

stande, unter Normaldruck Kohlenmonoxid zu addieren^[10].

Eingegangen am 25. Februar,
in veränderter Fassung am 8. April 1983 [Z 289]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 803-811

- [1] J. A. Connor, M. T. Zafarani-Moattar, J. Bickerton, N. I. El Saied, S. Suresh, R. Carson, G. Al Takhin, H. A. Skinner, *Organometallics* 1 (1982) 1166; J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 238.
- [3] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [4] K. A. Mahmoud, A. J. Rest, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 246 (1983) C 37.
- [7] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3722.
- [10] D. S. Ginley, C. R. Bock, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* 23 (1977) 85.

Azatriphosphetidine als Cyclotrimere eines Iminophosphans – Synthese und Kristallstruktur**

Von Edgar Niecke*, Reinhold Rüger, Bernt Krebs und Mechthild Dartmann

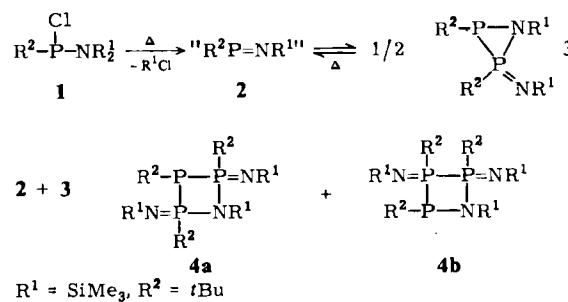
Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die beim Übergang vom Methylenphosphoran A zum Iminophosphoran B aufgrund des Grenzorbitalmodells postulierte Orbitalkreuzung [A: HOMO = $\pi_{(P-C)}$ /LUMO = $\pi_{(P-C)}$, B: HOMO = $\sigma_{(P)}$ /LUMO = $\pi_{(P-N)}$]^[1a] haben wir mit der reversiblen Bildung eines Iminophosphans aus seinem durch [2 + 1]-Cycloaddition entstandenen Dimer eine experimentelle Stütze gefunden^[1b].



Die „carbenähnlichen“^[2] Iminophosphane sollten sich durch Insertionsreaktionen als Synthesebausteine für Phosphorheterocyclen benutzen lassen.

Wie wir nun fanden, reagiert das durch Chlor(trimethyl)silan-Eliminierung aus 1 leicht erhältliche Azadi-phosphiran 3^[3a] bei 140 °C unter Insertion des intermediär entstehenden *tert*-Butyl(trimethylsilylimino)phosphans 2 zu den beiden Isomeren 4a und 4b mit dem bisher unbekannten Azatriphosphetidin-Gerüst.



Die bevorzugte Bildung von 4a (4a : 4b = 6 : 1) und somit Insertion von 2 in die $^3\lambda$ -PN-Bindung von 3 spricht für

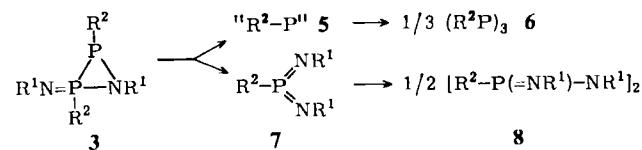
[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

Prof. Dr. B. Krebs, M. Dartmann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

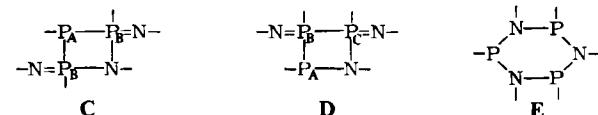
[**] 24. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 23. Mitteilung: [1b].

den elektrophilen Charakter des „Carben-Analogons“ 2, wie er auch aufgrund theoretischer Studien vorhergesagt wird^[3b].

Nebenprodukten der Reaktion (<25%) sind das durch Fragmentierung aus 3 hervorgehende Cyclotriphosphoran 6^[3c] sowie *cis*- und *trans*-Diazadiphosphetidin 8^[3d] als stabile Oligomere des *tert*-Butylphosphandiyls 5 bzw. *tert*-Butylbis(trimethylsilylimino)phosphorans 7^[3d].



Das rein isolierbare 4a ist ein oxidationsempfindlicher, kristalliner Feststoff, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung^[4] gesichert ist. Seine Konstitution sowie die von 4b als 1,2 λ^5 ,3,4 λ^5 -Azatriphosphetidin (C) bzw. 1,2 λ^5 ,3 λ^5 ,4-Azatriphosphetidin (D) – Isomere des Cyclo- λ^3 -triphosphazan-Systems (E) – ergibt sich aus dem $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das ein typisches AB₂- bzw. ABC-Spinsystem zeigt: $\delta_A = 14.2$, $\delta_B = -3.7$; $J_{AB} = 174.0$ Hz bzw. $\delta_A = 90.5$, $\delta_B = 11.9$, $\delta_C = 23.3$; $J_{AB} = 153.0$, $J_{BC} = 148.0$, $J_{AC} = 9.3$ Hz.



Die Konfiguration von 4a mit *trans/trans*-Anordnung der *tert*-Butylgruppen am λ^5 -Phosphoratom gegenüber dem Substituenten am λ^3 -Phosphoratom in einem nahezu planaren Vierring wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen (Fig. 1).

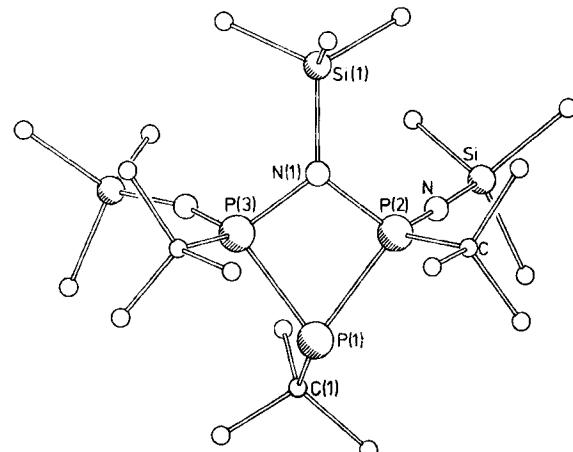


Fig. 1. Molekülstruktur von 4a (ohne H-Atome) im Kristall [monoklin, $P2_1/m$, $a = 969.7(2)$, $b = 1922.9(4)$, $c = 901.9(2)$ pm, $\beta = 106.0(2)$ °, $V = 1616.4 \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.08$ g/cm³, $Z = 2$ (gemessen bei -130 °C)]. Die Struktur wurde nach direkten Methoden (MULTAN) aus 2716 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis $R = 0.067$ verfeinert [3a]. Wichtigste Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: P(1)–P(2) 223.2(4), P(1)–P(3) 219.5(4), N(1)–P(2) 172.7(9), N(1)–P(3) 170.9(9), P(1)–C(1) 186.8(8), N(1)–Si(1) 179.5(6); P(2)–P(1)–P(3) 74.8(2), P(2)–N(1)–P(3) 103.0(4), P(1)–P(2)–N(1) 87.7(3), P(1)–P(3)–N(1) 89.4(3), P(2)–N(1)–Si(1) 126.5(5), P(3)–N(1)–Si(1) 126.0(5).

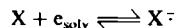
Eingegangen am 3. März 1983 [Z 299]

- [1] a) W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 569; vgl. auch G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969; b) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [2] In ihren Grenzorbitaleigenschaften sind derartige Iminophosphane isolabel zu einem Singulett-Carben: vgl. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [3] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Winckler, B. Krebs, unveröffentlicht; b) T. Dabisch, Diplomarbeit, Universität Bielefeld 1983; c) M. Baudler, C. Gruner, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1305; d) H. G. Schäfer, Dissertation, Universität Bielefeld 1981.
- [4] Arbeitsvorschrift: In einem Glasbombeinrohr werden 21 g (60 mmol) 3 auf 140 °C erhitzt (1 h). Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in 5 mL Pentan bei -30 °C bis zur Kristallisation aufbewahrt (4-5 d). Nach Abdanken der Mutterlauge und einmaligem Umkristallisieren aus wenig Pentan erhält man 7.5 g (35%) reines 4a (Zers. 250-255 °C). Die Mutterlauge enthält nach ³¹P-NMR-Befund noch 4b (20%), 5 (15%) und cis/trans-8 (20%). Daten für 4a: M, (kryoskopisch in C₆H₁₂): 516, 520 (ber. 525); ¹H-NMR (30proz. in CDCl₃, TMS int.): δ = 0.05 (P=NSiMe₃), 1.19 (tBuP=N), ³J_{HP} = 18.5, ⁴J_{HP} = 1.0 Hz, 1.43 (tBuP), ³J_{HP} = 15.0, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz.

Effiziente Methode zur Erzeugung von Radikal anionen aus Benzolderivaten geringer Elektronenaffinität**

Von Fabian Gerson* und René Heckendorf

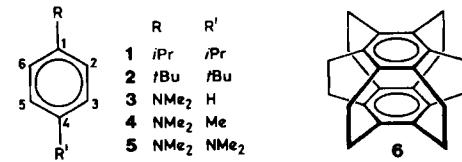
In den beiden letzten Dekaden wurden Radikal anionen zahlreicher Benzolderivate in Lösung ESR-spektroskopisch charakterisiert^[1]. Es fehlen noch die Hyperfeindaten für die Radikal anionen der mono- oder *p*-disubstituierten Benzolderivate, die eine sehr geringe Elektronenaffinität aufweisen. Das Gleichgewicht der Reaktion eines solchen Derivates X mit solvatisierten Elektronen



liegt stark auf der linken Seite, so daß die Konzentration des Radikal anions für eine spektroskopische Untersuchung zu gering ist. Zwar kann das Gleichgewicht durch Erniedrigung der Temperatur nach rechts verschoben werden^[2a], doch ist dieses Verfahren nur begrenzt verwendbar, da jede Lösung bei einer bestimmten Temperatur erstarrt. Eine wirksamere Methode zur Erhöhung von [X^{·-}] besteht in einer Anhebung der Konzentrationen von X und e_{solv}. Während dies bei X leicht möglich ist, läßt sich [e_{solv}] durch Bestrahlung der tiefblauen Lösung von Kalium in 1,2-Dimethoxyethan bei tiefer Temperatur um eine bis zwei Zehnerpotenzen steigern^[2b]. Bekanntlich^[2b,c] röhrt die blaue Farbe von einer diamagnetischen Spezies her, in der ein Elektronenpaar mit dem Kation K⁺ verbunden ist, und die im allgemeinen als das Anion K^{·-} bezeichnet wird. Im Gegensatz zu [K^{·-}] ist [e_{solv}] klein, wie dies die geringe Intensität des zugehörigen ESR-Signals ($g = 2.0021 \pm 0.0001$) bezeugt. Bestrahlung der Lösung mit sichtbarem Licht führt zum Ausbleichen der blauen Farbe und zu einer Erhöhung von [e_{solv}], was durch ein starkes Anwachsen des ESR-Signals erkennbar ist^[2b]. Liegt in der Lösung X vor, so wird – als Folge der Reaktion von X mit e_{solv} – das Signal von e_{solv} teilweise oder ganz durch das ESR-Spektrum von X^{·-} ersetzt.

Zunächst wurde nach dieser Methode Mesitylen reduziert, dessen Radikal anion bisher nur unter besonderen Bedingungen^[3] erzeugt werden konnte. Die von uns gemessenen Kopplungskonstanten der Ring- und Methylprotonen

(0.282 bzw. 0.493 mT) stimmen gut mit den früher mitgeteilten überein^[3]. Anschließend wurden erstmals die Radikal anionen von *p*-Diisopropylbenzol 1, *p*-Di-*tert*-butylbenzol 2, *N,N*-Dimethylanilin 3, *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin 4 und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylen diamin 5 erzeugt^[4].



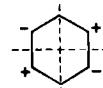
Die aus den ESR-Spektren der Radikal anionen von 1-5 gewonnenen Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Sie wei-

Tabelle 1. ¹H- und ¹⁴N-Kopplungskonstanten (mT) und *g*-Werte für die Radikal anionen von 1-5.

| Verb. | H(2,6) [a] | H(3,5) [a] | H(4) [b] | Substituent [b] | <i>g</i> [c] |
|-------|------------|------------|----------|--------------------------------|--------------|
| 1 | 0.525 | 0.525 | — | [d] | 2.0028 |
| 2 | 0.480 | 0.480 | — | 0.014 (18 H) [e] | 2.0028 |
| 3 | 0.515 | 0.585 [f] | 0.032 | 0.019 (1 N) [g] | 2.0029 |
| 4 | 0.530 | 0.575 | — | 0.019 (1 N) [g] 0.054 (3 H) | 2.0029 |
| 5 | 0.540 | 0.540 | — | [d] | 2.0029 |

[a] Meßfehler ± 0.005 mT. [b] Meßfehler ± 0.002 mT. [c] Meßfehler ± 0.0001. [d] Nicht aufgelöst. [e] Zusätzliche Kopplung von 0.014 ± 0.002 mT mit dem ³⁹K-Kern des Gegenions. [f] Zuordnung durch Deuterierung. [g] Kopplung mit den *N*-Methylprotonen nicht aufgelöst.

sen auf die einfache Besetzung eines Orbitals hin, das mit dem „antisymmetrischen“ Benzol-LUMO korreliert, wie das aufgrund der Substituenteneffekte zu erwarten ist.



Die Methode kann auch auf andere Verbindungen geringer Elektronenaffinität angewendet werden, z. B. auf Superphane 6, das sich mit Standardverfahren nicht reduzieren läßt^[5]. Aus dem ESR-Spektrum des Radikal anions von 6 ($g = 2.0030 \pm 0.0002$) wurde eine Kopplungskonstante von 0.185 ± 0.005 mT für 12 äquivalente Protonen entnommen, d. h. das ungepaarte Elektron ist auf der Hyperfein-Zeitskala in einem Benzolring lokalisiert.

Eingegangen am 11. März,
ergänzt am 11. April 1983 [Z 310]

- [1] Siehe z. B. *Landolt-Bornstein: Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, Bände 1 und 9 (Teil d 1), Springer, Heidelberg 1965 bzw. 1980.
 [2] a) F. Gerson, E. Heilbronner, J. Heinzer, *Tetrahedron Lett.* 1966, 2095; b) S. H. Glarum, J. H. Marshall, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 5555; c) I. Hurley, T. R. Tuttle, Jr., S. Golden, *Pure Appl. Chem.* 26 (1969) 449; J. L. Dye, C. W. Andrews, S. E. Mathews, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 3065, zit. Lit.
 [3] G. V. Nelson und A. von Zelewsky (*J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6279) reduzierten Mesitylen als unverdünnte Flüssigkeit mit Kalium in Gegenwart von [18]Krone-6; sie fanden eine zusätzliche Kopplung (0.018 mT) mit sechs Protonen des Ethers. Statt dessen beobachteten wir eine Hyperfeinaufspaltung (0.024 ± 0.002 mT) durch den ³⁹K-Kern des Gegenions ($g = 2.0029 \pm 0.0001$).
 [4] Die Photolyseapparatur ähnelt der von H. Paul und H. Fischer (*Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1575) beschriebenen. Die Lösungen wurden in Pyrex-Zellen, die für $\lambda > 330$ nm transparent sind, mit einer Hochdruck-Hg-Lampe (Philips-1000 W) bestrahlt. Da die Verbindungen nicht über 330 nm absorbieren, ist anzunehmen, daß sich ihre Elektronenaffinität nicht durch Anregung erhöht.

- [5] F. Gerson, J. Lopez, V. Boekelheide, H. Hopf, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1391.

[*] Prof. Dr. F. Gerson, R. Heckendorf

Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.