

Radikale durch Oxidation von λ^3 -Phosphorin-Derivaten

Karl Dimroth* und Wilfried Heide¹⁾

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

Eingegangen am 30. Januar 1981

Die ersten ESR-Spektren, die man bei der elektrolytischen Oxidation von 2,4,6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorinen **1a** – **c**, der Oxidation mit Dichlordicyaninon (DDQ) in Dichlormethan oder der mit Tetracyanethen (TCNE) in 1,2-Dimethoxyethan beobachtet, sind nicht, wie früher angenommen, die der λ^3 -Phosphorin-Kationradikale **2a** – **c**. Es sind die von Folgeradikalen vom λ^4 -Phosphorintyp **3**, die aus den sehr kurzlebigen Radikalen **2** durch Addition von Wasser aus dem Lösungsmittel entstehen. Methanolzusatz zum Dichlormethan bei der Oxidation von **1c** mit DDQ führt zum 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1-methoxy- λ^4 -phosphorin-Radikal **3'c**. Bei weiterer Oxidation der Radikale **3** entstehen unter erneuter Addition von Wasser und Deprotonierung die sehr beständigen Radikale **7a** – **c**. Ihre ESR-Spektren unterscheiden sich nur wenig von denen der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen „Neutralradikale“, die bei der elektrolytischen Oxidation aus 1,1-Dimethoxy- λ^5 -phosphorinen in Dichlormethan bei Anwesenheit von Lithiumbromid oder der Oxidation mit Bleitetraazetat entstehen und die den Methylestern von **7** entsprechen.

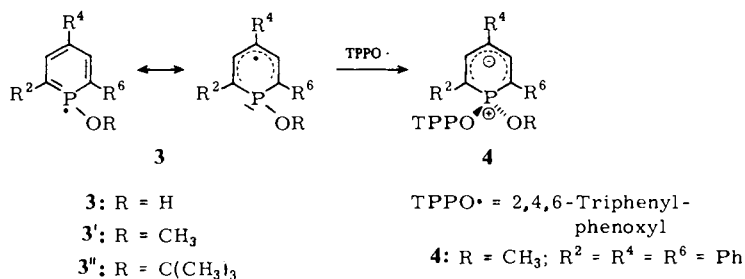
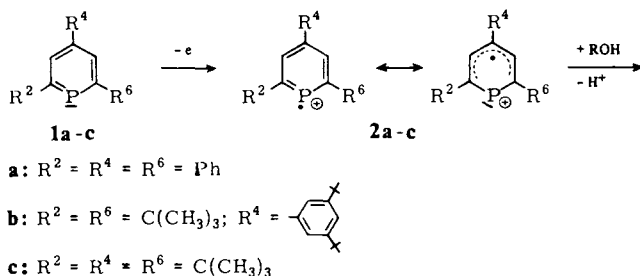
Radicals by Oxidation of λ^3 -Phosphorin Derivatives

The first ESR spectra, which are observed when 2,4,6-trisubstituted λ^3 -phosphorins **1a** – **c** are oxidized electrolytically or with dichlorodicyanoquinone (DDQ) in dichloromethane or tetracyanoethene (TCNE) in 1,2-dimethoxyethane, are not – as formerly supposed – those of λ^3 -phosphorin cation radicals **2a** – **c**. They are secondary radicals of the λ^4 -phosphorin-type **3** which are produced from the very short living radicals **2** by addition of water from the solvent. Oxidation of **1c** in dichloromethane/methanol with DDQ affords the 2,4,6-tri-*tert*-butyl-1-methoxy- λ^4 -phosphorin radical **3'c**. Further oxidation of the radicals **3** produces the very stable radicals **7a** – **c**, once again by addition of water and deprotonation. Their ESR spectra are very similar to those of the “neutral radicals”, described in the precedent paper, which are formed by the electrolytic oxidation of 1,1-dimethoxy- λ^5 -phosphorins in dichloromethane in the presence of lithium bromide or by oxidation with lead tetrabenzoate and which are the methyl esters of **7**.

Bei der vorsichtigen Oxidation von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1a**) und vieler anderer, in 2,4,6-Stellung substituierter λ^3 -Phosphorine erhält man sehr beständige Radikale mit meist ausgezeichnet aufgelösten ESR-Spektren. Durch Variation der Substituenten am Ring konnten wir die Kopplungskonstanten aller H-Atome sowohl an C-3 und -5 des zentralen Ringes als auch an den Substituenten eindeutig bestimmen²⁾. Die P-Kopplungskonstante beträgt je nach den Substituenten in 2,4,6-Stellung 2.32 bis 2.86 mT. Die gleichen Radikale entstehen mit einer Reihe verschiedener Oxidationsmittel.

Da wir bei der Oxidation mit ¹⁷O-markiertem 2,4,6-Triphenylphenoxy keine ¹⁷O-Kopplung finden konnten, nahmen wir an, daß in den Radikalen das Phosphoratom

nicht mit Sauerstoff verbunden ist und es sich um die primären Oxidationsprodukte der λ^3 -Phosphorine, die λ^3 -Phosphorin-Kationradikale **2** handeln würde.



Dies wird auch dadurch gestützt, daß bei der Oxidation von λ^3 -Phosphorinen wie **1a** durch 2,4,6-Triphenylphenoxy (TPPO \cdot) in Gegenwart von Methanol vermutlich über **2** und **3'a** durch Addition in sehr guter Ausbeute λ^5 -Phosphorine wie **4** entstehen^{3,4}.

Die ungewöhnliche Beständigkeit der Radikalkationen **2**, insbesondere aber die Interpretation ihrer ESR-Spektren, die nach *Gerson* und *Plattner*⁵ wegen des ungepaarten Elektrons am Phosphoratom eine viel größere P-Kopplungskonstante, eine starke Anisotropie und erheblich größere *g*-Faktoren als die von uns gefundenen Werte um $g = 2.0021$ aufweisen sollten, haben Zweifel an der Richtigkeit der von uns angenommenen Konstitution **2** aufkommen lassen. Wir haben daher neue Versuche aufgenommen, wobei wir uns, wie in der vorstehenden Arbeit⁶ begründet, auf die drei λ^3 -Phosphorine **1a-c** beschränkt haben, die an C-2, -4 und -6 des Ringes die gleichen Substituenten tragen, wie die zuvor⁶ untersuchten 1,1-disubstituierten λ^5 -Phosphorine.

Bei der Elektrolyse in sorgfältig getrocknetem Dichlormethan mit Tetrapropylammonium-perchlorat als Leitsalz oder bei der Oxidation mit DDQ in Dichlormethan oder mit TCNE in 1,2-Dimethoxyethan erhält man die ESR-Spektren von Radikalen, die durch Addition von 1 mol Wasser und Deprotonierung aus den ESR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Radikalkationen **2** entstanden sind und die Konstitution **3a-c** besitzen. Ihre ESR-Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Deutung ist durch folgende Beobachtungen begründet: 1) Die Intensität der ESR-Spektren ist unabhängig von der Konzentration des λ^3 -Phosphorins, jedoch stark abhängig vom Wassergehalt im Lösungsmittel vor der Oxidation. Selbst bei sorgfältig mit Al_2O_3 getrocknetem Dichlormethan ist die Konzentration von Wasser noch ca.

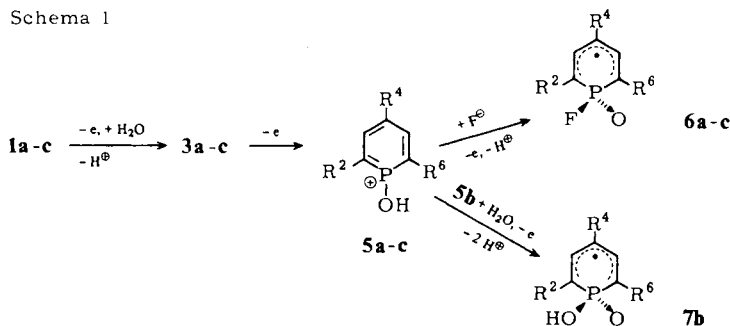
Tab. 1. ESR-Daten von **3a**, **3b**, **3c** und **3'c**

	a_p (mT)	$a_{3/5-H}$ (mT)	Linienbreite (mT)	g -Faktor
3a	2.20	nicht aufgelöst	0.02	2.0023
3b	1.95	0.25	0.010	2.0024
3c	2.20	0.30	0.15	2.0021
3'c	1.97	nicht aufgelöst	0.15	2.0022

100 mal größer als die ESR-spektroskopische Nachweisgrenze des Radikals, so daß die kurzlebigen, ESR-spektroskopisch nicht nachweisbaren Radikale **2** vom Wasser abgefangen wurden. Sättigt man das Dichlormethan *vor* der Oxidation mit Wasser, steigt die Intensität der ESR-Spektren etwa auf den 100fachen Wert. 2) Fügt man das Wasser jedoch erst wenige Sekunden *nach* der Oxidation des λ^3 -Phosphorins zu, erhöht sich die Intensität der Radikale **3** nicht. Die Primärradikale **2** müssen so unbeständig sein, daß sie sich sehr schnell in diamagnetische Folgeprodukte umwandeln. 3) Fängt man das Primärradikal **2c** mit Methanol ab, indem man zum Dichlormethan einen, bezogen auf das in ihm verbliebene Wasser, mindestens 10fachen Überschuß von Methanol vor der Oxidation von **1c** zufügt, erhält man ein neues ESR-Spektrum **3'c**, das anstelle der OH- eine OCH₃-Gruppe am Phosphor enthält.

Andere Nucleophile, wie Fluor-Ionen oder Diethylamin, reagieren zu langsam mit den Radikalen **2**, so daß es nicht gelingt, Radikale vom Typ **3** mit anderen Resten anstatt OH oder OCH₃ auf einem analogen Wege zu erzeugen. Da die Sättigungskonzentration von Lithiumfluorid in Dichlormethan sehr klein ist, Tetrabutylammoniumfluorid aber sehr hygroskopisch ist, so daß bei dessen Zusatz immer Wasser mit eingeschleppt wird, wurde die Elektrolyse von **1a-c** mit Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat oder -hexafluorophosphat als Leitsalz durchgeführt. Hierbei erhielten wir jedoch nicht die **3**-analogen 1-Fluor- λ^4 -phosphorin-Radikale, sondern nur die bereits beschriebenen⁶⁾ sehr beständigen Neutralradikale **6a-c** mit Sauerstoff und Fluor am Phosphor. Ihre Bildung erfolgt wahrscheinlich nach Schema 1.

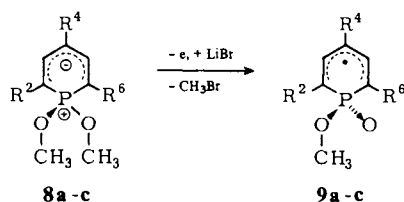
Schema 1



Die Radikale vom Typ **3** sind nicht sehr beständig. So verschwinden die aus **1a-c** mit DDQ in Dichlormethan erhaltenen ESR-Spektren von **3a-c** nach etwa 1 Tag. Ist noch überschüssiges DDQ vorhanden und das Dichlormethan nicht sehr sorgfältig ge-

trocknet, so findet man in der gleichen Probe nach dreitägigem Stehenlassen bei **3b** wieder ein ESR-Spektrum, das mit dem von **7b** übereinstimmt und sich auch nach Monaten nicht verändert. Wird jedoch extrem wasserfrei gearbeitet, entsteht das neue Radikal **7b** nicht. **7b** läßt sich merkwürdigerweise nicht durch Oxidation mit Bleitetra- benzoat aus **1b** erhalten, doch ist dessen Konstitution auf dem weiter unten beschriebenen Weg gesichert.

Die Deutung der Versuche ist analog wie die der Bildung von **6a** und **6c**: Das Radikal **3b** wird langsam zum 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-1-hydroxy- λ^4 -phosphorin-Kation (**5b**) oxidiert; dieses addiert Wasser und geht unter Deprotonierung und Oxidation in **7b** über. Nach dem gleichen Mechanismus dürften auch die beständigen Radikale **7a** und **7c** entstehen, die man als Endprodukte bei der Oxidation der λ^3 -Phosphorine **1a** und **1c** mit Bleitetra- benzoat erhält. Die ESR-Spektren von **7a–c** unterscheiden sich nur wenig von denen ihrer Methylester, den „Neutralradikalen“ **9a–c**, die zum Beispiel durch elektrolytische Oxidation der 1,1-Dimethoxy- λ^3 -phosphorine **8a–c** in Gegenwart von Lithiumbromid oder durch Oxidation mit Bleitetra- benzoat erhalten wurden^{6,7)} (Tab. 2).

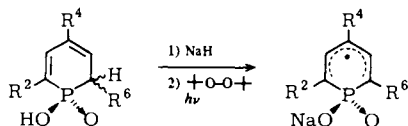


Tab. 2. ESR-Daten von **7a–c** und **9a–c**

	a_P (mT)	$a_{3/5-H}$ (mT)	Linienbreite (mT)	g -Faktor
7a	2.34	0.23 ^{*)}	0.01	2.0021
9a	2.31	nicht aufgelöst bzw. 0.240 ^{*)}	0.01	2.0021
7b	2.34	0.235	0.01	2.0022
9b	2.325	0.235	0.01	2.0022
7c	2.67	0.27	0.01	2.0021
9c	2.625	0.26	0.01	2.0023

^{*)} Aus 2,4,6-Tris(pentadeuteriophenyl)- λ^3 -phosphorin.

Einen unabhängigen Beweis für die Konstitution der Radikale **7b** und **c** konnten wir durch ihre Bildung bei der photochemischen Oxidation der Phosphinsäuren **10b** und **c**⁸⁾ mit Dibenzoylperoxid in Frigen nach dem Verfahren von *Krusic* und *Kochi*⁹⁾ erbringen. Die Oxidation gelingt allerdings nicht mit den freien Phosphinsäuren sondern nur mit ihren Salzen, die man durch Zugabe von Natriumhydrid zu der für die Oxidation vorbereiteten Probe im ESR-Rohr erzeugt. Bei der Bestrahlung erhält man hierbei dieselben ESR-Spektren, wie sie in Tab. 2 für die Radikale **7b** und **c** aufgeführt sind.

**10b** und **c**(Na-Salz) **7b** und **c**

λ^4 -Phosphorin-Radikale der vermutlichen Konstitution **3** wurden schon früher durch Addition von Radikalen an die λ^3 -Phosphorine **1a** und **c** gefunden¹⁰⁾. Überraschend sind die verschiedenen P-Kopplungskonstanten zwischen 1.684 bis 18.690 mT, je nachdem welches Radikal R' , wie z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}^\cdot$ oder $(n\text{-Bu})_3\text{Si}^\cdot$, sich an das Phosphoratom addiert. Wahrscheinlich werden durch die verschiedene Größe von R die räumliche Struktur und damit auch die P-Kopplungskonstanten der λ^4 -Phosphorin-Radikale **3** verändert.

Das in Lit.¹⁰⁾ beschriebene Radikal „**17**“ mit $a_p = 2.796$ mT, $a_H = 0.306$ mT und $g = 2.0025$, das aus **1c** mit Di-*tert*-butylperoxid bereits vor der Photolyse gefunden wurde und dessen Konstitution nach Lit.¹⁰⁾ „remains a mystery“, dürfte trotz der geringen Abweichungen in den Kopplungskonstanten nach den Ergebnissen dieser Arbeit das in Tab. 2 aufgeführte λ^5 -Phosphorin-Radikal **7c** sein. Daß dann bei der Bestrahlung das λ^4 -Phosphorin-Radikal „**16**“ = **3'** aus unverbrauchtem **1c** in wesentlich höherer Konzentration entsteht, steht in vollem Einklang mit den jetzigen Beobachtungen, da nur ein geringer Teil von **1c** entsprechend Schema 1 durch Oxidation und Addition der im Lösungsmittel vorhandenen Menge Wasser in **7c** übergeführt wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Meßinstrumente und Reinigung der Lösungsmittel wie in Lit.⁶⁾. Auch die chemischen und elektrolitischen Oxidationen wurden in derselben Weise ausgeführt, wie sie dort im experimentellen Teil beschrieben sind.

- 1) W. Heide, Dissertation, Univ. Marburg 1979.
- 2) 2a) K. Dimroth, N. Greif, H. Perst und F. W. Steuber, Angew. Chem. **79**, 58 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 85 (1967). – 2b) Übersicht: K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.) **38**, 1 (1973).
- 3) Siehe Lit.^{2b)}, S. 83.
- 4) Siehe Lit.^{2b)}, S. 83 und S. 98.
- 5) F. Gerson, G. Plattner, A. J. Ashe III und G. Märkl, Mol. Phys. **28**, 601 (1974), siehe besonders S. 613.
- 6) K. Dimroth und W. Heide, Chem. Ber. **114**, 3004 (1981), vorstehend.
- 7) K. Dimroth und W. Städe, Angew. Chem. **80**, 966 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 881 (1968).
- 8) H. Kanter, W. Mach und K. Dimroth, Chem. Ber. **110**, 395 (1977); **10b** analog dargestellt: Schmp. 259 °C, Methyl ester Schmp. 104 °C.
- 9) P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7155 (1968).
- 10) D. Griller, K. Dimroth, T. M. Fyles und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5526 (1975).

[28/81]