

Chem. Ber. 115, 1265 – 1277 (1982)

Radikationen, 48^{1,2)}

Radikalanionen als Zwischenstufen bei der reduktiven Entschwefelung tertiärer Phosphansulfide

Wolfgang Kaim, Peter Hänel, Ulrike Lechner-Knoblauch und Hans Bock*

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

Eingegangen am 27. Juli 1981

Dimethylthiophosphinyl-Gruppen, $-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, wirken gegenüber π -Systemen als Akzeptor-substituenten. Die Einelektroneneinlagerung verläuft nach cyclischen Voltammogrammen meist quasi-reversibel. Die hiernach erwarteten Radikalanionen lassen sich ESR-spektroskopisch nachweisen; weitere Reduktion führt zur Entschwefelung.

Radical Ions, 48^{1,2)}

Radical Anions as Intermediates in the Reductive Desulfurization of Tertiary Phosphane Sulfides

Dimethylthiophosphinyl groups, $-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$, act as acceptor substituents towards π -systems. According to cyclic voltammograms, the one-electron acquisition often proceeds quasi-reversibly. Expectedly, radical anions have been detected and identified by their ESR spectra. Further reduction leads to desulfurization.

Tertiäre Phosphansulfide R_3PS eignen sich als Vorstufen für Phosphane, da sich der Schwefel im Gegensatz zum Sauerstoff in Phosphanoxiden leicht entfernen läßt^{3,4)}. Als Reduktionsmittel können sowohl Hydride^{3–6)} als auch unedle Metalle^{4,7–10)} verwendet werden; präparativ bewährt hat sich insbesondere die Umsetzung mit Alkalimetallen M ^{4,9–11)}, bei der ein Zusatz des Elektronenüberträgers Naphthalin günstig ist⁴⁾ (1).



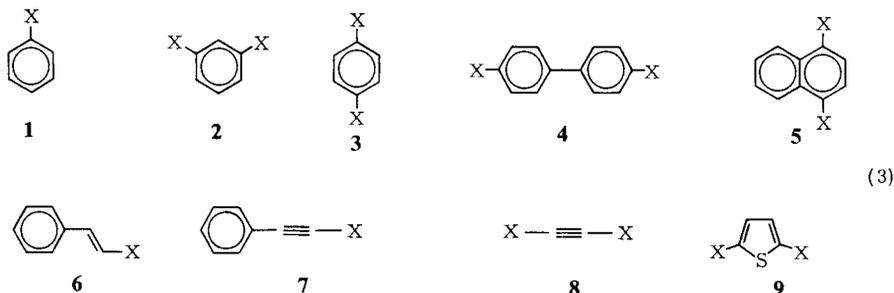
Als Zwischenstufen dieser Entschwefelungs-Reaktion werden „Anlagerungs-Verbindungen“ diskutiert³⁾, und vor kurzem ließ sich ein solches Phosphansulfid-Radikalanion erstmals ESR-spektroskopisch nachweisen¹²⁾.

Im folgenden wird über die Darstellung Dimethylthiophosphinyl-substituierter π -Systeme berichtet ((2) und (3)).

Ihre Reduktion läßt sich sowohl chemisch als auch elektrochemisch durchführen. Während die cyclische Voltmetrie (CV) Informationen zur Energie und zur Reversibilität der Elektroneneinlagerung liefert, geben die ESR-Spektren beständiger Radikalanionen Auskunft über die Spinverteilung. Durch beide Meßverfahren erschließt sich der Substituenteneffekt der $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe.



(M = Li, MgBr)

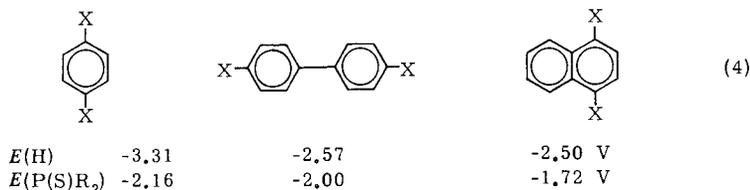


X = (H₃C)₂P(S) -

A. Untersuchungen mit cyclischer Voltammetrie (CV)

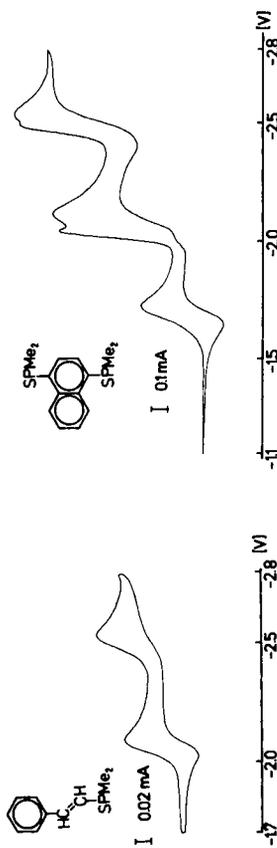
Die Phosphansulfide **1** bis **9** werden in dem durch das Lösungsmittel DMF vorgegebenen Meßbereich $E > -2.8$ V gegen die SCE-Elektrode reduziert. Bei den meisten Verbindungen läßt sich aus der Differenz der Peakmaxima ΔE_{p_1} (Tab. 1) auf ein quasi-reversibles Reduktionsverhalten bei der Einlagerung des ersten Elektrons schließen; lediglich die Acetylen-Derivate **7** und **8** weisen irreversible Reduktionsstufen auf. In den cyclischen Voltammogrammen (Abb. 1) treten bei negativeren Potentialen weitere, irreversible Elektroneneinlagerungen auf¹³; die Meßdaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Das Potential der ersten Elektroneneinlagerung ist erwartungsgemäß vom Substitutionsmuster abhängig. So erleichtert zunehmende Substituentenanzahl (vgl. (3): **1** → **2**, **3**), effektivere π -Konjugation¹⁴ (vgl. (3): **2** → **3**) oder zunehmende Größe des π -Systems (vgl. (3): **3** → **4**, **5**) die Elektronenaufnahme. Bei gleichartig substituierten Derivaten ergibt sich eine Korrelation mit dem Redoxpotential der jeweiligen Stammverbindung¹⁵ (**4**).



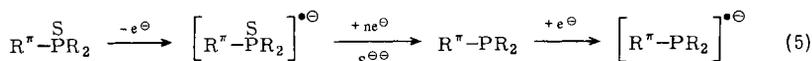
Die deutliche Erleichterung der Elektroneneinlagerung bei (H₃C)₂P(S)-Substitution weist auf den beträchtlichen Akzeptoreffekt dieser Gruppe hin¹⁶.

Die elektrochemischen Ergebnisse (Tab. 1) bestätigen den polarographisch für Triphenylphosphansulfid abgeleiteten Mechanismus der Entschwefelung¹⁷: Dem weitgehend reversiblen 1. Reduktionspotential folgen weitere, meist irreversible Reduktionsstufen (**5**).

Abb. 1. Beispiele für cyclische Voltammogramme von $(H_3C)_2P(S)$ -substituierten π -SystemenTab. 1. Elektrochemische Daten (CV) der $(H_3C)_2P(S)$ -substituierten π -Systeme 1 bis 9 (Referenzelektrode SCE)*)

	E_{Pc_1} (V)	E_{Pa_1} (V)	ΔE_{P_1} (mV)	E_{Pc_2} (V)	E_{Pa_2} (V)	ΔE_{P_2} (mV)	E_{Pc_3} (V)	E_{Pa_3} (V)	ΔE_{P_3} (mV)	Registrier- geschwin- digkeit [mV/s]
1	-2.65	-2.56	90							50
2	-2.27	-2.19	80	-2.64	-2.56	80	-2.655	-2.565	90	50
3	-2.16	-2.095	65	-2.545	—	—	-2.28 ^{a)}	—	—	20
4	-2.00	-1.94	60	-2.15	—	—	-2.10 ^{b)}	-2.03	70	20
5	-1.72	-1.65	70	-2.028	-1.95	78				5
6	-2.10	-2.025	75	-2.535	—	—				200
7	-2.10	—	—	-2.53	—	—				20
8	-2.15	—	—	-2.25	—	—				50
9	-2.10	-2.017	83	-2.48	—	—	-2.555	—	—	20

*) Es bedeuten: E_{Pc} = Potential der kathodischen Reduktion, E_{Pa} = Potential der anodischen Oxidation, ΔE_P = Differenz der Peakmaxima.a) Weitere Reduktionsstufen bei -2.51 V / $-$ (irr.) und -2.63 V / $-$ (irr.). — b) Weitere Reduktionsstufen bei -2.47 V / -2.40 V (70 mV) und -2.52 V / $-$ (irr.).



Es wird angenommen, daß hierbei die Spaltung in die präparativ isolierbaren Reaktionsprodukte erfolgt.

B. ESR-Spektren

Die elektrochemischen Messungen ergeben für die Verbindungen **1** bis **6** und **9** einen Peakabstand $\Delta E_{p_1} = 70-90$ mV (Tab. 1) entsprechend einer quasi-reversiblen 1. Reduktionsstufe. Dem entspricht der Befund, daß sich durch chemische Reduktion beständige Radikalanionen $1^{\bullet\ominus}$ bis $6^{\bullet\ominus}$ erzeugen und ESR-spektroskopisch charakterisieren lassen (Tab. 2). Beim Thiophen-Derivat **9** führte nur die elektrochemische Reduktion zu einem beständigen Radikalanion. Die chemisch erzeugten Radikalanionen besitzen unterschiedliche Stabilität, ihre Beständigkeit kann durch Komplexierung des Kations K^{\oplus} mit 18-Krone-6 erhöht werden^{18,19}. Auch bei den stabilen Radikalanionen scheidet sich jedoch bei längerem Stehenlassen gelbes Kaliumpolysulfid¹²) aus der Lösung ab. Bei der präparativen Durchführung der Reaktion mit Alkalimetallüberschuß^{4,10}) entstehen Alkalimetall-Sulfide. Bei den einzelnen Verbindungen werden folgende Resultate erhalten:

(Dimethylthiophosphinyl)benzol (1): Die chemische Reduktion des einfach-substituierten Benzols **1** erfolgt schonend mit Kalium/18-Krone-6 in THF bei 220 K; es entsteht eine gelbgrüne Lösung. Das ESR-Spektrum von $1^{\bullet\ominus}$ zeigt keine Hyperfeinaufspaltung durch die *P*-Methyl- sowie durch die *meta*-Ringwasserstoffe und kann mit den 3 angegebenen Kopplungskonstanten (Tab. 2) simuliert werden²).

1,3-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (2): Die Reduktion mit Kalium/18-Krone-6 in THF bei tiefen Temperaturen ergibt eine gelbe Lösung des Radikalanions $2^{\bullet\ominus}$; bei Raumtemperatur scheidet sich nach Verschwinden des ESR-Signals ein gelber Niederschlag ab. Das ESR-Spektrum (Abb. 2) zeigt 2 Triplets, ein Dublett, das Multiplett der *P*-Methylprotonen sowie bei hoher Randverstärkung mehrere ¹³C-Satellitenlinien. Bemerkenswert ist das Fehlen einer Dublettaufspaltung für die 2- bzw. 5-Stellung; ein Effekt, der auch beim entsprechenden Phosphanoxid registriert wurde¹¹). Hierbei beobachtet man die ESR-Signale des Biphenyl-Radikalanions²⁰) in geringer Konzentration, das vermutlich durch P - Aryl-Spaltung und Dimerisierung entsteht¹¹).

4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl (4): Das mit Kalium/18-Krone-6 in THF erzeugte orange-gelbe Radikalanion $4^{\bullet\ominus}$ zeigt ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum²). Die Analyse der Hyperfeinstruktur (Tab. 2) offenbart das Fehlen der Kopplung durch die 4 Protonen in 3,3'-Stellung; dies steht in Einklang mit Beobachtungen bei den Radikalanionen des entsprechenden Phosphans und Phosphanoxids¹¹). Längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur bewirkt auch hier die Abscheidung eines hellgelben Niederschlags.

1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)naphthalin (5): Das hochaufgelöste Spektrum (Abb. 3) des Naphthalin-Derivats $5^{\bullet\ominus}$, erzeugt durch Reduktion mit Kalium/18-Krone-6 in THF, zeigt neben dem dominierenden ³¹P-Triplett auch alle ¹H-Kopplungen

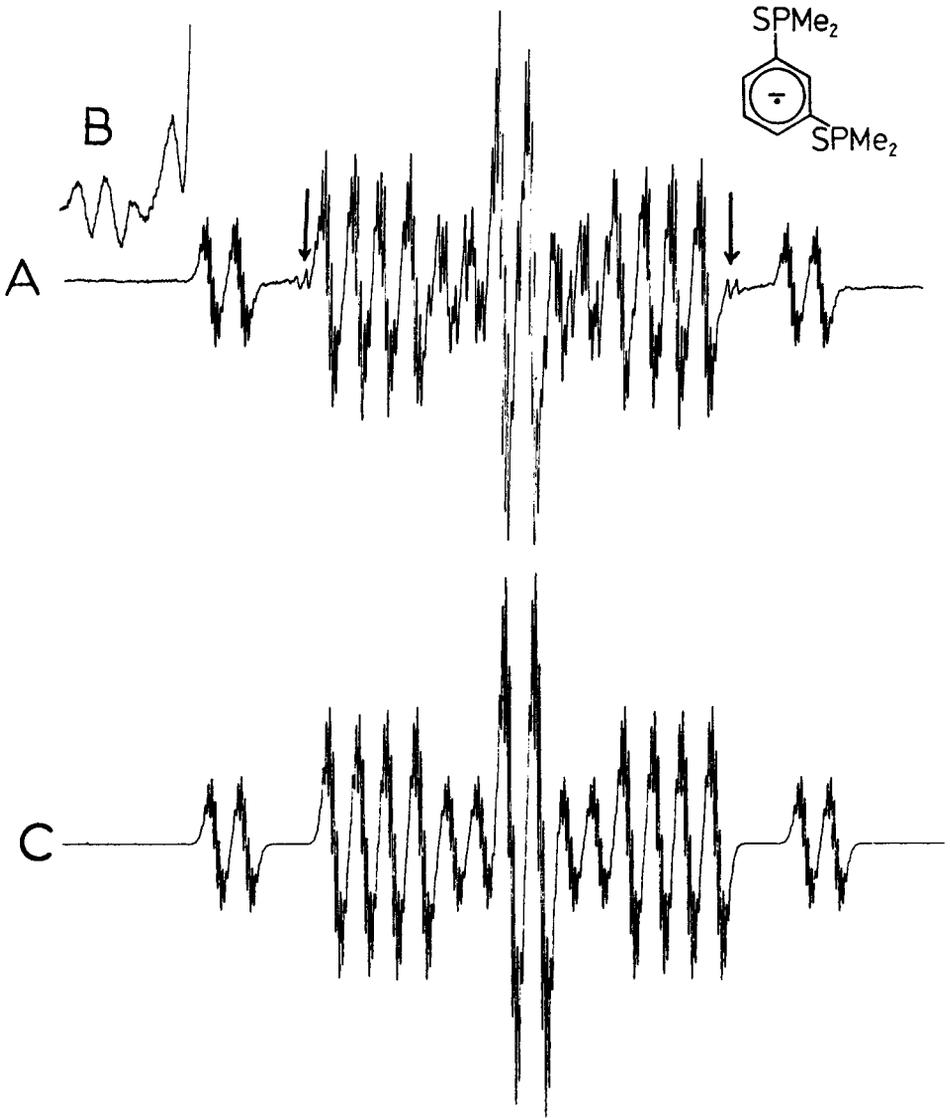


Abb. 2. (A) ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,3-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (2^{\ominus}), erzeugt durch Alkalimetall-Reduktion bei 300 K in THF/18-Krone-6 (\downarrow Linien des Biphenyl-Radikalanions, vgl. Text). (B) Verstärkter Randbereich mit ^{13}C -Satelliten. (C) Computersimulation mit einer Linienbreite von 0.012 mT

(Tab. 2). Bemerkenswert ist die kleine Kopplungskonstante in 5,8-Stellung, die auf eine sterische Wechselwirkung der *peri*-Wasserstoffe mit den $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})$ -Substituenten hinweist. Das bei Raumtemperatur relativ beständige Radikalanion zerfällt bei längerem Stehenlassen unter Abscheidung eines gelben Niederschlags.

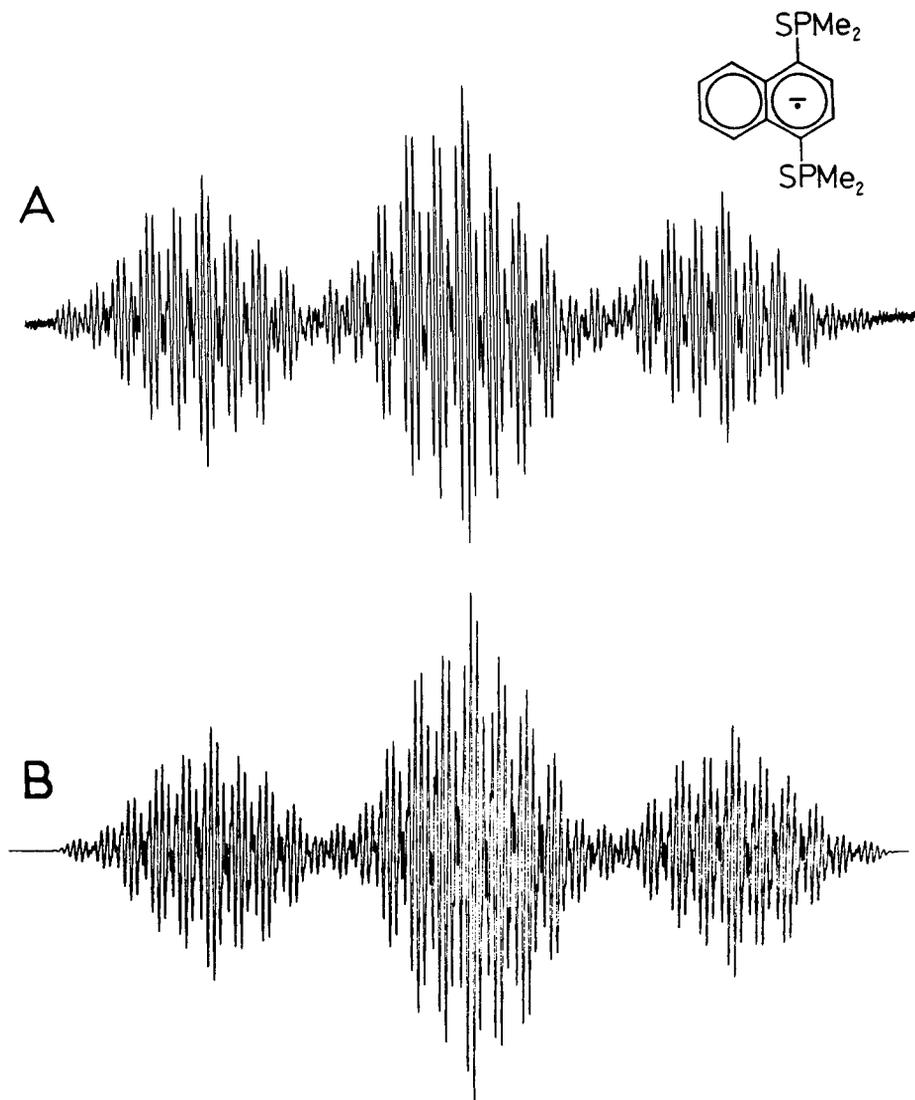


Abb. 3. (A) ESR-Spektrum des Radikalanions von 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)naphthalin ($5^{\cdot-}$), erzeugt durch Alkalimetall-Reduktion bei 300 K in THF/18-Krone-6. (B) Computersimulation mit einer Linienbreite von 0.0101 mT

(*E*)- β -(Dimethylthiophosphinyl)styrol (**6**): Die bei der Reduktion mit Kalium/18-Krone-6 in THF entstehende rote Lösung liefert ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum (Abb. 4, A).

Das Radikalanion $6^{\cdot-}$ läßt auf Grund der behinderten Rotation um die ($C_1 - C_\alpha$)-Bindung²¹) ein komplexes ESR-Spektrum mit 8 Dubletts (1 ^{31}P , 7 ^1H) sowie einem Sep-

tett durch die *P*-Methylprotonen erwarten. Die ^1H -Kopplungskonstanten konnten durch ein ENDOR-Spektrum bestimmt werden (Abb. 4, B): Im Hochfrequenzbereich sind deutlich 6 Protonenresonanzen zu erkennen, möglicherweise ist somit eine der ^1H -Kopplungskonstanten verschwindend klein oder mit einer anderen entartet. Die ^{31}P -Kopplungskonstante kann dann bei Berücksichtigung der ^1H -Parameter aus dem ESR-Spektrum entnommen werden; insbesondere die Temperaturabhängigkeit da_p/dT läßt sich so zuverlässig ermitteln.

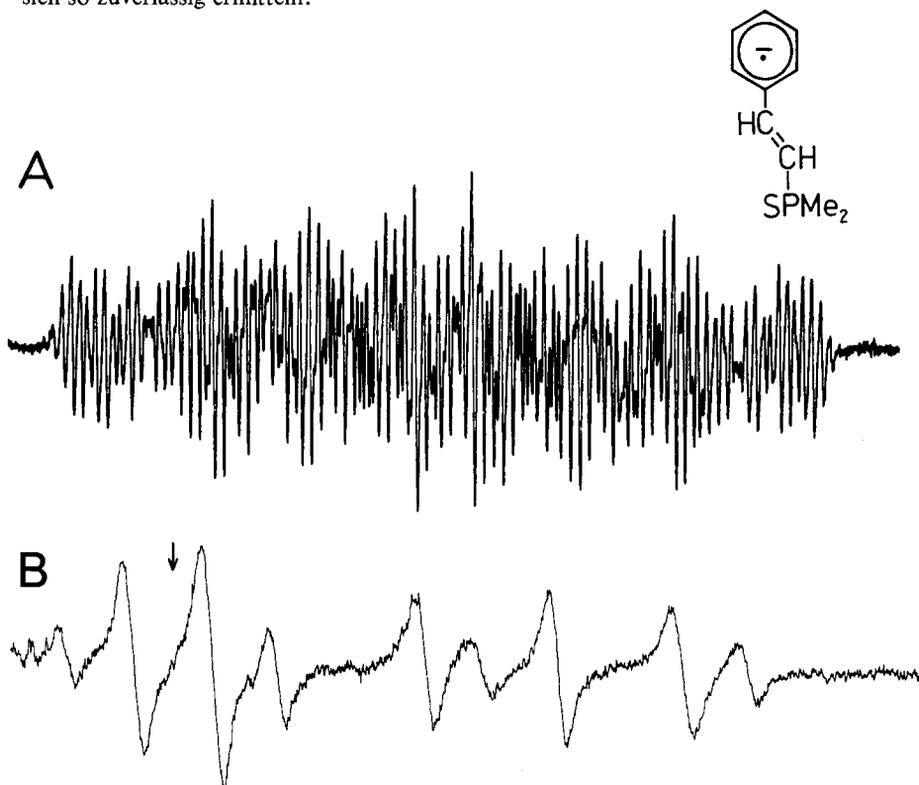


Abb. 4. (A) ESR-Spektrum des Radikalanions von β -(Dimethylthiophosphinyl)styrol (6^{\ominus}), erzeugt durch Alkalimetall-Reduktion bei 213 K in THF/18-Krone-6. (B) ENDOR-Spektrum des Radikalanions (6^{\ominus}) bei 200 K in THF/18-Krone-6; der Pfeil markiert die freie Wasserstoff-Frequenz (14.6 MHz)

(Dimethylthiophosphinyl)acetylen-Derivate **7** und **8**: In Einklang mit den elektrochemischen Ergebnissen konnte keine reversible Elektroneneinlagerung zu einem beständigen Radikalanion beobachtet werden.

2,5-Bis(dimethylthiophosphinyl)thiophen (**9**): Die Reduktion mit Kalium/18-Krone-6 in THF führte auch bei tiefen Temperaturen zu keinem ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikal. Durch kathodische Reduktion an einer Quecksilberoberfläche in DMF kann aber in einem Bereich zwischen -20 und -50°C ein Radikalanion erzeugt werden, welches ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum zeigt (Abb. 5).

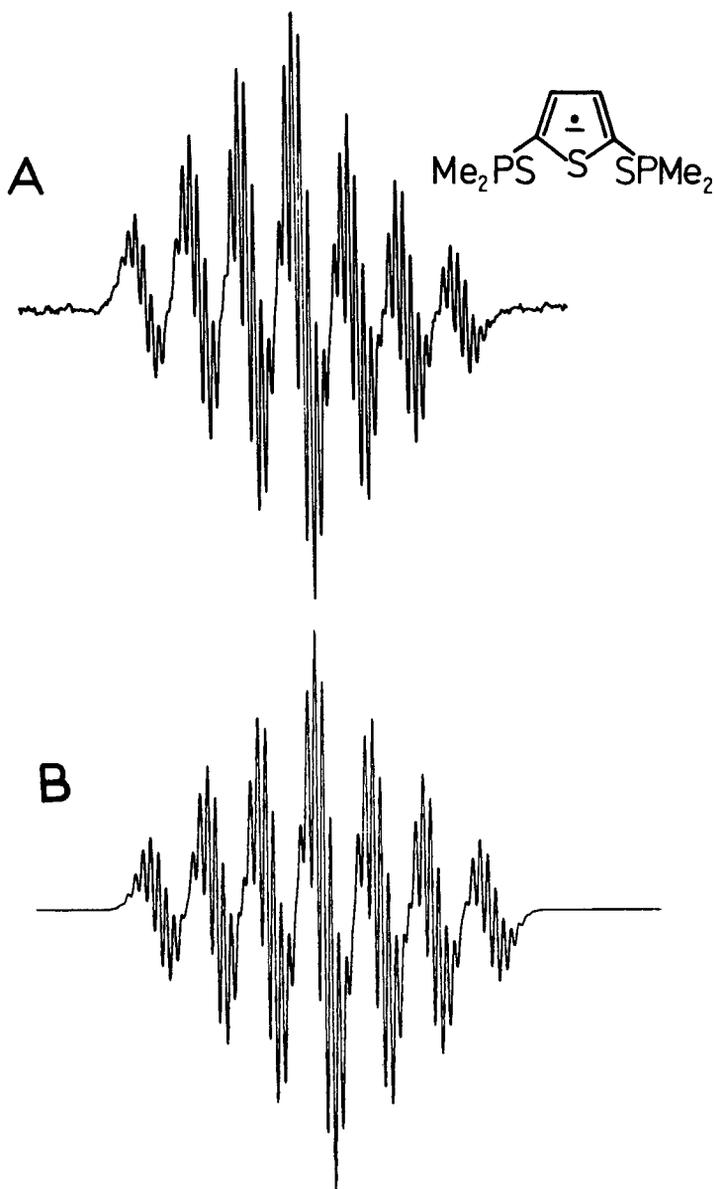


Abb. 5. (A) ESR-Spektrum des Radikalanions von 2,5-Bis(dimethylthiophosphinyl)thiophen (9^{\ominus}), erzeugt durch Elektrolyse an einer Hg-Kathode bei 243 K in DMF. (B) Computersimulation mit einer Linienbreite von 0.019 mT

Auffallend ist die relativ kleine Phosphor-Kopplungskonstante, die außerdem noch eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt.

Tab. 2 faßt die ESR-Daten der Radikalanionen 1^{\ominus} bis 6^{\ominus} und 9^{\ominus} zusammen. Die g -Faktoren der in Tab. 2 aufgeführten Radikalanionen betragen 2.0030 ± 0.0002 . Die

stark temperaturabhängigen ^{31}P -Kopplungskonstanten [s. (6)] sind zur besseren Vergleichbarkeit in Tab. 2 für eine Referenztemperatur von 220 K angegeben.

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten a_X (mT) der Radikalanionen 1^{\ominus} bis 6^{\ominus} und 9^{\ominus}

	$a_{31\text{P}}$ (220 K)	$a_{\text{H}^{\text{CH}_3}}$	$a_{\text{H}^{\text{CH}}}$	$da_{31\text{P}}/dT$ [$\mu\text{T}/\text{K}$]
1^{\ominus}	0.590	a)	0.34 (2) ≤ 0.1 (3) 0.87 (4)	-5.0
2^{\ominusb)	0.622	0.015	0.788 (4, 6) 0.133 (5) ≤ 0.005 (2)	-1.15
3^{\ominusc)	1.215	0.042	0.175	-2.0
4^{\ominus}	0.865	0.027	0.207 (2,2') ≤ 0.005 (3,3')	-0.50
5^{\ominus}	1.145	0.029	0.249 (5,8) 0.220 (2,3) 0.126 (6,7)	-0.85
6^{\ominus}	1.2 ^{d)}	0.045	0.111 (3) ^{e)} 0.267 (2) 0.323 (2') 0.406 (4) 0.536 (α) 0.600 (β)	-3.0
9^{\ominus}	0.475	0.028	0.205	-4.0

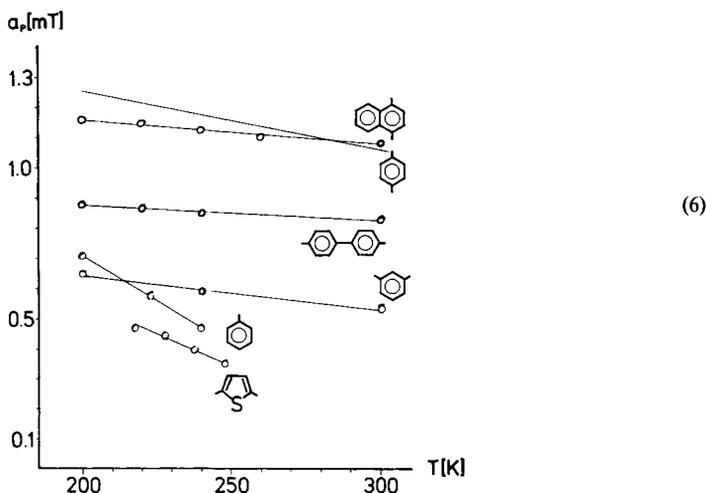
a) Nicht beobachtet. – b) ^{13}C -Kopplungen ergeben sich zu 0.30 und 1.16 mT. – c) Lit. ¹²⁾. – d) $a_{31\text{P}}$ wurde mit Hilfe der aus dem ENDOR-Spektrum gewonnenen ^1H -Parameter berechnet. – e) Vorläufige Zuordnung²⁾ nach HMO des Styrol- π -Systems²⁸⁾: $\text{CH}_2 > \text{CH} \approx \textit{para} > \textit{ortho} > \textit{meta}$.

C. Diskussion der ESR-Daten

Die ESR-Daten der $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})$ -substituierten π -Radikalanionen (Tab. 2) lassen sich unter folgenden Gesichtspunkten diskutieren:

^{31}P -Kopplungskonstanten: Das Isotop ^{31}P ($I = \frac{1}{2}$, 100% natürliche Häufigkeit) besitzt eine beträchtliche isotrope Hyperfeinkopplungskonstante ($A_{\text{iso}}(^{31}\text{P}) = 367.6$ mT²²⁾). Die relativ großen ^{31}P -Kopplungskonstanten sind für die ESR-Spektren der Radikalanionen 1^{\ominus} bis 6^{\ominus} und 9^{\ominus} charakteristisch, insbesondere auch wegen ihrer erheblichen Temperaturabhängigkeit (6), welche das Erscheinungsbild des ESR-Spektrums stark verändern kann und sich daher zur Zuordnung heranziehen läßt. Die ^{31}P -Kopplungen zeigen bei der Referenztemperatur von 220 K deutliche Unterschiede, lassen sich jedoch – anders als bei der Trimethylsilylgruppe^{14,23)} – nicht nach einer *McConnell*-Beziehung $a_p = Q_{\text{CP}} \cdot \rho_{\text{C}}^{\pi}$ mit den π -Spindichten ρ^{π} korrelieren²⁾. Eine Ursache könnte in der Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -Kopplungen begründet sein: trotz linearen Verlaufes und stets negativen Vorzeichens^{10–12,24)} sind die Steigungen (6) verschieden.

^1H -Kopplungskonstanten: Neben dem elektronischen Effekt eines Substituenten interessieren seine sterischen Eigenschaften. Die ^1H -Kopplungskonstanten des Naphthalin-Derivates 5^{\ominus} liefern Informationen zum Raumbedarf der $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe:



(6)

Verglichen mit anderen 1,4-disubstituierten Naphthalin-Radikalanionen zeigen die Protonen in den *peri*-Stellungen 5 und 8 eine stark verringerte Kopplungskonstante (Tab. 3).

Tab. 3. ESR-Kopplungskonstanten a_H (mT) 1,4-disubstituierter Naphthalin-Radikalanionen

X	$a_{H_{2,3}}$	$a_{H_{6,7}}$	$a_{H_{5,8}}$
 Ge(CH ₃) ₃ ²⁵⁾	0.213	0.154	0.372
Sn(CH ₃) ₃ ¹⁹⁾	0.212	0.160	0.370
SCH ₃ ²⁶⁾	0.211	0.150	0.319
Si(CH ₃) ₃ ¹⁴⁾	0.231	0.141	0.319
P(S)(CH ₃) ₂ (5 [⊖])	0.220	0.126	0.249

Der auffallend kleine Wert für die 5,8-Wasserstoff-Kopplungskonstante ist vermutlich auf die *peri*-Wechselwirkung mit den Phosphor-Substituenten zurückzuführen; die hieraus resultierende Auslenkung der Wasserstoff-Substituenten aus der π -Ebene verringert die Kopplungskonstante durch verringerte Spinpolarisation und einsetzende Hyperkonjugation. Beide Effekte bewirken gegensätzliche Vorzeichen der Kopplungskonstanten²⁷⁾. Bemerkenswerterweise ist dieser Effekt bei Substituenten (H₃C)₂P(S) – stärker ausgeprägt als bei (H₃C)₃Si-Gruppen (Tab. 3) und läßt auf eine erhebliche Sperrigkeit des Phosphansulfid-Substituenten schließen. Allerdings wird selbst beim Naphthalin-Derivat 5[⊖] kein Einfrieren der $\text{>C-P}<$ -Rotation in bezug auf die ESR-Zeitskala beobachtet. Eine behinderte Rotation läßt sich dagegen für die Styrol-Verbindung 6[⊖] feststellen. Ähnlich wie bei den Radikalanionen von Stilben oder Azobenzol²¹⁾ ist die Rotation um die (C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$)-„Einfachbindung“ innerhalb der ESR-Zeitskala eingefroren. Andererseits führt die π -Elektronendelokalisation im Radikalanion zur leichten *Z/E*-Isomerisierung durch Verringerung der (C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$)- π -Bindungsordnung, so daß vermutlich das sterisch weniger gehinderte *E(trans)*-Isomere beobachtet wird²¹⁾. Entsprechend führten die am Radikalanion 6[⊖] durchgeführten ENDOR-Messungen

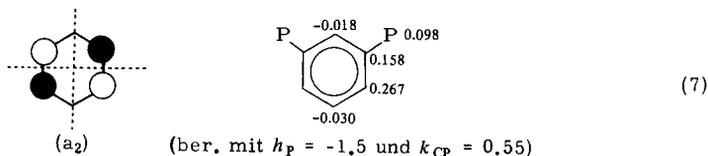
für mehrere verschiedene Resonanzlinien zu den gleichen Ergebnissen, d. h. es liegt nur ein einziges Isomeres vor.

Die Akzeptorwirkung von $(H_3C)_2P(S)$ -Substituenten: Der aus den Reduktionspotentialen ablesbare Akzeptoreffekt des $(H_3C)_2P(S)$ -Substituenten läßt sich auch ESR-spektroskopisch nachweisen; als repräsentatives Beispiel wird das *meta*-disubstituierte Benzol-Derivat 2^{\ominus} mit anderen, gleichartig substituierten Benzol-Radikalanionen verglichen (Tab. 4).

Tab. 4. ESR-Kopplungskonstanten a_H (mT) 1,3-disubstituierter Benzol-Radikalanionen

X	a_{H_2}	a_{H_4}	a_{H_5}
O ²⁹⁾	0.07	1.12	0.24
CN ³⁰⁾	≤0.008	0.829	0.144
 P(S)(CH ₃) ₂ (2 [⊖])	≤0.005	0.788	0.133
P(O)(CH ₃) ₂ ¹¹⁾	—	0.790	0.125
P(CH ₃) ₂ ¹¹⁾	≤0.020	0.704	0.108
Si(CH ₃) ₃ ¹⁴⁾	0.030	0.694	0.066

In einem HMO-Modell²⁸⁾ ist für *meta*-Bis(akzeptor)-substituierte Benzol-Radikalanionen die Entartung des untersten unbesetzten Benzol-Molekülorbitals aufgehoben und das ungepaarte Elektron wäre in das stärker abgesenkte antisymmetrische Molekülorbital a_2 einzulagern, welches eine Knotenfläche durch die 2,5-Positionen aufweist²⁸⁾ (7).



Die Zuordnung der Dublettkopplungen (Tab. 2) zu den beiden einzelnen Protonen in 2- und 5-Stellung erfolgt anhand der berechneten *McLachlan*-Spinpopulationen (7).

Aus der Substituentenreihenfolge (Tab. 4) ergibt sich die Einordnung der $(H_3C)_2P(S)$ -Gruppe unter die gebräuchlichen Akzeptorsubstituenten: danach sind $(H_3C)_2P(S)$ -wie $(H_3C)_2P(O)$ -Gruppen stärkere Akzeptoren als $(H_3C)_2P$ - oder $(H_3C)_3Si$ -Substituenten; der Akzeptoreffekt ist jedoch geringer als der einer Cyanid-Gruppe.

Die Untersuchungen wurden durch das *Land Hessen*, die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Danken möchten wir Herrn Dr. G. Heymer (Hoechst AG, Werk Knapsack) für die freundliche Überlassung von Dimethylthiophosphinylchlorid. Die Elementaranalysen wurden freundlicherweise von der *analytischen Abteilung der Farbwerke Hoechst AG* und im Labor von Prof. W. Ried, Frankfurt, durchgeführt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, CDCl₃-Lösungen mit TMS als internem Standard.

Cyclische Voltammetrie: Princeton Applied Research Model 173/175 mit Glassy Carbon Elektrode als Arbeits- und SCE (Hg/Hg₂Cl₂) als Referenzelektrode. Als Elektrolytlösung wird Di-

methylformamid mit 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat verwendet. DMF (Merck p. A.) wurde 2 d über Molekularsieb 4 Å getrocknet und anschließend i. Vak. destilliert.

ESR: Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz ca. 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation. Die Computersimulation der ESR-Spektren wurde mit Hilfe des Programms ESPLOT³¹⁾ durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf der Univac 1108-Anlage des Hochschulrechenzentrums Frankfurt, die graphischen Simulationen wurden auf einem Calcomp-Plotter 763 gezeichnet.

ENDOR: Bruker ER 220 DLR, Mikrowellenfrequenz 9.6817 GHz, Feldstärke 3457.2 G und 150 W Rf-Leistung. Das ENDOR-Spektrum wurde unter freundlicher Mithilfe von Dipl.-Chem. B. Roth aufgenommen.

Elektrolysezelle: Modifizierte Form der in Lit.¹⁰⁾ beschriebenen Apparatur; die Pt-Meßelektrode wird durch einen Tropfen Quecksilber bedeckt.

Alkalimetall-Reduktion: In einer Hochvakuum-Glasapparatur wird das Phosphorsulfid mit 18-Krone-6 in THF gelöst und bei tiefer Temperatur mit einem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht.

Die Verbindungen (*Dimethylthiophosphinyl*)benzol (**1**)³²⁾, *1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol* (**3**)¹⁰⁾, β -(*Dimethylthiophosphinyl*)styrol (**6**)³³⁾ und (*Dimethylthiophosphinyl*)phenylacetylen (**7**)³³⁾ wurden nach den angegebenen Vorschriften hergestellt, die Verbindungen **2**, **4** und **5** nach Lit.¹⁰⁾ aus der organischen Bis(Grignard)-Komponente und Dimethylthiophosphinylchlorid, (CH₃)₂P(S)Cl, in THF synthetisiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Entfernen des Lösungsmittels THF, Extraktion des Rückstandes mit Chloroform/Wasser, Einengen der organischen Phase und Umkristallisation aus Ethanol/Chloroform (5:1).

1,3-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (**2**): Ausb. 43%, Schmp. 139–140°C. – ¹H-NMR: δ = 2.00 (d, 12H), 8.1 (m, 4H); ²J_{PCH₃} = 13.5 Hz.

C₁₀H₁₆P₂S₂ (262.3) Ber. C 45.8 H 6.1 Gef. C 45.9 H 5.8

4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl (**4**): Ausb. 53%, Schmp. 288–290°C. – ¹H-NMR: δ = 2.10 (d, 12H), 8.00 (m, 8H); ²J_{PCH₃} = 14.0 Hz.

C₁₆H₂₀P₂S₂ (338.2) Ber. C 56.80 H 5.92 Gef. C 56.69 H 5.93

1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)naphthalin (**5**): Ausb. 51%, Schmp. 225–229°C. – ¹H-NMR: δ = 2.25 (d, 12H), 8.0 (m, 4H), 8.7 (m, 2H); ²J_{PCH₃} = 13.5 Hz.

C₁₄H₁₈P₂S₂ (312.4) Ber. C 53.85 H 5.77 Gef. C 53.79 H 5.92

Bis(dimethylthiophosphinyl)acetylen (**8**): Aus 87.5 g (0.802 mol) Ethylbromid und 19.5 g (0.802 mol) Magnesiumspänen in 80 ml trockenem THF entsteht unter N₂-Atmosphäre die Grignard-Verbindung. Bei 0°C werden weitere 350 ml absol. THF zugefügt und 1.5 h Acetylen eingeleitet; anschließend tropft man langsam 102.4 g (0.802 mol) Dimethylthiophosphinylchlorid, (CH₃)₂P(S)Cl, in 80 ml absol. THF zu und rührt über Nacht. Das THF wird abgezogen und der Rückstand mit Chloroform und Wasser gelöst. Nach Einengen der organischen Phase wird die Substanz in Toluol aufgenommen und in der Hitze durch Zugabe von wenig CH₂Cl₂ gelöst; beim Abkühlen kristallisieren derbe Nadeln. Ausb. 7.75 g (9.2%), Schmp. 188–192°C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 2.10 (d), ²J_{PCH₃} = 15 Hz.

C₆H₁₂P₂S₂ (210.2) Ber. C 34.29 H 5.71 Gef. C 34.40 H 5.97

2,5-Bis(dimethylthiophosphinyl)thiophen (**9**): Zu einer Lösung von 0.5 g (6.0 mmol) Thiophen in 30 ml absol. THF werden bei 0°C 12.0 mmol Butyllithium zutropft. Danach gibt man 1.54 g (12.0 mmol) Dimethylthiophosphinylchlorid, (CH₃)₂P(S)Cl, in 20 ml absol. THF zu und läßt

über Nacht rühren. Das THF wird abgezogen und der Rückstand mit Chloroform und Wasser gelöst. Nach Einengen der organischen Phase wird **9** aus Ethanol/Chloroform (5:1) umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (25%), Schmp. 269–272 °C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 2.11 (d, 12H), 7.7 (m, 2H); ²J_{PCH₃} = 13 Hz.

C₈H₁₄P₂S₃ (268.4) Ber. C 35.82 H 5.22 Gef. C 35.71 H 5.45

- 1) 47. Mittel.: *H. Bock, W. Schulz* und *U. Stein*, Chem. Ber. **114**, 2632 (1981).
- 2) Diplomarbeit *P. Hänel*, Univ. Frankfurt 1981.
- 3) *L. Horner, H. Hoffmann* und *P. Beck*, Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).
- 4) *L. Horner, P. Beck* und *H. Hoffmann*, Chem. Ber. **92**, 2088 (1959).
- 5) *F. Hein, K. Issleib* und *H. Rabold*, Z. Anorg. Allg. Chem. **287**, 208 (1956).
- 6) *K. Issleib* und *G. Grams*, Z. Anorg. Allg. Chem. **299**, 58 (1959).
- 7) *A. W. Hofmann*, Liebigs Ann. Chem. (Suppl.) **1**, 1 (1861).
- 8) *L. Maier*, Helv. Chim. Acta **47**, 2137 (1964).
- 9) *W. Kaim* und *H. Bock*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6504 (1978).
- 10) *W. Kaim* und *H. Bock*, Chem. Ber. **111**, 3843 (1978).
- 11) *W. Kaim* und *H. Bock*, Chem. Ber. **114**, 1576 (1981).
- 12) *W. Kaim*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 150 (1981).
- 13) Vgl. hierzu Dissertation *U. Lechner-Knoblauch*, Univ. Frankfurt, in Vorbereitung.
- 14) *F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt* und *H. Seidl*, Helv. Chim. Acta **51**, 707 (1968).
- 15) *F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi* und *C. Wydler*, Angew. Chem. **88**, 617 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 552 (1976).
- 16) Vgl. NMR-Untersuchungen an Ph₂P(S)-substituierten Verbindungen: *G. P. Schiemenz*, Angew. Chem. **80**, 559 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 544, 545 (1968).
- 17) *H. Matschiner, A. Tzschach* und *A. Steinert*, Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 237 (1970).
- 18) *H. Bock, W. Kaim, P. L. Timms* und *P. Hawker*, Chem. Ber. **113**, 3196 (1980).
- 19) *W. Kaim, H. Tesmann* und *H. Bock*, Chem. Ber. **113**, 3221 (1980).
- 20) *A. Carrington* und *J. DosSantos-Veiga*, Mol. Phys. **5**, 21 (1962).
- 21) *C. S. Johnson jr.* und *R. Chang*, J. Chem. Phys. **43**, 3183 (1965).
- 22) *B. A. Goodman* und *J. B. Raynor*, Adv. Inorg. Radiochem. **13**, 136 (1970).
- 23) *F. Gerson, J. Heinzer* und *H. Bock*, Mol. Phys. **18**, 461 (1970).
- 24) Positives Vorzeichen für da_p/dT wurde berichtet in *W. Kaim, H. Bock* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **111**, 3276 (1978).
- 25) *A. L. Allred* und *L. W. Bush*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3352 (1968).
- 26) *H. Bock* und *G. Brähler*, Angew. Chem. **89**, 893 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 855 (1977); Chem. Ber. **112**, 3081 (1979).
- 27) Vgl. Lehrbücher der ESR-Spektroskopie, z. B. *F. Gerson*, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 28) Vgl. *E. Heilbronner* und *H. Bock*, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 29) *T. J. Stone* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. **1964**, 4302.
- 30) *P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reimuth* und *G. K. Fraenkel*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 683 (1963).
- 31) *W. Kaim*, Dissertation, Univ. Frankfurt 1977.
- 32) *P. Haake, R. D. Cook* und *G. H. Hurst*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2650 (1967).
- 33) *A. M. Aguiar, J. R. S. Irelan* und *N. S. Bhacca*, J. Org. Chem. **34**, 3349 (1969).

[279/81]