

Chem. Ber. 119, 3749–3765 (1986)

Radikationen, 70<sup>1)</sup>

## Der Einfluß von Phosphor-Substituenten auf die cyclovoltammetrische Reduktion aromatischer $\pi$ -Systeme

Hans Bock\*, Ulrike Lechner-Knoblauch<sup>2)</sup> und Peter Hänel<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 25. Juni 1985

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale von 23 phosphororganischen Verbindungen  $R^\pi(PR_2)_n$ ,  $R^\pi(P^\oplus R_3)_n$  und  $R^\pi(PYR_2)_n$  mit  $\pi$ -Systemen  $R^\pi =$  Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Thiophen, Styrol, Phenylacetylen, Ferrocen und Phosphor-Substituenten  $R = CH_3, C_6H_5$  sowie  $Y = O, S, Se, NR$  und  $n = 1, 2$  werden unter aprotischen Meßbedingungen in DMF cyclovoltammetrisch bestimmt. Statistische Auswertung innerhalb eines  $\pi$ -Störungsmodells und Vergleich mit den CV-Daten weiterer 1,4-disubstituierter Benzol-Derivate ergibt als Reihenfolge zunehmender Akzeptorwirkung des Substituenten  $P(CH_3)_2 \ll Si(CH_3)_3 < P(C_6H_5)_2 < PO(CH_3)_2 < PS(CH_3)_2 \approx P(NR)(CH_3)_2 \approx PSe(CH_3)_2 \ll CN < P^\oplus(CH_3)_3 \ll BR_2 < P^\oplus(C_6H_5)_3 \ll NO_2$ .

### Radical Ions, 70<sup>1)</sup>

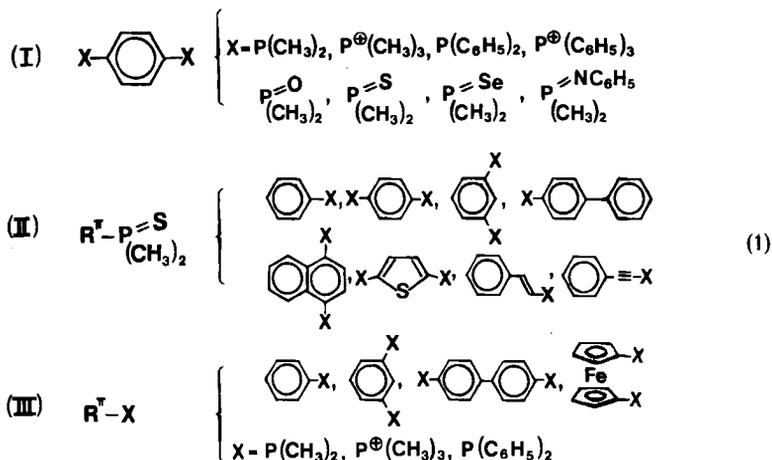
#### The Effect of Phosphorus Substituents on the Cyclovoltammetric Reduction of Aromatic $\pi$ -Systems

The half-wave reduction potentials of 23 phosphororganic compounds  $R^\pi(PR_2)_n$ ,  $R^\pi(P^\oplus R_3)_n$ , and  $R^\pi(PYR_2)_n$  with  $\pi$ -systems  $R^\pi =$  benzene, biphenyl, naphthalene, thiophene, styrene, phenylacetylene, ferrocene, and phosphorus substituents  $R = CH_3, C_6H_5$  as well as  $Y = O, S, Se, NR$  and  $n = 1, 2$  are determined by cyclic voltammetry in DMF under aprotic measurement conditions. Statistical analysis within a  $\pi$ -perturbation model and comparison with the CV data of other 1,4-disubstituted benzene derivatives establishes the following sequence of increasing acceptor effect of the substituents  $P(CH_3)_2 \ll Si(CH_3)_3 < P(C_6H_5)_2 < PO(CH_3)_2 < PS(CH_3)_2 \approx P(NR)(CH_3)_2 \approx PSe(CH_3)_2 \ll CN < P^\oplus(CH_3)_3 \ll BR_2 < P^\oplus(C_6H_5)_3 \ll NO_2$ .

Die Reduktion von Organophosphanen  $R_3P$ , Organophosphonium-Salzen  $R_4P^\oplus X^\ominus$  und Phosphanoxiden  $R_3PO$  mit Alkalimetallen in geeigneten Lösungsmitteln wie THF, Dioxan oder DMF ist mehrfach untersucht worden<sup>3–5)</sup>; die reduktive Entschwefelung von Phosphansulfiden  $R_3PS$  läßt sich präparativ nutzen<sup>6)</sup>. Demgegenüber finden sich vergleichende elektrochemische Untersuchungen organischer Phosphor-Verbindungen nur vereinzelt beschrieben<sup>5–15)</sup>.

Hier wird über cyclovoltammetrische Messungen unter stets gleichen Bedingungen – in DMF mit 0.1 M  $(C_4H_9)_4N^\oplus ClO^\ominus$  (TBAP) als Leitsalz, an einer Glas-

kohlenstoff-Elektrode gegen SCE, mit konstantem Spannungsvorschub  $v = 100$  mV/s und unter Argon (vgl. Exp. Teil) – an 23 Organophosphor-substituierten aromatischen  $\pi$ -Systemen berichtet. Die Verbindungen lassen sich gemäß (1) gliedern.



Die CV-Messungen unter Variation des Phosphor-Substituenten am gleichen  $\pi$ -System [(1):I] und des  $\pi$ -Systems bei gleichem Phosphor-Substituenten (II), ergänzt durch weitere Derivate (III), haben zum Ziel, die Akzeptorwirkung der Gruppen  $-\text{PR}_2$ ,  $-\text{P}^\oplus\text{R}_3$  und  $-\text{PYR}_2$  bei der Einelektronen-Einlagerung zum Radikalanion zu ermitteln und mit der anderer Substituenten wie  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>16)</sup>,  $-\text{BR}_2$ <sup>16)</sup>,  $-\text{CN}$  oder  $-\text{NO}_2$ <sup>1)</sup> zu vergleichen.

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale finden sich nach Verbindungsklassen geordnet in elektrochemischen Spannungsreihen (Abb. 1, 3 und 5) zusammengestellt. Die zusätzlich angegebenen CV-Reversibilitätskriterien ( $r =$  reversibel ( $\approx 60$  mV),  $q =$  quasi-reversibel (65–110 mV) und  $i =$  irreversibel ( $> 110$  mV)) kennzeichnen den Ablauf des Elektronentransfers.

### A. $\text{R}_2\text{P}$ - und $\text{R}_3\text{P}^\oplus$ -substituierte Benzol-Derivate

Die ersten und zweiten cyclovoltammetrischen Reduktionspotentiale methyl- und phenyl-phosphan- sowie -phosphonium-substituierter Benzol- und Biphenyl-Derivate sollen anhand einer elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 1) diskutiert werden.

Der Einelektronen-Transfer (Abb. 1:  $E_{1/2}^{\text{RedI}}$ ) wird durch Phosphor-Substituenten wie folgt beeinflusst:

1. Das Reduktionspotential von Benzol ( $E^{\text{Red}} \approx -3.4$  V<sup>17)</sup>) wird durch zweifache Substitution in 1,4-Stellung insgesamt um die in (2) angegebenen Beiträge abgesenkt.

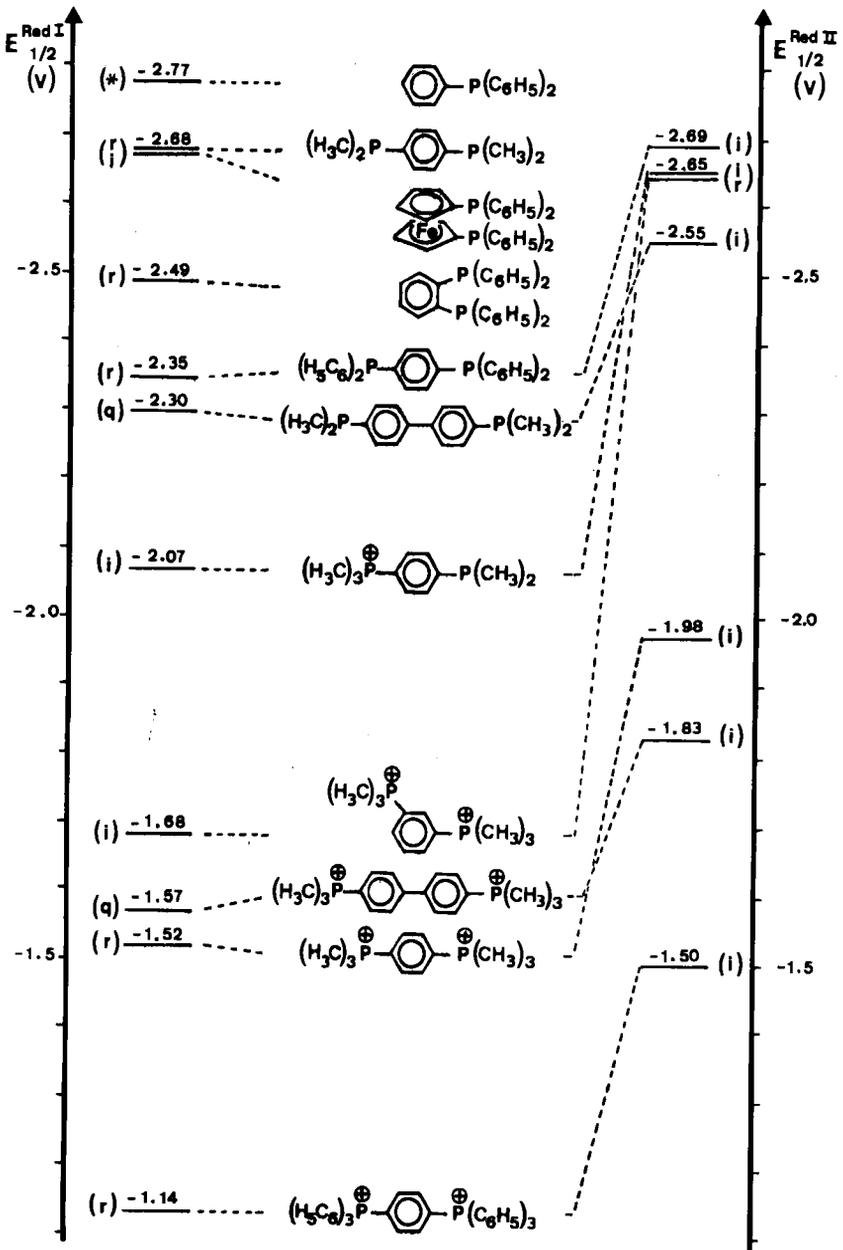


Abb. 1. Cyclovoltammetrische Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{\text{Red I}}$  und  $E_{1/2}^{\text{Red II}}$  (V) von Benzol- und Biphenyl-Derivaten mit Substituenten  $-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $-\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in DMF/0.1 M TBAP an einer Glaskohlenstoff-Elektrode gegen SCE (vgl. Exp. Teil)

X	$-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)_3$	$-\text{P}^\oplus(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
$\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} \text{ (V)}$	+0.72	+1.05	+1.88	+2.27

(2)

Insbesondere  $\text{R}_3\text{P}^\oplus$ -Gruppen wirken als starke Akzeptoren; die Differenzen  $\text{R}_2\text{P}/\text{R}_3\text{P}^\oplus$  betragen jeweils etwa +1.2 V. Demgegenüber führt der Austausch von  $\text{CH}_3$  gegen  $\text{C}_6\text{H}_5$  nur zu Potentialerniedrigungen von etwa +0.18 V pro Rest R.

2. Die  $\pi$ -Störung durch  $\text{R}_2\text{P}$ - und  $\text{R}_3\text{P}^\oplus$ -Substituenten ist angenähert additiv: So liegt das Potential von 1-(Dimethylphosphino)-4-(trimethylphosphonio)benzoldiodid (Abb. 1:  $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -2.07 \text{ V}$ ) etwa in der Mitte zwischen denen der jeweils gleichsubstituierten Derivate (Abb. 1:  $-2.68$  und  $-1.52 \text{ V}$ ). Auch der unter verschiedenen Meßbedingungen registrierte Literaturwert für Triphenylphosphan ( $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.77 \text{ V}^{15}$ ) befindet sich – wie für ein Diphenylphosphino-substituiertes Benzol ( $\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$  erwartet – etwa in der Mitte zwischen den Potentialen des unsubstituierten Grundkörpers und des 1,4-disubstituierten  $\pi$ -Systems (Abb. 1).

3. Nach einem HMO-Störungsmodell 1. Ordnung<sup>18,19</sup> (Abschnitt C) führt Disubstitution in 1,4-Stellung [Gleichung (8):  $\Sigma(c_{4,\mu}^{\text{HMO}})^2 = 2/3$ ] zum maximal erreichbaren Effekt für zwei Benzol-Substituenten. Für 1,2- und 1,3-Disubstitution mit  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ -Gruppen wird ( $\Sigma(c_{4,\mu}^{\text{HMO}})^2 = 1/2$ ) eine um 0.4 V geringere Absenkung auf ein Potential  $E_{1/2}^{\text{Red}} \approx -3 \text{ V}$  erwartet und gefunden: 1,3-Bis(dimethylphosphino)benzol läßt sich im DMF-Meßbereich bis  $-2.9 \text{ V}$  nicht reduzieren; für 1,2-Bis(dimethylphosphino)benzol wäre das für die Tetraphenyl-Verbindung gemessene Potential von  $-2.49 \text{ V}$  (Abb. 1) – gleichen Verdrillungswinkel vorausgesetzt – um  $4\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$ -Inkrement, d. h.  $4 \times 0.18 \text{ V}$ , auf über  $-3 \text{ V}$  zu korrigieren. Gleiches gilt qualitativ für die  $\text{R}_3\text{P}^\oplus$ -substituierten Benzole (Abb. 1): Das Potential des 1,3-Derivates (Abb. 1:  $-1.68 \text{ V}$ ) liegt um  $0.55 \text{ V}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) bzw.  $0.16 \text{ V}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) negativer als die Potentiale der 1,4-substituierten.

4. Mit steigender Größe des  $\pi$ -Systems wird die Substituentenstörung (2) geringer: 4,4'-Disubstitution von Biphenyl mit  $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -2.57 \text{ V}^2$  führt zu Potentialerniedrigungen von nur noch  $0.27 \text{ V}$  durch  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ - und von  $1.00 \text{ V}$  durch  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}^\oplus$ -Gruppen. Hierdurch bedingt lassen sich 4,4'-Bis(dimethylphosphino)biphenyl leichter und 4,4'-Bis(trimethylphosphonio)biphenyl schwerer reduzieren als die entsprechenden 1,4-Benzol-Derivate (Abb. 1: vgl. hierzu auch (12)).

Die Reduktion der hier untersuchten  $\text{R}_2\text{P}$ - und  $\text{R}_3\text{P}^\oplus$ -substituierten Benzole und Biphenyle verläuft mit Ausnahme der *m*-Derivate und des 1-(Dimethylphosphino)-4-(trimethylphosphonio)benzoldiodids in der 1. Stufe reversibel oder quasi-reversibel; die Einlagerung des 2. Elektrons dagegen in nahezu allen Fällen irreversibel (Abb. 1). Stellvertretend für dieses Reduktionsverhalten sei hier das Cyclovoltammogramm von 1,4-Bis(triphenylphosphonio)benzoldiiodid vorgestellt (Abb. 2).

Zum Reduktionsverhalten der einzelnen Verbindungen liefern die CV-Daten (Abb. 1 und Exp. Teil) folgende Auskünfte:

1. Die irreversible Elektroneneinlagerung in 1,3-Bis(trimethylphosphonio)benzol steht im Kontrast zur reversiblen Reduktion der analogen 1,4-Benzol- und

4,4'-Biphenyl-Derivate (Abb. 1), entspricht jedoch z. B. den Radikalanion-Stabilitäten in Chinon/Hydrochinon-Systemen: 1,3-Benzosemichinon ist im Gegensatz zu den stabilen 1,2- oder 1,4-Benzosemichinonen bekanntlich kurzlebig<sup>20</sup>. Analog läßt sich ein Radikalkation  $[\text{R}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PR}_3]^{\oplus}$  ESR-spektroskopisch zwar für das *p*-, nicht jedoch für das *m*-Isomere nachweisen<sup>6</sup>.

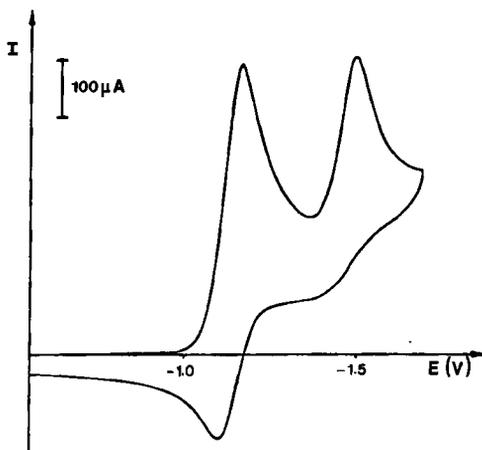


Abb. 2. Cyclovoltammogramm der Reduktion von 1,4-Bis(triphenylphosphonio)benzol-diiodid in DMF/TBAP (0.1 M) an einer GCE gegen SCE bei 300 K mit  $\nu = 100 \text{ mV/s}$  (vgl. Exp. Teil)

2. Bei 1-(Dimethylphosphino)-4-(trimethylphosphonio)benzol-iodid erfolgt die erste Elektroneneinlagerung ebenfalls irreversibel (Abb. 1); das hierbei gebildete Radikal  $[\text{R}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PR}_2]^{\bullet}$  kann jedoch durch sein ESR-Spektrum bei 213 K identifiziert werden<sup>6</sup>. Bei weiterer Reduktion tritt ein unerwarteterweise reversibler Peak bei  $-2.68 \text{ V}$  auf: Ein Potentialvergleich (Abb. 1) zeigt, daß dieser dem Halbstufenpotential von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol entsprechen könnte und in der ersten Reduktionsstufe daher vermutlich eine Methyl-Gruppe aus der  $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}$ -Gruppe abgespalten wird.

3. Für 1,4-Bis(trimethylphosphonio)benzol-diiodid (Abb. 1) wird bei Aufzeichnung der ersten Reduktionsstufe ein reversibler, von der Registriergeschwindigkeit unabhängiger Elektronenübergang beobachtet. Bei negativeren Potentialen lagert das zunächst gebildete Radikalkation  $[\text{R}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PR}_3]^{\oplus}$  weitere Elektronen ein. Da nach einiger Zeit wie beim Monoiodid  $[\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PR}_2]\text{I}^{\ominus}$  ein reversibler Peak bei etwa  $-2.7 \text{ V}$  auftritt, ist auch hier anzunehmen, daß durch Abspaltung von Methylgruppen 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol gebildet wird.

4. Bei 4,4'-Bis(trimethylphosphonio)biphenyl ist nach den CV-Daten die literaturbekannte<sup>15</sup> reduktive Eliminierung von  $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}$ -Substituenten in Zweielektronen-Schritten



zu vermuten: Es tritt – wie ebenfalls beim  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ -Derivat – ein reversibler Peak bei  $-2.55$  V auf, welcher der reversiblen Reduktion von Biphenyl entsprechen könnte (Abb. 1).

Hinzuweisen ist darauf, daß sich auch von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ -substituierten Benzolen, deren Halbstufen-Reduktionspotentiale außerhalb des DMF-Meßbereiches bis  $-2.9$  V liegen, mit Alkalimetallen insbesondere bei Zugabe von Kronenethern Radikalanionen erzeugen und ESR-spektroskopisch nachweisen lassen<sup>21,22</sup>.

Abschließend soll das Redoxverhalten von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, einer Verbindung mit  $\text{R}_2\text{P}$ -Gruppen an formal  $6\pi$ -Elektronen enthaltenden Fünfring-Liganden, die Effekte von  $\text{R}_2\text{P}$ -Substituenten sowohl bei Reduktion zum Radikalanion wie auch bei Oxidation zum Radikalkation verdeutlichen, vgl. (4).

	X	$E_{1/2}^{\text{RedI}}$	$E_{1/2}^{\text{OxI}}$ (V)
	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$-2.68$	$+0.68$
	H	$-2.93^{23}$	$+0.31^{24}$

(4)

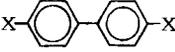
Wie ersichtlich, wird Elektroneneinlagerung erleichtert, Elektronenentnahme erschwert. In diesem Fall wirken  $\text{R}_2\text{P}$ -Substituenten daher sowohl bei Radikalanion- wie auch bei Radikalkation-Bildung offensichtlich als Akzeptoren. Dies stimmt mit dem Ergebnis PE-spektroskopischer Untersuchungen z. B. von (Dimethylphosphino)benzol überein<sup>25</sup>: Der Radikalkation-Grundzustand mit überwiegendem P-Elektronenpaar-Anteil ( $n_p - \pi_s$ ) wird zwar durch  $n_p/\pi$ -Wechselwirkung stabilisiert, die 3. Ionisierungsenergie in den angeregten  $\text{M}^{\oplus}(\pi_s + n_p)$ -Zustand gleicher Symmetrie jedoch relativ zu Benzol um etwa  $0.3$  eV<sup>25</sup> erhöht.

## B. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SP}$ -substituierte $\pi$ -Systeme

Aus Phosphansulfiden  $\text{R}_3\text{PS}$  kann der Schwefel im Gegensatz zu Sauerstoff aus Phosphanoxiden reaktiv entfernt werden<sup>6</sup>; als Zwischenstufen lassen sich ESR-spektroskopisch Phosphansulfid-Radikalanionen nachweisen<sup>6,26</sup>. Die cyclovoltammetrisch bestimmten Halbstufen-Reduktionspotentiale der in [(1): II] spezifizierten Verbindungen sollen wiederum anhand einer elektrochemischen Spannungsreihe diskutiert werden (Abb. 3).

Die Effekte von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SP}$ -Substituenten auf die cyclovoltammetrische Reduktion der hier untersuchten  $\pi$ -Systeme (Abb. 3) lassen sich wie folgt kennzeichnen:

1. Die Differenzen in den Reduktionspotentialen  $E_{1/2}^{\text{RedI}}$  (V) von Benzol ( $-3.4$  V<sup>17</sup>) und Biphenyl ( $-2.57$  V<sup>2</sup>) zu ihren 1,4- und 4,4'-disubstituierten Derivaten (Abb. 3) zeigen, daß die Akzeptorwirkung von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SP}$ -Gruppen zwischen der von  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}$ - und  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}^{\oplus}$ -Substituenten liegt (5).

$\Delta E_{1/2}^{\text{RedI}}$ (H/X) (V)	$-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{PS}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{P}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3$
	$+0.72$	$+1.27$	$+1.88$
	$+0.27$	$+0.60$	$+1.00$

(5)

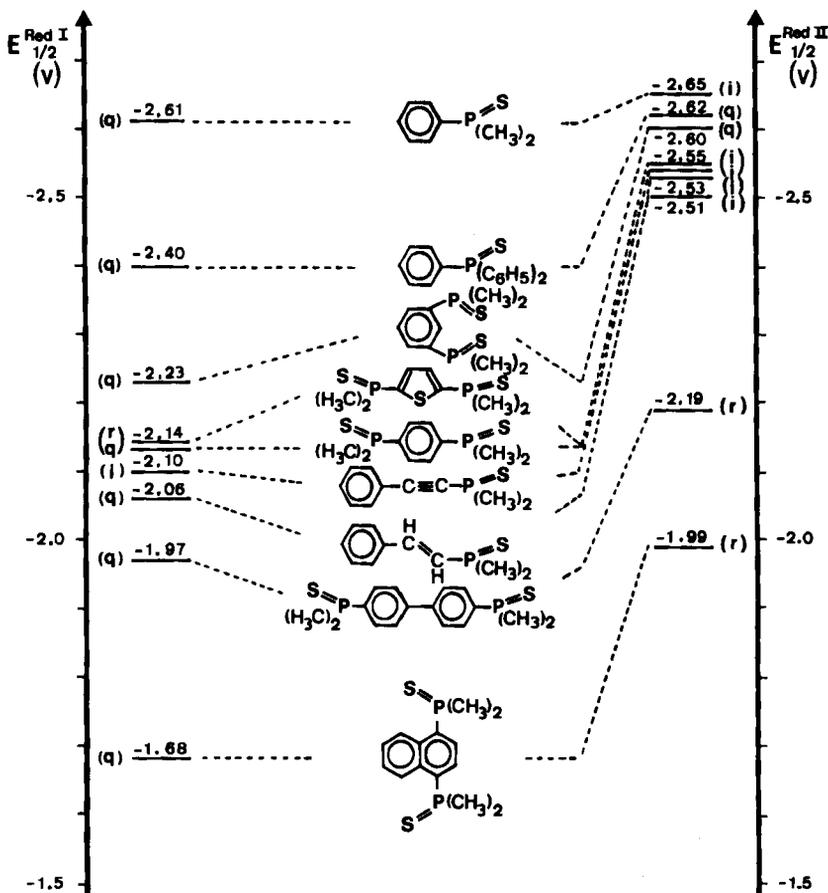


Abb. 3. Cyclovoltammetrische Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{\text{Red I}}$  und  $E_{1/2}^{\text{Red II}}$  (V)  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SP}$ -substituierter Derivate von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Thiophen, Styrol und Phenylacetylen in DMF/0.1 M TBAP an Glaskohlenstoff-Elektrode gegen SCE (vgl. Exp. Teil)

Für den Austausch von  $\text{H}_3\text{C}$  gegen  $\text{C}_6\text{H}_5$  ergibt der Vergleich des Mono-Derivates (Abb. 3:  $-2.61$  V) mit Triphenylphosphan-sulfid (Abb. 3:  $-2.40$  V) ein gegenüber (2) verringertes Inkrement von etwa  $+0.1$  V pro Rest R.

2. Die unterschiedlichen Potentialdifferenzen bei sukzessiver Substitution von Benzol in den 1,4-Positionen von etwa  $0.8$  und  $0.5$  V sprechen für eingeschränkte Additivität der Substituenten-Störungen.

3. Das 1,3-Benzol-Derivat weist – wie nach  $\pi$ -Störungsargumenten zu erwarten – wiederum ein negativeres Potential als das 1,4-Isomere auf.

4. Die Potentialerniedrigungen der restlichen  $\pi$ -Systeme durch  $\text{R}_2\text{SP}$ -Substituenten können mit einem Störungsmodell 1. Ordnung (8) anhand der HMO-Koeffizientenquadrate  $\Sigma(c_{j,\mu}^{\text{HMO}})^2$  erläutert werden: So ist die beträchtliche Absenkung des Reduktionspotentials von Styrol ( $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.9$  V<sup>27)</sup> bei Substitution in  $\beta$ -Position um  $0.84$  V in Einklang mit dem hohen Betrag des HMO-Koeffizien-

tenquadrates  $(c_{5,8}^{\text{HMO}})^2 = 0.354$  an diesem Zentrum. Für das Phenylacetylen-Derivat wird ein etwa vergleichbares Potential erwartet und gefunden (Abb. 3). Für Thiophen ergibt eine HMO-Rechnung mit den optimalen Parametern  $h_s = 1.1$  und  $k_{CS} = 0.75^{28)}$  als Koeffizientenquadrat-Summe 0.556, d. h. eine im Benzol-Bereich liegende Störung. Bei Naphthalin ( $E_{1/2}^{\text{Redl}} = -2.5 \text{ V}^1)$  sollte eine Störung in den 1,4-Positionen mit  $(c_{6,1}^{\text{HMO}})^2 = (c_{6,4}^{\text{HMO}})^2 = 0.181$  geringer ausfallen; gefunden werden 0.41 V pro  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SP}$ -Gruppe (Abb.3). Schlußlicht der hier untersuchten  $\pi$ -Systeme ist Biphenyl mit  $(c_{7,4}^{\text{HMO}})^2 = 0.158$  und der cyclovoltammetrisch bestimmten Potentialerniedrigung von nur 0.33 V pro  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SP}$ -Substituent (5).

Die erste Elektroneneinlagerung erfolgt mit Ausnahme des irreversibel reduzierbaren Phenylacetylen-Derivates reversibel oder quasi-reversibel; die zweite dagegen mit Ausnahme von 4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl (Abb. 4) in der Regel irreversibel (Abb. 3).

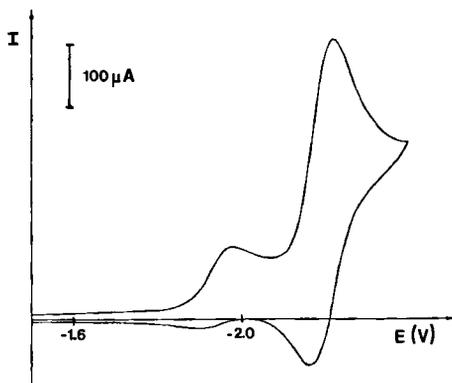
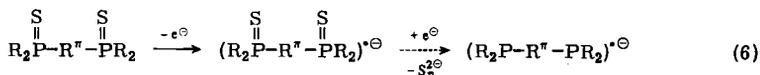
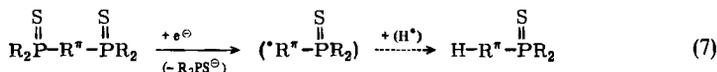


Abb. 4. Cyclovoltammogramm der Reduktion von 4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl in DMF/TBAP (0.1 M) an einer GCE gegen SCE bei 300 K mit  $v = 100 \text{ mV/s}$  (vgl. Exp. Teil)

Übereinstimmend mit den cyclovoltammetrischen Ergebnissen (Abb. 3) können von den  $\text{R}_2\text{SP}$ -substituierten  $\pi$ -Systemen mit reversibler oder quasi-reversibler erster Reduktionsstufe Radikalanionen mit K/18-Krone-6 oder elektrochemisch „intra muros“ bei tiefen Temperaturen erzeugt und ESR-spektroskopisch charakterisiert werden<sup>7)</sup>. Erwärmen auf Raumtemperatur führt in der Regel zu Zersetzung unter Abscheidung eines gelben Niederschlages, vermutlich aus Polysulfiden<sup>7)</sup>. Dies gilt auch für 4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl, für das ein zweiter reversibler Reduktionspeak bei  $-2.20 \text{ V}$  (Abb. 4) und damit an gleicher Stelle beobachtet wird wie für das entschwefelte Produkt 4,4'-Bis(dimethylphosphino)biphenyl (Abb. 1). Unter der Annahme, daß diese Übereinstimmung nicht zufällig ist, müßten nach einem ECE- oder ECT-Mechanismus<sup>29)</sup> in einem dann formal irreversiblen ersten Reduktionsschritt bei etwa  $-1.9 \text{ V}$  beide Thiophosphinyl-Schwefel aus dem Molekül entfernt worden sein:



1,3-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol weist ebenfalls eine zweite quasi-reversible Reduktionsstufe bei  $-2.6$  V auf, die dem ersten Reduktionspotential von (Dimethylthiophosphinyl)benzol entsprechen könnte (Abb. 3). Falls dem so ist, dann müßte als Konkurrenz zur reduktiven ECE-Entschwefelung (6) auch die Abspaltung einer Dimethylthiophosphinyl-Gruppe gemäß (7) erfolgen können.



Aus dem hinterbliebenen  $\pi$ -Radikal würde bei Wasserstoff-Übertragung, z. B. aus dem Lösungsmittel, das durch die CV-Daten suggerierte (Dimethylthiophosphinyl)benzol entstehen. Für den Vorschlag (7) würde auch sprechen, daß bei der irreversiblen zweiten Reduktionsstufe von 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol kein Peak beobachtet wird, der dem Halbstufen-Reduktionspotential von 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol bei  $-2.68$  V (Abb. 1) zuzuordnen wäre.

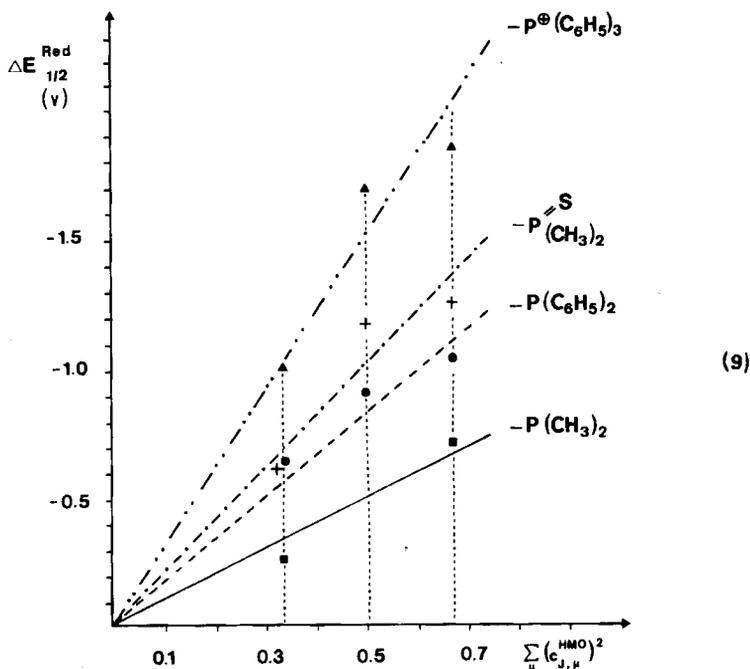
### C. Störung von $\pi$ -Systemen durch Phosphor-Substituenten

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale vergleichbarer  $\pi$ -Systeme lassen sich mit den HMO-Eigenwerten der untersten unbesetzten Molekülorbitale dann korrelieren, wenn vor allem folgende Annahmen erfüllt sind<sup>1,18,30</sup>: Aktivitäts- und Diffusions-Koeffizienten müssen vergleichbar, Solvations- und Entropie-Unterschiede vernachlässigbar, die Strukturveränderungen bei Elektroneneinlagerung in die Neutralverbindung zum Radikalanion gering oder innerhalb der betrachteten Verbindungsklasse gleichartig und die HMO-Näherung anwendbar sein. Unter diesen und gegebenenfalls weiteren Voraussetzungen gilt näherungsweise ein HMO-Störungsmodell 1. Ordnung<sup>1,18,30</sup>:

$$\Delta E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{H}, \text{X}) \propto \delta \epsilon_J^{\text{HMO}} = \sum_{\mu} (c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2 \delta \alpha_{\chi} \quad (8)$$

Je nach verglichenen Verbindungen wird entweder bei gleichartigen Substituenten der „Coulomb“-Term  $\delta \alpha_{\chi}$  oder bei gleichartigem Substitutionsmuster die Summe der Koeffizientenquadrate  $\Sigma (c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2$  zu einer Konstanten, und es lassen sich aus den Differenzen der Reduktionspotentiale [(8):  $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}}$ ] die relativen Substituenten-Effekte ( $\delta \alpha_{\chi}$ ) abschätzen. Von Vorteil ist in der Regel eine statistische Auswertung: Selbst bei starker Störung durch  $\text{NO}_2$ -Gruppen<sup>1</sup> resultieren zufriedenstellende Ausgleichsgeraden mit geringer Standardabweichung.

*Vergleich verschiedenartiger  $\pi$ -Systeme mit jeweils gleichen Phosphor-Substituenten:* Bei Korrelationen (8) des Typs  $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}}$  vs.  $(c_{J\mu}^{\text{HMO}})^2$  werden die Potentialdifferenzen  $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}}$  zwischen Grundverbindung und substituierten  $\pi$ -Systemen gegen die Summe der Koeffizientenquadrate des jeweils untersten unbesetzten Molekülorbitals aufgetragen. Die Steigung  $K$  der durch den Nullpunkt gezwungenen Geraden ist proportional der Substituentenstörung  $\delta \alpha_{\chi}$ . Für die einzelnen  $\text{R}_2\text{P}$ -,  $\text{R}_3\text{P}^\ominus$ - und  $\text{R}_2\text{SP}$ -substituierten Substanzklassen (Abschnitt A und B) resultiert — aufgetragen gegen jeweils identische HMO-Koeffizientenquadrate aus Tabellen<sup>31</sup> — eine aufgefächerte Kurvenschar, siehe (9).



Trotz der geringen Grundgesamtheiten sind die Regressionsgeraden mit noch zufriedenstellenden Standardabweichungen behaftet:

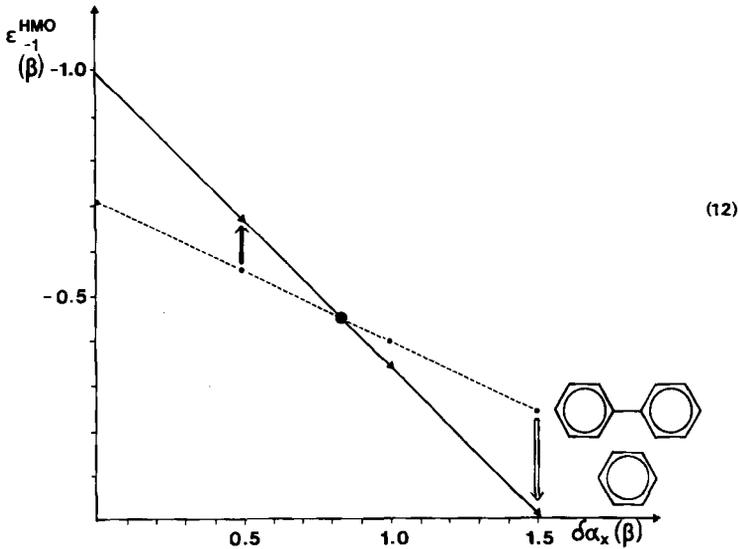
$$\begin{aligned}
 -P^{\oplus}(C_6H_5)_3: \Delta E_{1/2}^{Red} &= -3.041 \sum_{\mu} (c_{J,\mu}^{HMO})^2, SE = 0.186 \\
 -PS(CH_3)_2: \Delta E_{1/2}^{Red} &= -2.135 \sum_{\mu} (c_{J,\mu}^{HMO})^2, SE = 0.105 \\
 -P(C_6H_5)_2: \Delta E_{1/2}^{Red} &= -1.685 \sum_{\mu} (c_{J,\mu}^{HMO})^2, SE = 0.077 \\
 -P(CH_3)_2: \Delta E_{1/2}^{Red} &= -1.039 \sum_{\mu} (c_{J,\mu}^{HMO})^2, SE = 0.066
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

Die unterschiedlichen Steigungen (10) ergeben als Reihenfolge zunehmender  $\pi$ -Akzeptor-Störung  $\delta\alpha_X$  durch die Substituenten X:

$$-P(CH_3)_2 < -P(C_6H_5)_2 < -PS(CH_3)_2 \ll -P^{\oplus}(C_6H_5)_3
 \tag{11}$$

Zugleich lassen sich alle bei der Diskussion der einzelnen Substanzklassen (Abschnitte A und B) verwendeten Störungsargumente quantifizieren: Als Beispiel sei der Befund gewählt, daß 4,4'-Bis(dimethylphosphino)biphenyl leichter reduziert wird als das 1,4-Benzol-Derivat, während sich bei Quartärnisierung der Substituenten  $R_2P \rightarrow R_3P^{\oplus}$  die Verhältnisse umkehren. Berechnet man die untersten unbesetzten Eigenwerte  $\varepsilon_{-1}^{HMO}(\beta)$  beider  $\pi$ -Systeme als Funktion des Störparameters  $\delta\alpha_X(\beta)$ , so resultiert bei  $\delta\alpha_X = 0.82$  ein Kreuzungspunkt (vgl. (12): ●).

Den Steigungen der Regressionsgeraden (10) ist zu entnehmen, daß  $\delta\alpha_{PR_2} = 0.52$  oberhalb [(12): †] und  $\delta\alpha_{P^{\oplus}R_3} = 1.52$  unterhalb [(12): ‡]) des Kreuzungspunktes [(12): ●] liegen.



In Umkehrung der Argumentation lassen sich unbekannte Halbstufen-Reduktionspotentiale, z. B. das von Thiophen, abschätzen: Wie erwähnt, liefert eine parameter-optimierte HMO-Rechnung ( $h_s = 1.1$ ;  $k_s = 0.75^{28}$ ) als Koeffizientenquadrat-Summe für die 2,5-Position den Wert 0.556. Eingesetzt in die Geradengleichung für Thiophosphinyl-Derivate (10) wird  $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} = -1.19 \text{ V}$  berechnet, und nach Addition des cyclovoltammetrisch bestimmten Reduktionspotentials  $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.06 \text{ V}$  von 2,5-Bis(dimethylthiophosphinyl)thiophen für den Grundkörper Thiophen ein im Benzol-Bereich liegendes Halbstufenpotential  $E_{1/2}^{\text{Red}} \approx -3.25 \text{ V}$  abgeschätzt.

*Vergleich verschiedenartiger Phosphor-Substituenten am gleichen  $\pi$ -System:* Hierfür werden 1,4-disubstituierte Benzol-Derivate unter der Annahme ausgewählt, daß die für eine Anwendbarkeit des HMO-Störungsmodells (8) spezifizierten Voraussetzungen erfüllt sind und insbesondere in Lösung vergleichbare Substituenten-Konformationen relativ zur Benzol- $\pi$ -Ebene vorliegen. Zur Abrundung der Verbindungsreihe sind die Halbstufen-Reduktionspotentiale der in (13) zusammengestellten  $R_2YP$ -Derivate unter gleichen Meßbedingungen cyclovoltammetrisch bestimmt worden.

	= Y	= O	= $\text{NC}_6\text{H}_5$	= Se
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{P}(\text{Y})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{Y})(\text{CH}_3)_2$				
$E_{1/2}^{\text{Red}} \text{ (V)}$	-2.25 (q)	-2.13 (q)	-2.07 (i)	

Die Werte liegen im Bereich von 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol (Abb. 3:  $E_{1/2}^{\text{Red}} = -2.14 \text{ V}$ ) und zeigen nur geringe Unterschiede. Die Halbstufen-Reduktionspotentiale aller untersuchten Phosphor-substituierten 1,4-Benzol-Derivate  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  sind – ergänzt durch Literaturwerte für  $\text{X} = \text{SiR}_3^{16}$ ,  $\text{BR}_2^{16}$ ,  $\text{CN}^{20}$  und  $\text{NO}_2^{11}$  – zum Vergleich in einer elektrochemischen Spannungsreihe (Abb. 5) zusammengestellt.

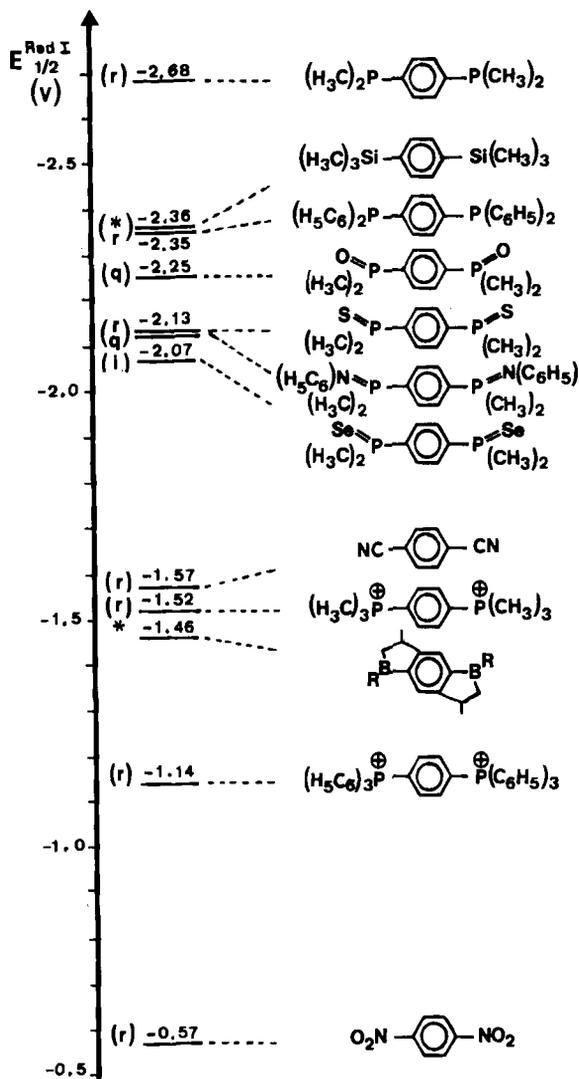
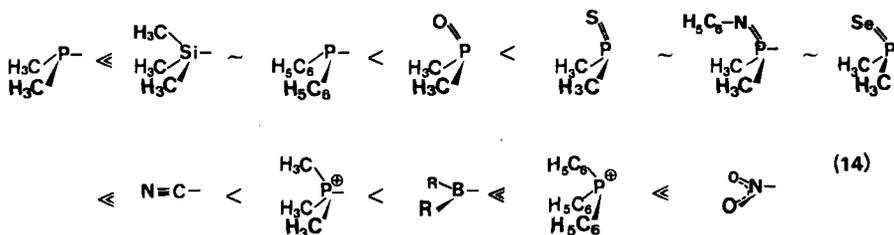


Abb. 5. Halbstufen-Reduktionspotentiale  $E_{1/2}^{\text{Red I}}$  (V) 1,4-disubstituierter Benzole in DMF/0.1 M TBAP an einer Glaskohlenstoff-Elektrode gegen SCE (vgl. Exp. Teil). Die Werte (\*) für die Si- und B-Derivate wurden polarographisch gegen Hg bestimmt.<sup>16)</sup>

Für den Vergleich im Rahmen des HMO-Störungsmodells (8) gilt bei der als konstant vorgegebenen Summe der Koeffizientenquadrate  $2(c_{4,1/4}^{\text{HMO}})^2 = 0.666$ , daß die Potentialdifferenzen  $\Delta E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{H},\text{X})$  die Störungen  $\delta\alpha_X$  durch die unterschiedlichen Substituenten X direkt widerspiegeln und daher ermöglichen sollten, auch solche in die Diskussion mit einzubeziehen, für die nur das Halbstufen-Reduktionspotential ihres 1,4-Benzol-Derivates bestimmt wurde.

Der Bereich der Substituentenstörung erstreckt sich von Benzol ( $E^{\text{Red}} = -3.4 \text{ V}^{17)}$  bis zu 1,4-Dinitrobenzol über nahezu 3 V (Abb. 5). Alle hier untersuchten Substituenten erniedrigen das Benzol-Reduktionspotential, bedingt vor allem durch die Vergrößerung des Moleküls, d. h. verbesserter Ladungsdelokalisierung im entstehenden Radikalanion<sup>32)</sup>. So stabilisieren zwei Dimethylphosphino-Gruppen eine negative Ladung um 0.33 V schlechter als zwei Substituenten  $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , welche in ihrer Akzeptorwirkung  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Resten vergleichbar sind<sup>33)</sup>. Werden zusätzlich Heteroatome  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5), \text{Se}$  relativ hoher effektiver Kernladung an der Dimethylphosphino-Gruppe angebracht, dann erniedrigt sich das Reduktionspotential gegenüber 1,4-Bis(dimethylphosphino)benzol um weitere 0.4–0.6 V. Im Reduktionsbereich  $E_{1/2}^{\text{Red}} > -1.6 \text{ V}$  der 1,4-Benzol-Derivate mit stärkeren Akzeptor-Gruppen finden sich als Phosphor-Verbindungen nur die  $\text{R}_3\text{P}^\oplus$ -substituierten (Abb. 5): Wie ersichtlich übertrifft die Akzeptorwirkung von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}^\oplus$ -Gruppen bereits die von  $\text{X} = \text{CN}$ , und Triphenylphosphonio-Reste senken das Reduktionspotential weiter bis unter das von Elektronenmangel-Substituenten wie  $\text{BR}_2$  ab.

Aus der elektrochemischen Spannungsreihe der 1,4-Benzol-Derivate (Abb. 5) läßt sich somit die Reihenfolge (14) steigender Akzeptor-Störung [(8):  $\delta\alpha_x$ ] der Substituenten X ablesen.



Eine Rationalisierung der Substituenten-Effekte (14) anhand von MO-Berechnungen, welche die Gruppen  $\text{X} = -\text{PR}_2, -\text{PYR}_2$  und  $-\text{P}^\oplus\text{R}_3$  explizit berücksichtigen, stößt auf folgende Schwierigkeiten: zur Beschreibung des Einelektronentransfers sind als Ausgangsverbindungen Neutral-Verbindungen  $\text{M}$  oder Dikationen  $\text{M}^{2\oplus}$ , als Endprodukte Radikalanionen  $\text{M}^{\ominus}$  oder Radikalkationen  $\text{M}^{\oplus}$  einschließlich der durch die unterschiedlichen Ladungen bedingten Strukturveränderungen zu berücksichtigen; die Konformationen in Lösung sind unbekannt. Qualitativ bewährt sich für Substituenten wie  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  oder  $-\text{P}^\oplus(\text{CH}_3)_3$  mit lokaler dreizähliger Achse ein Hyperkonjugationsmodell<sup>6,19)</sup>, das z. B. die gleichartigen Spinverteilungen<sup>6)</sup> im Radikalanion  $[\text{R}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiR}_3]^\ominus$  ( $a_{\text{H}}^{\text{Ring}} = 0.179 \text{ mT}^{31)}$  und im Radikalkation  $[\text{R}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PR}_3]^\oplus$  ( $a_{\text{H}}^{\text{Ring}} = 0.180 \text{ mT}^{6)}$  näherungsweise zu verstehen erlaubt. Für die Substituenten  $\text{PY}(\text{CH}_3)_2$  legen die geringen Unterschiede in den Halbstufen-Reduktionspotentialen (Abb. 5) sowie die Wirkungsradien von Methyl-Gruppen  $r^{\text{vdW}} \approx 200 \text{ pm}$  nahe, daß sich die  $\text{Y}=\text{P}$ -Bindungen bevorzugt in der Benzol-Molekülebene befinden, und daß sich abnehmende effektive Kernladung  $\text{O} \rightarrow \text{Se}$  und zunehmender Bindungsabstand  $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{P}=\text{Se}$  weitgehend kompensieren.

Die Untersuchungen wurden von der *A. Messer-Stiftung*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Land Hessen* gefördert.

## Experimenteller Teil

**Cyclische Voltammetrie:** Princeton Applied Research Model 173/175 mit Glaskohlenstoff-Elektrode als Arbeits- und SCE ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) als Referenzelektrode. Die Glaskohlenstoff-Arbeits Elektroden werden aus glasartigen Kohlezylindern von 0.6 cm Durchmesser (Sigri-Elektrographit GmbH., Meitingen) hergestellt: Mit einem elektrisch leitfähigen Silberkleber (Fa. Epoxy GmbH, Fürth/Odenwald) wird ein Cu-Draht aufgeklebt und der Kohlezylinder in ein Glasröhrchen mit NS 14.5-Schliff eingeklebt. Die Kohleoberfläche wird zunächst mit Hilfe einer Schleifscheibe plan geschliffen, dann mit feinem Schmirgelpapier und schließlich mit Diamantpaste 2.5  $\mu$  und 1  $\mu$  (Fa. Struers Scientific Instruments Kopenhagen) auf Hochglanz poliert. Als Elektrolytlösung wird Dimethylformamid mit 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat (TBAP) verwendet. DMF (Merck p. A.) wird 2 d über Molekularsieb 4 Å getrocknet und anschließend i. Vak. destilliert. Vor Beginn jeder Messung wird die Leit-salzlösung mindestens 15 min mit getrocknetem Ar zur Entfernung des Restsauerstoffs aus der Lösung durchspült.

**ESR:** Varian E 9 mit Tieftemperaturzubehör E 257, Meßfrequenz ca. 9.5 MHz, 330 mT Magnetfeldstärke und 100 kHz Feldmodulation. Die Computersimulation der ESR-Spektren wurde mit Hilfe des Programms ESPLOT<sup>34)</sup> durchgeführt.

**Elektrolysezelle:** Modifizierte Form der in Lit.<sup>3)</sup> beschriebenen Apparatur; die Pt-Meßelektrode wird durch einen Tropfen Quecksilber bedeckt.

**<sup>1</sup>H-NMR:** Varian T 60,  $\text{CDCl}_3$ -Lösungen mit TMS als interner Standard. **Elementaranalysen:** Mikroanalytisches Labor Prof. Ried, Universität Frankfurt, oder Analytische Abteilung der Hoechst AG.

**Phosphorverbindungen:** (Dimethylthiophosphinyl)benzol<sup>36)</sup>, 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol<sup>35)</sup>,  $\beta$ -(Dimethylthiophosphinyl)styrol<sup>37)</sup> und (Dimethylthiophosphinyl)phenylacetylen<sup>37)</sup> werden nach den angegebenen Vorschriften hergestellt, 1,3-Bis(dimethylthiophosphinyl)benzol, 4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl und 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)naphthalin nach Lit.<sup>35)</sup> aus der organischen Bis(Grignard)-Komponente und Dimethylthiophosphinylchlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ , in THF synthetisiert. Die Aufarbeitung erfolgt 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:** Ausb. 43%, Schmp. 139–140°C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.00$  (d, 12H), 8.1 (m, 4H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 13.5 Hz.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{P}_2\text{S}_2$  (262.3) Ber. C 45.8 H 6.1 Gef. C 45.9 H 5.8

**4,4'-Bis(dimethylthiophosphinyl)biphenyl:** Ausb. 53%, Schmp. 288–290°C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.10$  (d, 12H), 8.00 (m, 8H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 14.0 Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{P}_2\text{S}_2$  (338.2) Ber. C 56.80 H 5.92 Gef. C 56.69 H 5.93

**1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)naphthalin:** Ausb. 51%, Schmp. 225–229°C. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 2.25$  (d, 12H), 8.0 (m, 4H), 8.7 (m, 2H); <sup>2</sup>J<sub>PCH<sub>3</sub></sub> = 13.5 Hz.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{P}_2\text{S}_2$  (312.4) Ber. C 53.85 H 5.77 Gef. C 53.79 H 5.92

**Bis(dimethylthiophosphinyl)acetylen:** Aus 87.5 g (0.082 mmol) Ethylbromid und 19.5 g (0.802 mmol) Magnesiumspänen in 80 ml trockenem THF entsteht unter N<sub>2</sub> 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,  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ , in 80 ml absol. THF zu und rührt über Nacht. Das THF wird abgezogen und der Rückstand in Chloroform und Wasser gelöst. Nach Einengen der organischen Phase wird die Substanz in Toluol in der Hitze durch Zugabe von wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst; beim Abkühlen kristallisieren derbe Nadeln. Ausb. 7.75 g (9.2%), Schmp. 188–192°C (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.10$  (d);  $^2J_{\text{PCH}_3} = 15$  Hz.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{P}_2\text{S}_2$  (210.2) Ber. C 34.29 H 5.71 Gef. C 34.40 H 5.97

**2,5-Bis(dimethylthiophosphinyl)thiophen:** Zu einer Lösung von 0.50 g (6.0 mmol) Thiophen in 30 ml absol. THF werden bei 0°C 12.0 mmol Butyllithium getropft. Danach gibt man 1.54 g (12.0 mmol) Dimethylthiophosphinylchlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ , in 20 ml absol. THF zu und läßt über Nacht rühren. Das THF wird abgezogen und der Rückstand in Chloroform und Wasser gelöst. Nach Einengen der organischen Phase wird aus Ethanol/Chloroform (5:1) umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (25%), Schmp. 269–272°C (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.11$  (d, 12H), 7.7 (m, 2H);  $^2J_{\text{PCH}_3} = 13$  Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{P}_2\text{S}_3$  (268.4) Ber. C 35.82 H 5.22 Gef. C 35.71 H 5.45

Dimethylphosphane werden aus den entsprechenden Sulfiden durch reduktive Entschwefelung mit Natrium in Toluol gewonnen<sup>35</sup>. Die Synthese der Phosphanoxide, Phosphanselenide und des Phosphanimins erfolgt durch Umsetzung der Dimethylphosphane mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Se oder  $\text{PhN}_3$ <sup>26</sup>. Die Phosphonium-Salze entstehen bei Umsetzung der Dimethylphosphane mit stöchiometrischen Mengen Methyljodid in fast quantitativer Ausbeute.

[4-(Dimethylphosphino)phenyl]trimethylphosphonium-iodid = 1-(Dimethylphosphino)-4-(trimethylphosphonio)benzol-iodid:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO TMS):  $\delta = 1.37$  (d, 6H,  $J = 2.5$  Hz), 2.25 (d, 9H,  $J = 15$  Hz), 7.65–8.15 (m, 4H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{IP}_2$  (340.1) Ber. C 38.83 H 5.59 Gef. C 38.80 H 5.50

1,4-Phenylenbis(trimethylphosphonium-iodid) = 1,4-Bis(trimethylphosphonio)benzol-diiodid:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, TMS):  $\delta = 2.34$  (d, 18H,  $J = 15$  Hz), 8.35 (m, 4H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{P}_2$  (482.1) Ber. C 29.89 H 4.58 Gef. C 29.78 H 4.56

1,3-Phenylenbis(trimethylphosphonium-iodid) = 1,3-Bis(trimethylphosphonio)benzol-diiodid:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, TMS):  $\delta = 2.38$  (d, 18H,  $J = 15$  Hz), 7.9–8.5 (m, 4H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{I}_2\text{P}_2$  (482.1) Ber. C 29.89 H 4.58 Gef. C 30.07 H 4.54

4,4'-Biphenyldiylbis(trimethylphosphonium-iodid) = 4,4'-Bis(trimethylphosphonio)biphenyl-diiodid:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, TMS):  $\delta = 2.34$  (d, 18H,  $J = 15$  Hz), 8.0–8.25 (m, 8H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{I}_2\text{P}_2$  (558.2) Ber. C 38.72 H 4.66 Gef. C 37.83 H 4.41

1,2- und 1,4-Bis(diphenylphosphino)benzol (Ventron) wurden im Hochvakuum resublimiert und unter Ar aufbewahrt; 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (EGA-Chemie) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

**Alkalimetall-Reduktion:** In einer Hochvakuum-Glasapparatur werden die zu reduzierende Verbindung und 18-Krone-6 in THF gelöst und bei tiefer Temperatur mit einem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht.

**HMO-Berechnungen:** Durchgeführt mit dem PAROP-MO-Programm<sup>38)</sup> (Autor Dr. B. Roth) an der VAX 11/750 unserer Arbeitsgruppe.

## CAS-Registry-Nummern

(H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>P: 603-35-0 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 10498-57-4 / *o*-(H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 13991-08-7 / *p*-(H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 1179-06-2 / 4,4'-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 87319-71-9 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 103693-23-8 / *m*-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 103693-24-9 / 4,4'-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 103693-25-0 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 103693-26-1 / *p*-(H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>P<sup>⊕</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sup>⊕</sup>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>: 103693-27-2 / (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)P(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1707-00-2 / (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>P(S): 3878-45-3 / *m*-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(S)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 82340-10-1 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(S)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 69220-11-7 / (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)C≡CP(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 2633-26-3 / (H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)CH=CHP(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 7016-58-2 / 4,4'-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(S)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 82340-11-2 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>SiC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 18856-08-1 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 77876-82-5 / *p*-(H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)NP(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 77876-84-7 / *p*-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(Se)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(Se)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 77876-83-6 / *p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN: 623-26-7 / *p*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>: 100-25-4 / (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(S)C≡CP(S)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 82340-13-4 / (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>P(S)Cl: 993-12-4 / Acetylen: 74-86-2 / 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen: 12150-46-8 / 2,5-Bis(dimethylthiophosphinyl)thiophen: 82340-14-5 / 1,4-Bis(dimethylthiophosphinyl)naphthalin: 82340-12-3 / Hexahydro-3,7-dimethylbenzobisborol: 103693-28-3 / Thiophen: 110-02-1

- <sup>1)</sup> 69. Mitteilung: H. Bock und U. Lechner-Knoblauch, Z. Naturforsch., Teil B **40**, 1463 (1985).
- <sup>2)</sup> Teile der Dissertationen U. Lechner-Knoblauch, Univ. Frankfurt 1984, und P. Hänel, Univ. Frankfurt 1986.
- <sup>3)</sup> Vgl. W. Kaim, P. Hänel und H. Bock, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1382 (1982), und die dort gegebene Literaturübersicht.
- <sup>4)</sup> Vgl. auch K. Issleib, Z. Chem. **2**, 163 (1962).
- <sup>5)</sup> Vgl. z. B. L. Horner und J. Häufe, Electroanal. Interfac. Electrochem. **20**, 245 (1969); L. Horner und J. Röder, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2067; L. Horner und M. Jordan, Phosphorus Sulfur **8**, 209 (1980), oder E. A. H. Hall und L. Horner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84**, 1145 (1980), sowie jeweils zitierte Literatur.
- <sup>6)</sup> Vgl. W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel und H. Bock, J. Org. Chem. **48**, 4206 (1983), und dort zitierte Literatur.
- <sup>7)</sup> Vgl. W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblauch und H. Bock, Chem. Ber. **115**, 1265 (1982), und dort zitierte Literatur.
- <sup>8)</sup> S. Wawzonek und J. H. Wagenknecht, Angew. Chem. **76**, 927 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 760 (1964).
- <sup>9)</sup> R. E. Dessy, T. Chivers und W. Kitching, J. Am. Chem. Soc. **88**, 467 (1966).
- <sup>10)</sup> K. S. V. Santhanam und A. T. Bard, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1118 (1968).
- <sup>11)</sup> L. Horner, J. Ertel, H. D. Ruprecht und O. Belowsky, Chem. Ber. **103**, 1582 (1970).
- <sup>12)</sup> H. Matschiner, A. Tzschach und A. Steinert, Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 237 (1970).
- <sup>13)</sup> A. V. Ilyasov, Yu. M. Kargin, Ya. A. Levin, I. D. Morozova, B. V. Mel'nikov, A. A. Vafina, N. N. Sotnikova und V. S. Galeev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **4**, 770 (1971).
- <sup>14)</sup> C. K. White und R. D. Rieke, J. Org. Chem. **43**, 4638 (1978).
- <sup>15)</sup> V. L. Pardini, L. Roullier, J. H. Uthy und A. Weber, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1981**, 1520.
- <sup>16)</sup> Vgl. z. B. H. Bock und W. Fuss, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 525 (1971).
- <sup>17)</sup> J. Mortensen und W. Heinze, Angew. Chem. **96**, 64 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 84 (1984).
- <sup>18)</sup> E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 2. Aufl., S. 132 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- <sup>19)</sup> Vgl. hierzu H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978).
- <sup>20)</sup> T. J. Stone und W. A. Waters, J. Chem. Soc. **1964**, 4302.
- <sup>21)</sup> F. Gerson, H. Plattner und H. Bock, Helv. Chim. Acta **53**, 1629 (1970).
- <sup>22)</sup> W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. **114**, 1576 (1981).
- <sup>23)</sup> Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet und F. Laviro, J. Organomet. Chem. **186**, C 49 (1980).
- <sup>24)</sup> T. Kuwana, D. E. Bublitz und G. Hoh, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5811 (1960).
- <sup>25)</sup> Vgl. H. Bock, Pure Appl. Chem. **44**, 358 (1975), und dort zitierte Literatur.
- <sup>26)</sup> W. Kaim, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 150 (1981).
- <sup>27)</sup> B. L. Funt und D. G. Gray, J. Electrochem. Soc. **117**, 1020 (1970).
- <sup>28)</sup> H. Bock und B. Roth, Phosphorus Sulfur **14**, 211 (1983).

- <sup>29)</sup> Vgl. die Zusammenfassung von *J. Heinze*, *Angew. Chem.* **96**, 823 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 831 (1984), und dort zitierte Literatur.
- <sup>30)</sup> *A. Streitwieser*, *Molecular Orbital Theory for Chemists*, S. 173 ff., Wiley & Sons, New York 1961.
- <sup>31)</sup> *F. Gerson, J. Heinze, H. Bock, H. Alt und H. Seidel*, *Helv. Chim. Acta* **51**, 707 (1968).
- <sup>32)</sup> Vgl. z. B. *H. Bock und D. Jaculi*, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984), und dort zitierte Literatur.
- <sup>33)</sup> Vgl. z. B. *H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf*, *Recent Investigations of Short-lived Organosilicon Molecules and Molecular Ions*, Abstr. VII. Int. Symp. Kyoto, S. 45f., Horwell, Leed 1985.
- <sup>34)</sup> *W. Kaim*, Dissertation, Univ. Frankfurt 1977.
- <sup>35)</sup> *W. Kaim und H. Bock*, *Chem. Ber.* **111**, 3843 (1978).
- <sup>36)</sup> *P. Haake, R. D. Cook und G. H. Hurst*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2650 (1967).
- <sup>37)</sup> *A. M. Aguiar, J. R. S. Irelan und N. S. Bhacca*, *J. Org. Chem.* **34**, 3349 (1969).
- <sup>38)</sup> *H. Bock, B. Roth und R. Schumaker*, *Phosphorus Sulfur* **21**, 79 (1984).

[141/85]