz.

¹) 44. Mittel.: H. Bock und U. Stein, *Angew. Chem.* **92**, 863 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 834 (1980).

²) W. Kaim und H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6504 (1978).

³) W. Kaim und H. Bock, *Chem. Ber.* **111**, 3843 (1978).

⁴) F. Gerson, G. Plattner und H. Bock, *Helv. Chim. Acta* **53**, 1629 (1970).

⁵) A. H. Cowley und M. H. Hnoosh, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2595 (1966).

⁶) M. I. Kabachnik, V. V. Voevodskii, T. A. Mastryukova, S. P. Solodovnikov und T. A. Melenteva, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 3234 (1964) [*Chem. Abstr.* **62**, 3906e (1965)].

- ⁷⁾ Vgl. auch *N. V. Eliseeva, V. A. Sharpatyi und A. N. Pravednikow, Zh. Strukt. Khim. 7, 511 (1966) [Chem. Abstr. 65, 17946e (1966)]*.
- ⁸⁾ *K. S. V. Santhanam und A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. 90, 118 (1968)*.
- ⁹⁾ Vgl. *E. J. Jacob und S. Samdal, J. Am. Chem. Soc. 99, 5056 (1977)*.
- ¹⁰⁾ *W. Kaim, H. Bock und H. Nöth, Chem. Ber. 111, 3276 (1978)*.
- ¹¹⁾ *W. Kaim, H. Tesmann und H. Bock, Chem. Ber. 113, 3221 (1980)*.
- ¹²⁾ *K. Sasse, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 12/1, S. 46, Thieme, Stuttgart 1963*.
- ¹³⁾ *W. Kaim, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck*.

[347/80]