

## Radikale durch Oxidation von $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivaten

Karl Dimroth\* und Wilfried Heide<sup>1)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg

Eingegangen am 30. Januar 1981

$\lambda^5$ -Phosphorine **1** mit exocyclischen  $\text{OCH}_3$ -Substituenten werden elektrolytisch oder chemisch zuerst zu den weniger beständigen *Kationradikalen* **2** und dann durch  $\text{CH}_3^\oplus$ -Abspaltung zu den sehr stabilen *Neutralradikalen* **3** oxidiert.  $\lambda^5$ -Phosphorine mit F oder  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  am P-Atom bilden unmittelbar die Neutralradikale **7** bzw. **13**. In Gegenwart von Fluor-Ionen wird jedoch 1,1-Difluor- $\lambda^5$ -phosphorin **5a** zum Kationradikal **6a** oxidiert, das durch Wasser in das Neutralradikal **7a** übergeht. Die kleinen  $a_p$  der ESR-Spektren beweisen, daß die Kation- und Neutralradikale Cyclohexadienyl-Radikale sind. Das P-Atom ist nicht an der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons beteiligt. Durch die Synthese von an C-2/6 oder C-4 durch  $^{13}\text{C}$  markiertem 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**1c**) wurden die  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der hieraus erzeugten Radikale (**2c** und **3c**) bestimmt und mit denen iso- oder heterocyclischer Cyclohexadienyl-Radikale verglichen.

### Radicals by Oxidation of $\lambda^5$ -Phosphorin Derivatives

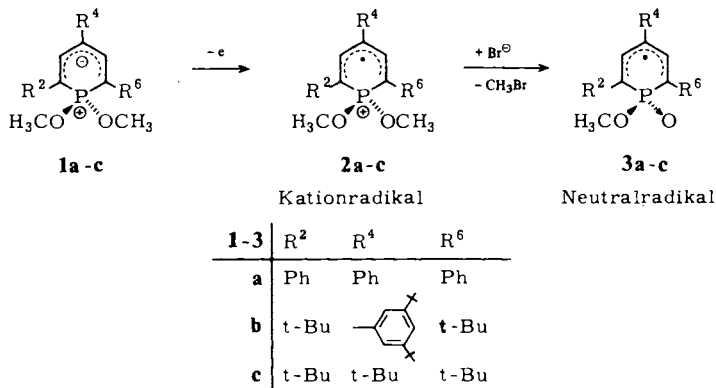
$\lambda^5$ -Phosphorins **1** with exocyclic  $\text{OCH}_3$ -substituents are oxidized electrolytically or by oxidants first to the less stable *cation radicals* **2** and then by  $\text{CH}_3^\oplus$ -splitting into the very stable *neutral radicals* **3**.  $\lambda^5$ -Phosphorins with F or  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  at the P-atom give immediately the neutral radicals **7** and **13**, resp. In the presence of fluorine ions 1,1-difluoro- $\lambda^5$ -phosphorin **5a** is oxidized to the cation radical **6a** which by water affords the neutral radical **7a**. The small  $a_p$  of the ESR spectra prove that the cation- and the neutral radicals are cyclohexadienyl radicals. The P-atom is not involved in the delocalization of the unpaired electron. By synthesis of the C-2/6 or C-4  $^{13}\text{C}$ -labelled 2,4,6-tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin (**1c**), the  $^{13}\text{C}$ -coupling constants of the generated radicals (**2c** and **3c**) could be measured and compared with those of known iso- and heterocyclic cyclohexadienyl radicals.

$\lambda^5$ -Phosphorine, wie 1,1-Dimethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**1a**), und zahlreiche andere  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivate mit verschiedenen Substituenten am Ring oder am Phosphor lassen sich zu ungewöhnlich beständigen Radikalen oxidieren<sup>2)</sup>. Da ihre ESR-Spektren große Ähnlichkeit mit den auch bei der Oxidation von  $\lambda^3$ -Phosphorinen entstehenden Radikalen<sup>3)</sup> haben, die in der folgenden Mitteilung näher beschrieben werden<sup>4)</sup>, haben wir das Verhalten verschiedener  $\lambda^5$ -Phosphorine bei der Oxidation eingehend untersucht.

### 1) 1,1-Dimethoxy-2,4,6-trisubstituierte $\lambda^5$ -Phosphorine

Für die Untersuchungen wurden die drei Verbindungen **1a** – **c** ausgewählt.

Chem. Ber. 114 (1981)



Die für die ESR-Spektroskopie übersichtlichste Substanz ist **1c**, da in den hieraus erzeugten Radikalen die Spindichte des ungepaarten Elektrons im wesentlichen auf den zentralen Ring beschränkt bleibt. Die Spektren sind leicht zu interpretieren, da die Protonen der *tert*-Butylgruppen nur sehr kleine Kopplungskonstanten aufweisen. Synthetisch ist dagegen **1a** am leichtesten zugänglich. Die drei Phenylreste in 2,4,6-Stellung führen aber bei den Radikalen zu einer erheblichen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons und komplizieren durch die vielen aromatischen Protonen die ESR-Spektren. Ersetzt man die  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Substituenten durch  $\text{C}_6\text{D}_5$ <sup>5)</sup>, erhält man zwar viel einfachere ESR-Spektren, muß aber größere Linienbreiten in Kauf nehmen. Einen Kompromiß bildet **1b**, bei dem zwar noch die 2,6-*tert*-Butylgruppen vorhanden sind, aber der Phenylring an C-4 in den Radikalen eine erhebliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons verursacht. Zur Vereinfachung der ESR-Spektren der Radikale aus **1b** wurden im Phenylring an C-4 nach Lit.<sup>6)</sup> die Positionen 3' und 5' mit den kleinsten H-Kopplungskonstanten durch *tert*-Butylgruppen substituiert. Dadurch wird die Zahl der H-Kopplungskonstanten so vermindert, daß die ESR-Spektren leicht zu deuten sind.

Bei der elektrolytischen Oxidation von **1a-c** unter Argon in Dichlormethan mit Tetrapropylammonium-perchlorat (auch -tetrafluoroborat oder -hexafluorophosphat) als Leitsalz bei etwa 2 Volt erhält man jeweils zwei verschiedene Radikale, je nachdem, ob man in reinem oder in LiBr gesättigtem Dichlormethan elektrolysiert: die *Kationradikale* **2a-c** oder die *Neutralradikale* **3a-c**. Die Ergebnisse der ESR-Spektren sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Formuliert man die  $\lambda^5$ -Phosphorine als cyclische Phosphonium-Ylide **1**, wie sich dies aus den Photoelektronenspektren und Berechnungen nach Schweig und Mitarbb.<sup>7)</sup>, insbesondere aber aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>8)</sup> ergibt, und nicht als über den vierbindigen Phosphor delokalisierte  $6\pi$ -Systeme, wird die leichte Oxidierbarkeit des anionischen Pentadienyl-Teiles verständlich. Durch Abgabe eines Elektrons erhält man, ähnlich wie aus Cyclohexadienyl-Anionen<sup>9)</sup>, über den Pentadienyl-Rest delokalisierte cyclische Radikale, die wegen des mit zwei Methoxygruppen besetzten Phosphors noch eine positive Ladung tragen. Die P-Kopplungskonstanten sind mit Werten zwischen 1.78 und 2.20 mT so klein, daß sie nicht durch ein ungepaartes Elektron am Phosphor, sondern nur durch Spinpolarisation erklärt wer-

den können. Auch die  $g$ -Werte der Radikale **2a** – **c** sprechen gegen ein Phosphor-Radikal. Die Kopplungskonstanten der Protonen an C-3 und C-5 des Ringes sind von der gleichen Größenordnung wie die von Cyclohexadienyl-Radikalen.

Tab. 1. Kopplungskonstanten des Phosphors und der Protonen an C-3/5 in mT bei der elektrolytischen Oxidation von **1a** – **c** zu **2a** – **c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und zu **3a** – **c** in mit LiBr gesättigtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ausgangs- verbindung	Radikal	$a_p$	$a_{3/5\text{-H}}$	$g$ -Faktor	Linien- breite
<b>1a</b>	<b>2a</b>	1.79	0.20 <sup>a)</sup>	2.0022	0.10
	<b>3a</b>	2.310	0.240 <sup>a)</sup>	2.0022	0.02
<b>1b</b>	<b>2b</b>	1.78	0.155 <sup>b)</sup>	2.0022	0.10
	<b>3b</b>	2.325	0.235 <sup>b)</sup>	2.0022	0.02
<b>1c</b>	<b>2c</b>	2.20	$\approx 0.18$ <sup>c)</sup>	2.0021	0.15
	<b>3c</b>	2.625	0.26	2.0023	0.02

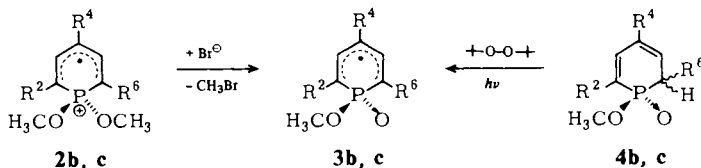
a) Ermittelt am 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin. – b) Die Kopplungskonstanten der H-Atome an C-3/5 des zentralen Ringes sind praktisch gleich groß wie die an C-2'/6' und C-4' des Phenylrestes, so daß man im ESR-Spektrum 6 Linien beobachtet. – c) Schlecht aufgelöst.

Führt man die elektrolytische Oxidation von **1a** – **c** in mit Lithiumbromid gesättigtem Dichlormethan aus, oder gibt man zu den primär erzeugten Kationradikalen **2a** – **c** Lithiumbromid, beobachtet man neue Radikale mit größeren P- und H-Kopplungskonstanten ohne Änderung der  $g$ -Werte. Im Gegensatz zu den zuerst erhaltenen ESR-Spektren, die meist nur etwa 30 Minuten bis wenige Stunden beobachtet werden können, bleiben die der neuen Radikale, die wir den Neutralradikalen **3a** – **c** zuschreiben, meist Tage bis Wochen unverändert.

Wasser reicht als Nucleophil für die Abspaltung von  $\text{CH}_3^\oplus$  bei der elektrolytischen Oxidation von **1a** – **c** nicht aus, denn die Elektrolyse in vorsichtig getrocknetem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und in mit Wasser gesättigtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  führt in beiden Fällen zu **2a** – **c**.

### Konstitution der Radikale **2** und **3**

Der direkte ESR-spektroskopische Nachweis für die Konstitution der Kationradikale **2a** – **c** ist nicht möglich, da weder die O- (als  $^{17}\text{O}$ ) noch die H-Atome der  $\text{OCH}_3$ -Gruppen eine meßbare Kopplung erkennen lassen<sup>2)</sup>. Dagegen läßt sich die Konstitution der Neutralradikale **3a** – **c** leicht aufklären. Die Abspaltung des Methyl-Kations aus der  $\text{>P}^\oplus(\text{OCH}_3)_2$ -Gruppe der 1,1-Dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivate unter Bildung einer  $\text{>P}^\oplus(\text{OCH}_3)$ -Gruppe<sup>10)</sup> mit Halogen-Ionen – gleiches gilt auch für andere O-Alkylreste – ist bekannt<sup>11)</sup>. Sie entspricht auch einer Teilreaktion bei der *Arbusow*-Umlagerung<sup>12)</sup>. Unabhängig hiervon wird die Konstitution der Neutralradikale **3** durch photochemische Abstraktion eines H-Atoms aus den kristallisierten 1,2-Dihydro-1-methoxy- $\lambda^3$ -phosphorin-1-oxiden **4b**<sup>13a,b)</sup> und **4c** mit Di-*tert*-butylperoxid in Frigen 113 nach der Methode von *Krusic* und *Kochi*<sup>14)</sup> bewiesen. Man erhält die mit denen von **3b** und **3c** übereinstimmenden ESR-Spektren.

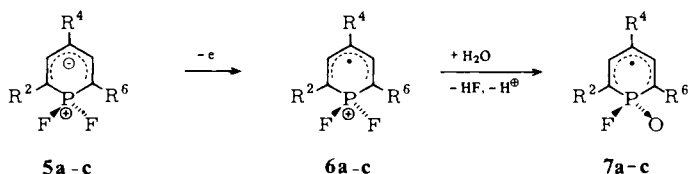


Die Verbindung **4a** ließ sich nicht rein herstellen. Sie ist so oxidabel, daß sie sehr leicht in das 1,4-Dihydro-4-hydroxy-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^3$ -phosphorin-1-oxid<sup>15)</sup> übergeht.

Durch die Ergebnisse der elektrolytischen Oxidation ließen sich auch die oft weniger übersichtlichen Resultate der Einwirkung von chemischen Oxidationsmitteln auf die  $\lambda^5$ -Phosphorine **1a–c** aufklären. Bei der Oxidation mit Bleitetrabenzoat<sup>16)</sup> in Benzol erhält man mit allen drei  $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivaten **1a–c** stets die Neutralradikale **3a–c**. Das bei der Oxidation gebildete Benzoat-Anion reagiert wie ein Halogen-Ion, indem es ein  $\text{CH}_3^{\oplus}$ -Kation aus den primär gebildeten Radikalkationen **2a–c** so rasch abspaltet, daß im ESR-Spektrum nur noch die Neutralradikale (**3a–c**) beobachtet werden.

## 2) 1,1-Difluor-2,4,6-trisubstituierte $\lambda^5$ -Phosphorine<sup>13b)</sup>

<sup>19</sup>F ist das einzige Element, das – im Gegensatz zu <sup>14</sup>N oder <sup>17</sup>O – bei direkter Bindung an das P-Atom eine leicht meßbare Kopplungskonstante in den ESR-Spektren erkennen läßt. Wir haben deshalb die Oxidation der  $\lambda^5$ -Phosphorine **5a–c** eingehend untersucht.

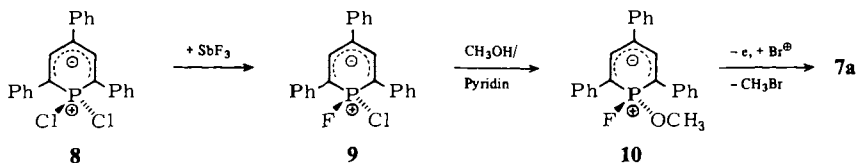


In Analogie zur elektrolytischen Oxidation der 1,1-Dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorine **1a–c** sollten auch bei den 1,1-Difluor- $\lambda^5$ -phosphorinen **5a–c** zunächst die Kationradikale **6a–c** entstehen. Wir erhielten aber Radikale, deren ESR-Spektren nur das Signal für ein Fluoratom erkennen lassen. Danach ist – begünstigt von der durch die Fluorsubstitution bedingten hohen positiven Ladung und der geringen Größe der Fluoratome – in den Kationradikalen **6a–c** ein Fluoratom durch die im Lösungsmittel vorhandenen Wasserspuren verdrängt worden, so daß man nur die sehr beständigen Neutralradikale **7a–c** beobachtet. Da selbst nach sorgfältigem Trocknen mit Aluminiumoxid<sup>\*)</sup> der Wassergehalt von Dichlormethan noch 0.005% beträgt<sup>18)</sup>, ist die Konzentration an Wasser mit etwa  $10^{-3}$  mol/l noch fast 100mal größer als die bei  $10^{-5}$  mol/l liegende Nachweisgrenze der Radikale mit Hilfe der ESR-Spektroskopie.

Um einen unabhängigen Beweis der Konstitution der Neutralradikale **7** zu erhalten, haben wir, ausgehend von 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**8**)<sup>13b)</sup>, mit  $\text{SbF}_3$

\*) Auch Na/Pb-Legierung wurde zur Trocknung, allerdings ebenfalls ohne Erfolg, versucht.

das gemischte 1-Chlor-1-fluor- $\lambda^5$ -phosphorin **9** und daraus mit Methanol in Pyridin die Fluor-methoxy-Verbindung **10** hergestellt. Elektrolysiert man diese in Dichlormethan/LiBr, erhält man das ESR-Spektrum des Neutralradikals **7a**. Es stimmt überein mit dem durch elektrolytische Oxidation von **5a** erhaltenen Spektrum.



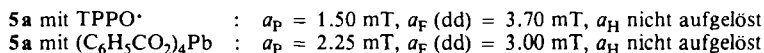
Das Kationradikal **6a** mit zwei Fluoratomen am Phosphor erhält man, wenn man die elektrolytische Oxidation von **5a** in Gegenwart eines großen Überschusses an  $F^-$  durchführt. Hierzu wurde **5a** in einer 1 M Lösung von Tetrabutylammonium-fluorid in möglichst wasserfreiem Acetonitril elektrolysiert. Das ESR-Spektrum weist ein doppeltes Triplet auf, das nur von den *beiden* Fluoratomen am Phosphor des Radikalkations **6a** herrühren kann. An dem mit großer Modulationsamplitude aufgenommenen Spektrum können allerdings die H-Kopplungen nicht mehr abgelesen werden. Der Versuch, **6b** und **6c** auf dem gleichen Wege zu erhalten, wurde nicht durchgeführt. Tab. 2 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tab. 2. ESR-Daten von **6a** und **7a-c**

	$a_P$ (mT)	$a_H$ (mT)	$a_F$ (mT)	$g$ -Faktor	Linienbreite
<b>6a</b>	2.55	nicht aufgelöst	3.375(dt)	2.0025	—
<b>7a</b>	2.175	nicht aufgelöst	3.275(dd)	2.0024	0.3
<b>7b</b>	1.975	0.230	4.080	2.0025	0.15
<b>7c</b>	2.250	0.270	4.190	2.0024	0.15

Bei der Oxidation der 1,1-Difluor- $\lambda^5$ -phosphorine **5a-c** auf chemischem Wege erhielten wir mit DDQ/ $CH_2Cl_2$  und TCNE/DMOE die ESR-Spektren der Neutralradikale **7a-c**.

Andere Radikale entstanden jedoch bei der Reaktion von **5a** mit 2,4,6-Triphenylphenoxy (TPPO $\cdot$ ) und mit Bleitetrabenzoat. Hier wurden folgende Kopplungskonstanten erhalten:



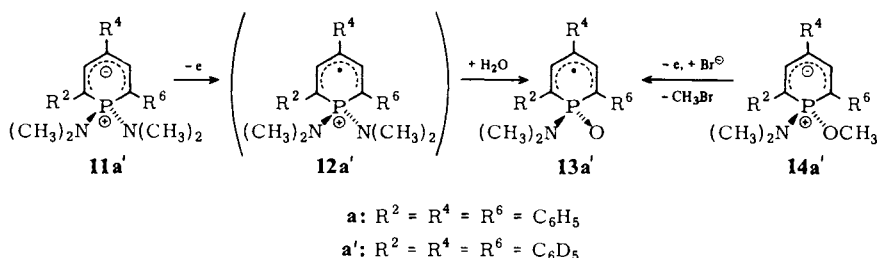
Vermutlich ist hier in dem primär zu erwartenden Kationradikal **6a** ein Fluoratom anstatt durch  $H_2O$  durch den TPPO- bzw. den Benzoatrest verdrängt worden.

Die Umwandlung der Kation- in die Neutralradikale dürfte bei den Methoxy- $\lambda^5$ -phosphorin-Derivaten durch direkten Angriff des  $Br^\ominus$  an der  $OCH_3$ -Gruppe erfolgen, während bei den 1,1-

Difluor- $\lambda^5$ -phosphorinen das Nucleophil entweder nach einer  $S_N2$ -Reaktion ein  $F^\ominus$  vom positiven Phosphor verdrängt oder über einen Additions-Eliminations-Mechanismus zur  $P \rightarrow O$ -Verbindung 7 führt. Experimentelle Untersuchungen hierzu wurden nicht durchgeführt.

### 3) 1,1-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl- und -2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorine<sup>19)</sup>

Gute ESR-Spektren, bei denen auch die Kopplungskonstanten der H-Atome an C-3/5 abgelesen werden können, erhielten wir nur bei der elektrolytischen Oxidation von 1,1-Bis(dimethylamino)-2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**11a'**) in Dichlormethan. Das Ergebnis der elektrolytischen Oxidation ist analog wie bei den vorangegangenen Untersuchungen: das Kationradikal **12a'** läßt sich nicht im Spektrum erkennen, es wird offenbar sehr schnell zum Neutralradikal **13a'** hydrolysiert.

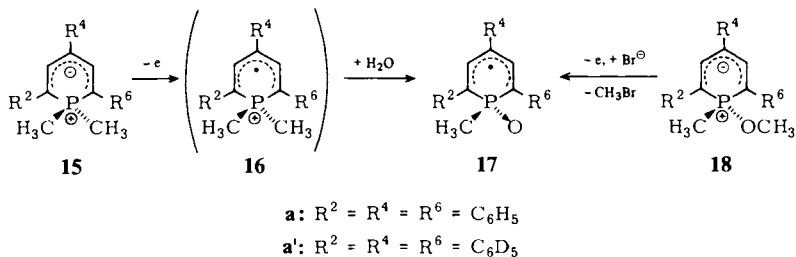


Die Oxidation zu **13a'** gelingt auch aus **11a'** mit Bleitetraacetat in Benzol oder mit TCNE in DMOE, nicht jedoch mit DDQ in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder TPPO $\cdot$  in Benzol.

Die Konstitution von **13a'** konnte auf unabhängigem Wege bewiesen werden: Die Elektrolyse von 1-Dimethylamino-1-methoxy-2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**14a'**) in mit Lithiumbromid gesättigtem Dichlormethan führt zu einem ESR-Spektrum, das deckungsgleich ist mit dem durch Oxidation von **11a'** erhaltenen. Die Abspaltung von  $\text{CH}_3^\oplus$  erfolgt hier erst innerhalb 1 Stunde nach Bildung des Radikalkations aus **14a'** bei abgeschalteter Spannung. Das beweist, daß nicht die Ausgangsverbindung, sondern erst das Radikalkation mit  $\text{Br}^\ominus$  zum Neutralradikal reagiert.

### 4) 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- und -2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin<sup>20)</sup>

Da die 2,6-di-*tert*-butylsubstituierten  $\lambda^3$ -Phosphorine bei der Umsetzung mit  $\text{LiCH}_3$  und nachfolgenden Methylierung stets die 1,6-Dihydro-1,6-dimethyl-2,4,6-trisubstituierten  $\lambda^5$ -Phosphorine ergeben<sup>21)</sup>, konnten wir die Oxidationsversuche nur am 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**15a**) durchführen. Bei der Oxidation von **15a** können nur die P-Kopplungskonstante ( $a_p = 2.925$  mT), nicht aber die einzelnen Kopplungen der H-Atome aus dem ESR-Spektrum abgelesen und zugeordnet werden. Günstiger sind die Ergebnisse bei der Oxidation von 1,1-Dimethyl-2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)- $\lambda^5$ -phosphorin (**15a'**).



Die elektrolytische Oxidation in Dichlormethan ergibt ein ESR-Spektrum, in dem zwar noch die Kopplungskonstanten der H-Atome an C-3/5 mit  $a_H = 0.20$  mT, nicht jedoch, wegen der großen Linienbreite von 0.20 mT, die der P-CH<sub>3</sub>-Protonen abgelesen werden können. Auffallend ist die relativ hohe P-Kopplungskonstante  $a_P = 2.925$  mT, während der  $g$ -Wert von 2.0023 dem der früher gefundenen Kation- bzw. Neutralradikale (siehe z. B. Tab. 1) entspricht. Auch hier wird bei der Oxidation nicht das erwartete Kationradikal **16a'**, sondern nur dessen Hydrolyseprodukt, das Neutralradikal **17a'**, gebildet. Der Beweis läßt sich in ähnlicher Weise wie früher erbringen: elektrolysiert man 1-Methoxy-1-methyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**18a**)<sup>22)</sup> in mit Lithiumbromid gesättigtem Dichlormethan, so erhält man ein ESR-Spektrum, dessen P-Kopplungskonstante mit der aus der Oxidation von **15a'** erhaltenen identisch ist.

Die Verdrängung einer Methylgruppe vom Phosphor im Kationradikal **16a'** durch Wasser unter Bildung des Neutralradikals **17a'** zeigt erneut die große Tendenz des Phosphors zur Bildung der Phosphor-Sauerstoff-Bindung. Wie in allen Neutralradikalen mit einer Phosphinoxid-Gruppe führt sie zu einer außergewöhnlichen Stabilisierung des Radikals.

### 5) Versuche an einigen weiteren $\lambda^5$ -Phosphorin-Derivaten mit 2 verschiedenen Resten am Phosphoratome

Die elektrolytische Oxidation in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> folgender 1,1-disubstituierter 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorine<sup>22)</sup> führte zu den in Tab. 3 aufgeführten Ergebnissen.

Tab. 3. Elektrolytische Oxidation von 1,1-disubstituierten 2,4,6-Triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorinen (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kopplungskonstanten in mT)

Nr.	Substituenten am Phosphor		$a_P$	$a_{3/5-H}$	$a_F$	abgespaltenen Substituent	Radikal-Typ
	X	Y					
1	F	Cl	2.175	—	3.275	Cl	Neutral
2	F	CH <sub>3</sub>	2.075	—	—	F	Neutral
3	F	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.275	2.25	—	F	Neutral
4	F	OCH <sub>3</sub>	1.275	—	4.475	—	Kation
5	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	1.825	—	—	—	Kation
6	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	1.80	—	—	—	Kation

Im einzelnen ist zur Tab. 3 zu bemerken: Beim 1-Fluor-1-methyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (Nr. 2) erfolgt die Abspaltung des Fluors relativ langsam, so daß bei einge-

schalteter Spannung neben dem oben angegebenen Spektrum noch ein zweites intensitätsschwaches Spektrum mit einer Fluorkopplung beobachtet werden kann. Durch die Überlagerung lassen sich nur die ungefähren Kopplungskonstanten angeben:  $a_P \approx 1.4$  mT,  $a_F \approx 7.0$  mT. Nach Abschalten der Spannung wird dieses Spektrum nicht mehr beobachtet. Beim 1-Dimethylamino-1-fluor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (Nr. 3) beobachtet man bei eingeschalteter Spannung zwei Spektren mit annähernd gleicher Intensität. Erst 10 Minuten nach Abschalten der Spannung kann das oben angegebene Spektrum allein beobachtet werden. Dabei wandelt sich das primär gebildete Radikal in das zweite, stabilere um. Das primär gebildete Radikal hat folgende Kopplungskonstanten:  $a_P = 1.375$  mT,  $a_H$  nicht aufgelöst,  $a_F = 5.35$  mT. Es ist demnach das Radikalkation des 1-Dimethylamino-1-fluor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorins.

Auffallend ist, daß bei allen  $\lambda^5$ -Phosphorinen mit einer Methoxygruppe (Nr. 4–6) am Phosphoratom diese bei der Oxidation erhalten bleibt, so daß man hier stets die Radikalkationen erhält. Bei den anderen  $\lambda^5$ -Phosphorinen (Nr. 1–3) wird dagegen leicht ein Substituent im primär gebildeten Radikalkation hydrolytisch verdrängt. Hierbei verläßt die bessere Abgangsgruppe vom P-Atom das Molekül. Triebkraft dieser schon durch Wasserspuren eintretenden Reaktion ist die hohe Stabilität der P→O-Bindung.

### Ermittlung der Spindichte an allen C-Atomen des Phosphorinringes

Die relativ kleine P-Kopplungskonstante, die meist kleine Linienbreite, die fehlende Anisotropie der Spektren und die kleinen  $g$ -Werte lassen darauf schließen, daß alle in dieser Arbeit beschriebenen Radikale den Cyclohexadienyl-Radikalen nahestehen. Da uns zur Ermittlung der Spindichten<sup>23)</sup> an den Ring-C-Atomen die Messung der natürlichen <sup>13</sup>C-Satellitenbanden keine klare Zuordnung ermöglichte, haben wir je ein 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- $\lambda^3$ -phosphorin synthetisiert, in dem die „blinden“ C-Atome 2/6 bzw. 4 durch <sup>13</sup>C markiert sind. Ausgangsprodukt war die Synthese der Pyryliumsalze<sup>5,24)</sup>, die nach Märkl<sup>17)</sup> mit PH<sub>4</sub>I in die  $\lambda^3$ -Phosphorine und dann nach gängigen Methoden<sup>19b,22)</sup> in die  $\lambda^5$ -Phosphorine übergeführt wurden. Die Synthesen der markierten Pyryliumsalze leiten sich von bekannten Verfahren ab<sup>24)</sup>, wurden jedoch zum Teil verbessert.

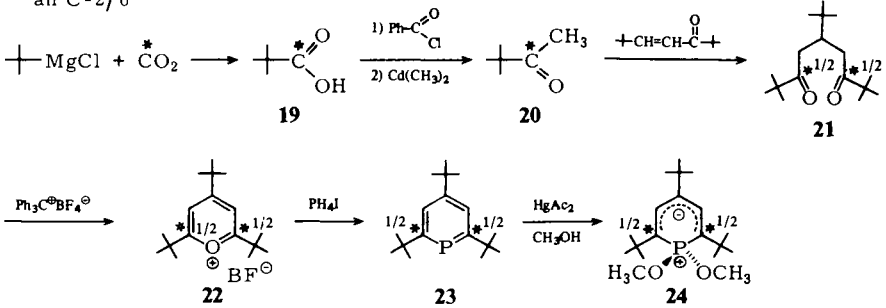
Die Darstellung des <sup>13</sup>C-markierten Pivalaldehyds **26** bereitet gewisse Schwierigkeiten. Alle Versuche, diesen aus dem Säurechlorid **25** mit LiH<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub> oder LiH(O-*t*-Bu)<sub>3</sub><sup>25)</sup> und anderen Reduktionsmitteln zu erhalten, verliefen nur mit schlechten Ausbeuten, zumal der Aldehyd leicht mit Luft oxidiert wird. Er wurde daher über das Aziridin-Derivat und dessen Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellt<sup>26)</sup>, jedoch nicht isoliert, sondern unmittelbar in seiner etherischen Lösung auf dem Wege **27**–**30** in das an C-4 mit <sup>13</sup>C-markierte 2,4,6-Tri-*tert*-butyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**30**) und schließlich zu **31** umgesetzt.

Aus den <sup>13</sup>C-markierten 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorinen **24** und **31** wurden durch Elektrolyse in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit (n-Bu)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Leitsalz die Kationradikale **2c''**, mit Bleitetraabenzoat in Benzol die Neutralradikale **3c''** erzeugt. Wir fanden folgende <sup>13</sup>C-, H- und P-Kopplungskonstanten (in mT):

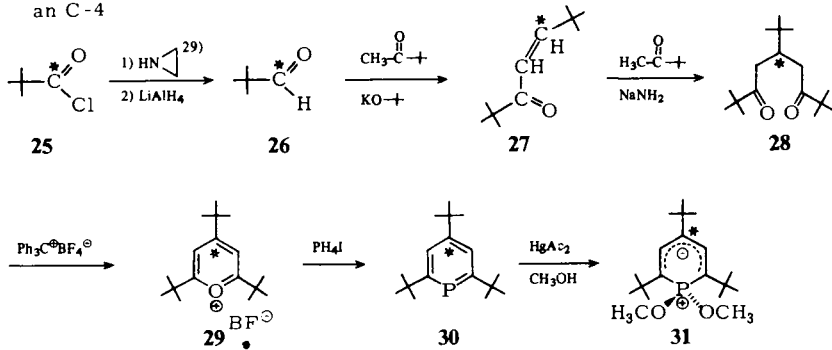
	$a_{^{13}\text{C-2/6}}$	$a_{^{13}\text{C-4}}$	$a_{3/5\text{-H}}$	$a_P$
<b>2c''</b>	0.90	1.80	≈ 0.18	2.20
<b>3c''</b>	1.15	1.825	0.27	2.625



a) Markierung  
an C-2/6



b) Markierung  
an C-4



Die Spindichten an C-3/5 ergeben sich aus der *McConnell*-Gleichung<sup>27)</sup> mit  $Q = -2.7$  mT.

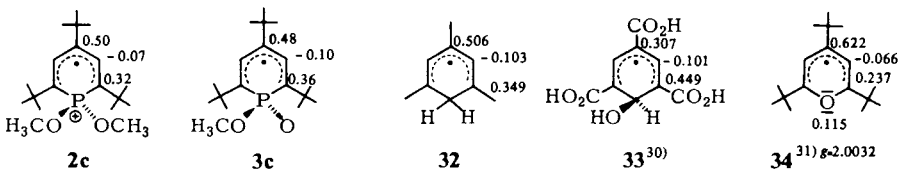
$$a_{3/5\text{-H}} = Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} \cdot \rho_{\text{C-3/5}}$$

Die Spindichten an C-2/6 und C-4 wurden nach der Beziehung von *Karplus* und *Fraenkel*<sup>28)</sup> ermittelt:

$$a_{\text{C-4}} = (S^{\text{C}} + 2 Q_{\text{C-4-C-3}}^{\text{C}} + Q_{\text{C-4-C(CH}_3)_3}^{\text{C}}) \cdot \rho_{\text{C-4}} + 2 Q_{\text{C-3-C-4}}^{\text{C}} \cdot \rho_{\text{C-3}}$$

mit  $S^{\text{C}} = 1.27$  mT,  $Q_{\text{C-4-C-3}}^{\text{C}} = 1.44$  mT,  $Q_{\text{C-3-C-4}}^{\text{C}} = -1.39$  mT,  $Q_{\text{C-4-C(CH}_3)_3}^{\text{C}} = 1.6$  mT<sup>29)</sup>.

Setzt man  $\rho_{\text{C-3}}$  als negativen Wert ein und nimmt die Spindichte am Phosphor mit Null an, ergeben sich die folgenden <sup>13</sup>C-Spindichten:



Diese Werte passen sehr gut zu den am Cyclohexadienyl **32** ermittelten Spindichten<sup>9)</sup> und ändern sich nur wenig, wenn man für das P-Atom eine geringe Spindichte annimmt. Die Ähnlichkeit der Spindichten von **33** und **34** mit der des  $\lambda^5$ -Phosphorin-Neutralradikals beweist, daß es sich bei **2** und **3** nicht um Aromaten-Radikale mit einer Delokalisierung über das vierbindige Phosphoratom handeln kann, somit auch eine  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindung zwischen P und C-2/6 zu vernachlässigen ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, sind wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit dankbar. Herrn Prof. Dr. A. Berndt und seinen Mitarbeitern und Herrn Dr. F. Bär danken wir für ihre Hilfe bei der Aufnahme und Diskussion der ESR-Spektren.

### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60. – IR-Spektren: Beckman IR 33. – UV-Spektren: Beckman Acta III. – ESR-Spektren: Varian EE 9 und EE 12. – Massenspektren: Atlas CH 7. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heizmikroskop der Fa. Reichert. – CHN-Analysen: Zentrale Routineanalytik des Fachbereichs Chemie.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, auf folgende Weise getrocknet: Aceton: Refluxieren über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Abdestillieren. Acetonitril: Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch, Molekularsieb 4 Å. Benzol: Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch, Aufbewahren über Na/Pb-Legierung. Chloroform: Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch, Molekularsieb 4 Å. 1,2-Dimethoxyethan: Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch. Methanol: Refluxieren über Mg, Abdestillieren. Dichlormethan: Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> basisch.

*1-Chlor-1-fluor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**9**): 2.00 g (5.06 mmol) 1,1-Dichlor-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin (**8**)<sup>13b)</sup> werden mit 0.4 g (2.53 mmol) Antimontrifluorid in 200 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand über eine Säule mit Kieselgel Akt. IV mit Petrolether (60–70°C)/Aceton (3:1) als Laufmittel getrennt. Die erste, hellgelbe Fraktion wird aus Petrolether umkristallisiert: Ausb. 1.23 g (64%) vom Schmp. 127–128°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.16–7.66 (16H, m); 8.17 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub> = 7 Hz). – IR (KBr): 3010–3060 (w), 1600 (m), 1570 (w), 1490 (s), 760 cm<sup>-1</sup> (s). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 387 ( $\epsilon$  = 18600), 258 nm (24400). – MS (70 eV): *m/e* = 380 (33%); 378 (100%); 363 (34%); 91 (20%).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ClFP (378.9) Ber. C 72.93 H 4.52 Gef. C 72.84 H 4.70

*1-Fluor-1-methoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin* (**10**): Zu einer Natriummethylatlösung aus 150 mg (6.5 mmol) Natrium in 10 ml absol. Methanol werden 50 ml absol. Pyridin und 200 mg (0.53 mmol) **9** gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung neutralisiert und mit Toluol ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine mit Kieselgel beschichtete Dünnschichtplatte (40 × 20 cm) mit Toluol als Laufmittel getrennt. Die oberste Fraktion enthält das Produkt, welches aus Petrolether umkristallisiert wird: Ausb. 80 mg (40%), Schmp. 129–131°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.53 (3H, d, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 14 Hz); 7.36–7.93 (16H, m); 8.5 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>F-H</sub> = 7 Hz). – IR (KBr): 3060–3000 (w), 3000–2920 (w), 1570 (m), 1030 (s), 810 cm<sup>-1</sup> (s). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 396 ( $\epsilon$  = 21100), 248 nm (15700). – MS (70 eV): *m/e* = 374 (100%); 293 (11%); 215 (16%); 186 (23%).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>FOP (374.4) Ber. C 76.99 H 5.38 Gef. C 76.14 H 5.17

*Herstellung einer 1M Lösung von Tetrabutylammonium-fluorid in Acetonitril*: 1.35 g (5.00 mmol) Bariumfluorid und 1.58 g (5.00 mmol) Silbersulfat werden in 50 ml Wasser vorgelegt,

3.22 g (10.0 mmol) Tetrabutylammonium-bromid portionsweise zugegeben und anschließend 15 min auf ca. 60°C erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man und dampft das Wasser im Rotationsverdampfer bei 60°C/Ölpumpenvak. ab. Der farblose, feste Rückstand wird unter Luftausschluß pulverisiert und im Exsiccator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Anschließend wird er in 7.5 ml (10.0 g) trockenem Acetonitril gelöst, dem aktiviertes Molekularsieb (3 Å) zugesetzt wird.

*1-Fluor-1-methyl-2,4,6-triphenyl-λ<sup>5</sup>-phosphorin*: Zu 15 ml einer ca. 1 M Lösung von Diazomethan in Diethylether (ca. 15 mmol CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) werden unter Rühren 15 ml einer ca. 1 M Lösung von Tetrabutylammonium-fluorid in Acetonitril (ca. 15 mmol F<sup>-</sup>) gegeben und anschließend 500 mg (1.54 mmol) 2,4,6-Triphenyl-λ<sup>3</sup>-phosphorin zugefügt. Man rührt 1 h bei Raumtemp., gibt 100 ml Ether zu, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird über kieselgelbeschichtete Dünnschichtplatten (40 × 20 cm) mit Toluol/Petrolether (3:1) chromatographiert. Die zweite Fraktion wird aus Toluol/Methanol umkristallisiert: Ausb. 304 mg (55%), Schmp. 121°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.83 (3H, d, <sup>2</sup>J<sub>P,H</sub> = 16 Hz); 7.16–7.73 (16H, m); 8.17 (1H, d, <sup>4</sup>J<sub>F,H</sub> = 6 Hz). – IR (KBr): 3020–3060 (w), 2920 (w), 1590 (m), 1570 (m), 1430 (m), 750 cm<sup>-1</sup> (s). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): λ<sub>max</sub> = 390 (ε = 19800), 255 nm (20600). – MS (70 eV): m/e = 359 (28%); 358 (100%); 324 (45%); 215 (17%); 179 (19%).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>FP (358.4) Ber. C 80.43 H 5.62 Gef. C 81.14 H 5.52

*2,6-Di-tert-butyl-1,1-dichlor-4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-λ<sup>5</sup>-phosphorin*: 4.00 g (10.0 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-λ<sup>3</sup>-phosphorin und 2.92 g (14.0 mmol) PCl<sub>5</sub> werden in 50 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff unter N<sub>2</sub> 3 h unter Belichtung mit einer Hg-Dampfdrucklampe bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit absol. Acetonitril kristallisiert: Ausb. 3.4 g (72%), Schmp. 163–172°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.27 (36H, s); 6.93 (3H, m); 7.37 (2H, d, <sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 56 Hz). – IR (KBr): 3020 (w), 2940 (s), 1580 (s), 1460 (s), 1350 (s), 1240 (s), 930 (m), 750 cm<sup>-1</sup> (m). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): λ<sub>max</sub> = 405 nm (ε = 10800). – MS (70 eV): m/e = 468 (2%); 466 (3%); 392 (66%); 57 (100%).

C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>2</sub>P (467.6) Ber. C 69.35 H 8.84 Gef. C 69.22 H 9.08

*2,6-Di-tert-butyl-4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-1,1-difluor-λ<sup>5</sup>-phosphorin (5b)*: 250 mg (0.53 mmol) 2,6-Di-tert-butyl-1,1-dichlor-4-(3,5-di-tert-butylphenyl)-λ<sup>5</sup>-phosphorin werden mit 269 mg (1.7 mmol) Antimontrifluorid in 10 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff 12 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über eine mit Kieselgel beschichtete Dünnschichtplatte (40 × 20 cm) mit Petrolether/Aceton (3:1) getrennt. Die oberste Fraktion wird aus Acetonitril umkristallisiert: Ausb. 68 mg (29%), Schmp. 201–203°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (18H, s); 1.37 (18H, s); 6.87–7.33 (4H, m); 7.83 (1H, t, <sup>4</sup>J<sub>F,H</sub> = 8 Hz). – IR (KBr): 3080 (w), 3000–2930 (s), 1590 (m), 1490–1460 (m), 1370 (m), 1260 (s), 870 (s), 790 cm<sup>-1</sup> (s). – UV (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): λ<sub>max</sub> = 380 (ε = 18800), 265 nm (23100). – MS (70 eV): m/e = 434 (100%); 419 (63%); 376 (17%); 202 (20%); 57 (48%).

C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>F<sub>2</sub>P (434.6) Ber. C 74.62 H 9.51 Gef. C 74.31 H 9.32

*1,1-Dimethyl-2,4,6-tris(pentadeuteriophenyl)-λ<sup>5</sup>-phosphorin (15a')*: Zur Lösung von 1.0 g (2.9 mmol) 2,4,6-Tris(pentadeuteriophenyl)-λ<sup>3</sup>-phosphorin in 25 ml absol. Ether werden 10 ml einer ca. 1 M Lösung von Methylolithium in Ether (ca. 10 mmol) zugegeben. Es wird 5 min bei Raumtemp. gerührt, dann werden ca. 1.5 g (ca. 10.6 mmol) Methyljodid zugefügt, worauf die Lösung orange fluoresziert. Nach 10 min wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in 10 ml absol. Ethanol aufgenommen. Dabei kristallisiert 15a' aus.

#### Synthese <sup>13</sup>C-markierter Phosphorine

Alle im folgenden beschriebenen Verbindungen sind in unmarkiertem Zustand bekannt. Ihre Identifizierung erfolgt daher nur anhand ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Schmelzpunkte.

*Synthese von [2,6-<sup>13</sup>C]<sub>2</sub>-2,4,6-Tri-tert-butyl- $\lambda^3$ -phosphorin und [2,6-<sup>13</sup>C]<sub>2</sub>-2,4,6-Tri-tert-butyl-1,1-dimethoxy- $\lambda^5$ -phosphorin*

[1-<sup>13</sup>C]-2,2-Dimethylpropionsäure (**19**): Darstellung nach *Volland*<sup>32</sup>). Aus 2.6 g (108.4 mmol) Magnesium und 10.9 g (118.1 mmol) *tert*-Butylchlorid wird in 120 ml Diethylether das Grignard-Reagenz hergestellt. Aus 11.0 g (55.8 mmol) [<sup>13</sup>C]Bariumcarbonat (20% <sup>13</sup>C) wird durch Zutropfen von konz. Schwefelsäure <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> erzeugt und mit dem Grignard-Reagenz umgesetzt. Nach Hydrolyse und Aufarbeitung wird der Ether nur soweit abdestilliert (ohne Vak.), daß eine ca. 50proz. Lösung erhalten wird. Ausb.: 8.22 g einer (nach <sup>1</sup>H-NMR) 54proz. Lösung in Ether enthalten 4.44 g (43.5 mmol, 78%) **19**.

[1-<sup>13</sup>C]-2,2-Dimethylpropionsäurechlorid (**25**): In einem Kolben mit aufgesetzter 12-cm-Claisenbrücke werden 4.44 g (43.5 mmol) einer etherischen Lösung von [1-<sup>13</sup>C]-2,2-Dimethylpropionsäure so lange auf 100 °C gehalten, bis der Ether abdestilliert ist. Dann werden 11.5 g (82.1 mmol) Benzoylchlorid zugegeben. Anschließend wird das Gemisch schnell auf 130 °C gebracht, wobei es schäumt. Dann wird der Druck in der Apparatur langsam so weit erniedrigt, daß das Säurechlorid schnell abdestilliert (150 °C). Bei einem Druck von 150 Torr wird die Reaktion beendet, da sonst Benzoylchlorid überdestilliert: Ausb. 4.54 g (37.8 mmol, 87%).

[2-<sup>13</sup>C]-3,3-Dimethyl-2-butanon (**20**): Aus 1.8 g (75.6 mmol) Magnesium in 60 ml Ether wird durch Einleiten von getrocknetem Methylbromid das Grignard-Reagenz hergestellt. Unter Eiskühlung werden anschließend portionsweise 7.3 g (39.6 mmol) getrocknetes Cadmiumchlorid zugegeben und 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach destilliert man den Ether möglichst schnell ab und nimmt den Rückstand in 60 ml Benzol auf. Man erhitzt zum Sieden und setzt dann ohne weiteres Erwärmen mit 4.54 g (37.8 mmol) [1-<sup>13</sup>C]-2,2-Dimethylpropionsäurechlorid (**25**) um. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 1.5 h bei 50 °C gerührt, mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert und die Benzolphase mit 1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen. Um Verluste zu vermeiden, wird das Benzol nur so weit abdestilliert, bis eine ca. 50proz. Lösung erhalten wird. Ausb. 4.68 g einer Lösung des Ketons in Benzol, nach <sup>1</sup>H-NMR 2.0 g (20 mmol, 53%) **20**.

[3,7-<sup>13</sup>C]<sub>2</sub>-5-*tert*-Butyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,7-nonadion (**21**): Unter N<sub>2</sub> wird die Lösung von ca. 2.0 g (20 mmol) **20** in Benzol zu 4.0 g (ca. 30 mmol) einer 30proz. Na<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-Suspension in Toluol unter Eiskühlung getropft. Nach Entfernen des Eisbades werden portionsweise 3.4 g (20 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hepten-3-on zugegeben, anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man 50 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Ether. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel ohne Vakuum (Verbindung sublimiert leicht) abdestilliert. Nach dem Erkalten wird aus Ethanol/Wasser umkristallisiert: Ausb. 3.2 g (59%). Schmp. 53 °C (Lit. 63 °C)<sup>13a,24</sup>.

[2,6-<sup>13</sup>C]<sub>2</sub>-2,4,6-Tri-*tert*-butylpyrylium-tetrafluoroborat (**22**): 3.2 g (11.9 mmol) **21** werden in 10 ml Eisessig gelöst und 3.94 g (11.9 mmol) Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat zugegeben. Es wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 400 ml Ether gegeben, wobei **22** auskristallisiert. Eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich: 3.3 g (82%), Schmp. 214 °C (Lit. 216 °C)<sup>24</sup>.

[2,6-<sup>13</sup>C]<sub>2</sub>-2,4,6-tri-*tert*-butyl- $\lambda^3$ -phosphorin (**23**): Nach *Märkl*<sup>17</sup>) wird das Pyryliumsalz mit einem Überschuß Phosphoniumiodid in *n*-Butanol umgesetzt. Folgende Substanzmengen wurden eingesetzt: 3.3 g (9.8 mmol) **22**, 4.0 g (24.0 mmol) PH<sub>4</sub>I, 2.0 g (20 mmol) CaCO<sub>3</sub>, 150 ml absol. *n*-Butanol. Um optimale Reinheit zu erhalten, wird nach dem Kristallisieren mit Methanol über eine DC-Platte (40 × 20 cm) mit Toluol chromatographiert: 460 mg (16%); Schmp. 87 °C (Lit. 88 °C)<sup>24</sup>.

[2,6-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy-λ<sup>5</sup>-phosphorin (**24**): 200 mg (0.76 mmol) **23** wurden mit 240 mg (0.76 mmol) Quecksilber(II)-acetat und 15 ml Methanol in 15 ml absol. Benzol umgesetzt: 60 mg (25%) **24**, Schmp. 85 °C (Lit. 86 °C)<sup>32</sup>.

Synthese von [4-<sup>13</sup>C]-2,4,6-Tri-*tert*-butyl-λ<sup>3</sup>-phosphorin und [4-<sup>13</sup>C]-2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy-λ<sup>5</sup>-phosphorin

[1-<sup>13</sup>C]-2,2-Dimethylpropanal (**26**): 6.7 g (66.3 mmol) Triethylamin und 2.8 g (67.4 mmol) Ethylenimin werden in 35 ml absol. Ether unter Stickstoff vorgelegt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz werden binnen 1/2 h 8.0 g (66.6 mmol) **25** zugetropft, wobei die Temperatur 0 °C nicht übersteigen darf. Anschließend wird 1 h bei Raumtemp. nachgerührt, und die ausgefallenen Salze werden in einer Umkehrfritte abfiltriert. Das Filtrat wird mit einem Eisbad abgekühlt, und 1.26 g (33.2 mmol) Natriumborhydrid in 15 ml absol. Ether werden so langsam zugetropft, daß die Temperatur nur wenig ansteigt, und noch 2 h gerührt. Hydrolysiert wird mit eisgekühlter, stickstoffgesättigter Ammoniumchloridlösung, dann sofort etwas Hydrochinon zugegeben. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Da der Aldehyd sehr autoxidationsempfindlich ist, wird die etherische Lösung ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Durch Ausfällen des 2,4-Dinitrophenylhydrazons konnten bei den Vorversuchen Ausbeuten zwischen 40 und 50% nachgewiesen werden, bei der Synthese der markierten Substanzen wurde auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet. Für die Synthese der nächsten Stufe wurde eine Ausb. von 50% zugrundegelegt.

[5-<sup>13</sup>C]-2,2,6,6-Tetramethyl-4-hepten-3-on (**27**): Zu einer Lösung von 7.0 g (62.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 70 ml absol. *tert*-Butylalkohol werden 3.3 g (33.0 mmol) *tert*-Butylmethylketon und die oben erhaltene Lösung von **26** (ca. 30 mmol) gegeben. Es wird 3 h bei 60 °C unter N<sub>2</sub> gerührt. Anschließend werden 50 ml Wasser und 100 ml Benzol zugegeben, die wäßrige Phase zweimal mit etwas Benzol extrahiert, die Benzolphasen mit Ammoniumchloridlösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat destilliert man das Benzol ab und kristallisiert den Rückstand im Kühlschrank. Eine Reinigung ist nicht erforderlich: Ausb. 4.0 g (72%, bez. auf *tert*-Butylmethylketon), Schmp. 41 °C (Lit. 43 °C)<sup>24</sup>.

Die Synthese der folgenden Stufen erfolgt analog der Darstellung der in C-2/6 <sup>13</sup>C-markierten Phosphorine.

[5-<sup>13</sup>C]-5-*tert*-Butyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,7-nonadion (**28**): Aus 4.0 g (23.8 mmol) **27** mit 2.4 g (24.0 mmol) *tert*-Butylmethylketon und 4.8 g (ca. 40 mmol) einer 30proz. Suspension von Natriumamid in Toluol: Ausb. 3.50 g (55%), Schmp. 53 °C (Lit. 53 °C)<sup>13a,24</sup>.

[4-<sup>13</sup>C]-2,4,6-Tri-*tert*-butylpyrylium-tetrafluoroborat (**29**): Aus 3.5 g (13.1 mmol) **28** in 10 ml Eisessig mit 4.18 g (12.7 mmol) Triphenylcarbenium-tetrafluoroborat: Ausb. 3.77 g (86%), Schmp. 215 °C (Lit. 216 °C)<sup>24</sup>.

[4-<sup>13</sup>C]-2,4,6-Tri-*tert*-butyl-λ<sup>3</sup>-phosphorin (**30**): Aus 3.77 g (11.2 mmol) **29**, 4.6 g (21.4 mmol) Phosphoniumiodid, 2.0 g (20 mmol) Calciumcarbonat, 150 ml absol. n-Butanol: Ausb. 730 mg (25%), Schmp. 88 °C (Lit. 88 °C)<sup>24</sup>.

[4-<sup>13</sup>C]-2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,1-dimethoxy-λ<sup>5</sup>-phosphorin (**31**): Aus 200 mg (0.76 mmol) **30**, 240 mg (0.76 mmol) Quecksilberacetat, 15 ml absol. Methanol, 15 ml absol. Benzol: Ausb. 93 mg (38%), Schmp. 86 °C (Lit. 86 °C)<sup>32</sup>.

#### Herstellung und Messung der Radikale

a) *Auf chemischem Wege*: Ein im oberen Drittel verjüngtes ESR-Rohr wird mit ca. 1 ml einer Lösung des Oxidationsmittels gefüllt. Bei Verwendung absol. Lösungsmittel wird mit einer Kapillare N<sub>2</sub> in das ESR-Rohr geleitet, das Lösungsmittel wird nach dem Ausheizen unmittelbar aus ei-

ner mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Säule zugegeben, anschließend wird das Oxidationsmittel zugefügt. Oberhalb der verjüngten Stelle befindet sich ein Schiffchen aus Aluminium, das ca. 2 mg des  $\lambda^5$ -Phosphorins enthält. Es wird durch Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Nach dem Abschmelzen wird das  $\lambda^5$ -Phosphorin in Lösung gebracht und das ESR-Spektrum aufgenommen.

b) *Auf elektrolytischem Wege:* Für die Mehrzahl dieser Messungen wurde eine Durchflußapparatur mit einer Flachzelle verwendet, die auch Messungen mit polaren Lösungsmitteln erlaubt. Die Apparatur wurde zunächst mit Lösungsmittel gefüllt, welches direkt aus einer mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Säule kam. Nach dem Entgasen durch 5 min. Einleiten von Argon wurden das Leitsalz  $((n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NClO}_4$ ,  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NBF}_4$  oder  $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{NPF}_6$ ) und das  $\lambda^5$ -Phosphorin zugegeben. Meist konnte wenige Sekunden nach Anlegen einer Spannung das ESR-Spektrum beobachtet werden. Das Einstellen eines Durchflusses war bei keiner Messung erforderlich, da alle Radikale eine relativ große Lebensdauer hatten. Für die Messungen mit dem extrem hygroskopischen  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NF}$  reichte diese Apparatur nicht aus, da sie sich nicht ausheizen läßt. Außerdem ist sie an ihrem oberen Ende offen; es wird zwar während der Messung Argon eingeleitet, aber ein Eindringen von Feuchtigkeit ist nicht völlig auszuschließen. Deshalb wurde eine Apparatur verwendet, bei der das untere Ende der Flachzelle mit dem oberen durch ein Glasrohr verbunden ist. Dadurch ist ein Zirkulieren der Lösung des  $\lambda^5$ -Phosphorins möglich. Durch einen Hahn kann die Zirkulation unterbrochen werden. Diese Apparatur wurde ein oder zwei Tage vor der Messung mit dem Lösungsmittel, dem Leitsalz und dem Phosphorin gefüllt, zur Trocknung wurde aktiviertes Molekularsieb zugegeben. Nach dem Entgasen mit Argon schließt man die Apparatur. Bei Erwärmen des Glasrohrs mit einem Fön läßt sich ein Zirkulieren der Lösung erreichen. Auch bei diesen Messungen wurden jedoch so langlebige Radikale erhalten, daß eine Zirkulation meist nicht notwendig war.

c) *Durch Belichten mit Di-tert-butylperoxid erzeugte Radikale:* Ein im oberen Drittel verjüngtes ESR-Rohr wurde je nach Löslichkeit des Phosphinsäureesters mit reinem Di-tert-butylperoxid oder mit einem Gemisch aus Di-tert-butylperoxid und Frigen 113 gefüllt. Der Phosphinsäureester wurde in ein Aluminiumschiffchen gegeben, das sich oberhalb der Verjüngung befand. Nach Entgasen, Abschmelzen und Lösen des Phosphinsäureesters wurde bei Raumtemp. belichtet.

<sup>1)</sup> W. Heide, Dissertation, Univ. Marburg 1979.

<sup>2)</sup> K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe und F. W. Steuber, *Angew. Chem.* **81**, 784 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 776 (1969).

<sup>3)</sup> K. Dimroth, N. Greif, H. Perst und F. W. Steuber, *Angew. Chem.* **79**, 58 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 85 (1967); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe und F. W. Steuber, *Angew. Chem.* **79**, 725 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 711 (1967); K. Dimroth, in *Chimie Organique de Phosphore*, VIIe, No. 182 S. 139, Edit. Centre National de Recherche Scientifique, Paris 1970; K. Dimroth und W. Heide, in *Radicaux Libres Organiques*, No. 278 S. 151, Edit. Centre National de Recherche Scientifique, Paris 1978.

<sup>4)</sup> K. Dimroth und W. Heide, *Chem. Ber.* **114**, 3019 (1981), nachstehend.

<sup>5)</sup> Siehe auch Lit.<sup>3,2)</sup>; K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, R. Volland und A. Schweig, *Angew. Chem.* **79**, 69 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 69 (1967).

<sup>6)</sup> H. G. Aurich und F. Bär, *Chem. Ber.* **101**, 1770 (1968).

<sup>7)</sup> W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth und H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4410 (1976).

<sup>8)</sup> K. Dimroth, St. Berger und H. Kaletsch, Phosphorus Sulfur, im Druck.

<sup>9)</sup> K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1970.

<sup>10)</sup> W. Städe, Dissertation, Univ. Marburg 1968.

<sup>11)</sup> H. H. Pohl und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **108**, 1384 (1975).

<sup>12)</sup> K. Dimroth und A. Nürrenbach, *Chem. Ber.* **93**, 1649 (1960).

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> W. Mach, Dissertation, Univ. Marburg 1968. — <sup>13b)</sup> H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, *Chem. Ber.* **110**, 395 (1977).

- 14) P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **80**, 7155 (1968).
- 15) A. Hettche, Dissertation, Univ. Marburg 1971.
- 16) R. Criegee, P. Dimroth, K. Noll, R. Simon und C. Weis, Chem. Ber. **90**, 1071 (1957).
- 17) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, Angew. Chem. **79**, 947 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 944 (1967).
- 18) Broschüre der Fa. E. Merck, Darmstadt, Trocknen im Labor.
- 19) 19a) A. Hettche und K. Dimroth, Tetrahedron Lett. **1972**, 829. – 19b) K. Dimroth und W. Städte, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968).
- 20) G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, Angew. Chem. **79**, 59 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 86 (1967).
- 21) Unveröffentlichte Versuche von A. Hettche, H. Kanter und W. Heide.
- 22) Zusammenfassung: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.) **38**, 1 (1973).
- 23) F. Gerson, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 24) K. Dimroth und W. Mach, Angew. Chem. **80**, 489 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 460 (1968).
- 25) H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1079 (1964).
- 26) H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4549 (1961).
- 27) H. McConnel und D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. **28**, 107 (1958).
- 28) M. Karplus und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **35**, 1312 (1961).
- 29) M. Broze und Z. Luz, J. Chem. Phys. **51**, 749 (1969).
- 30) K. Eiben und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **62**, 3093 (1975).
- 31) E. Krumbholz und F. W. Steuber, Angew. Chem. **87**, 588 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 588 (1975).
- 32) K. Dimroth, A. Berndt und R. Volland, Chem. Ber. **99**, 3040 (1966).

[27/81]