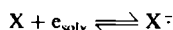


- [1] a) W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 569; vgl. auch G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969; b) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [2] In ihren Grenzorbitaleigenschaften sind derartige Iminophosphane isolobal 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 Glasbombenrohr 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 Abdekantieren der Mutterlauge und einmaligem Umkristallisieren aus wenig Pentan erhält man 7.5 g (35%) reines 4a (Zers. 250–255 °C). Die Mutterlauge enthält nach <sup>31</sup>P-NMR-Befund noch 4b (20%), 5 (15%) und *cis*/*trans*-8 (20%). Daten für 4a: *M<sub>r</sub>* (kryoskopisch in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>): 516, 520 (ber. 525); <sup>1</sup>H-NMR (30proz. in CDCl<sub>3</sub>, TMS int.): δ = 0.05 (P=NSiMe<sub>3</sub>), 1.19 (tBuP=N), <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 18.5, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 1.0 Hz, 1.43 (tBuP), <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 15.0, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3.2 Hz.

## Effiziente Methode zur Erzeugung von Radikalanionen aus Benzolderivaten geringer Elektronenaffinität\*\*

Von Fabian Gerson\* und René Heckendorn

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



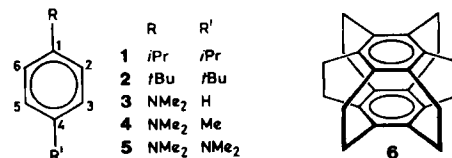
liegt stark auf der linken Seite, so daß die Konzentration des Radikalanions für eine spektroskopische Untersuchung zu gering ist. Zwar kann das Gleichgewicht durch Erniedrigung der Temperatur nach rechts verschoben werden<sup>[2a]</sup>, doch ist dieses Verfahren nur begrenzt verwendbar, da jede Lösung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

Zunächst wurde nach dieser Methode Mesitylen reduziert, dessen Radikalanion bisher nur unter besonderen Bedingungen<sup>[3]</sup> erzeugt werden konnte. Die von uns gemessenen Kopplungskonstanten der Ring- und Methylprotonen

[\*] Prof. Dr. F. Gerson, R. Heckendorn  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

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

nen (0.282 bzw. 0.493 mT) stimmen gut mit den früher mitgeteilten überein<sup>[3]</sup>. Anschließend wurden erstmals die Radikalanionen 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*-phenylendiamin 5 erzeugt<sup>[4]</sup>.



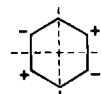
Die aus den ESR-Spektren der Radikalanionen von 1–5 gewonnenen Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Sie wei-

Tabelle 1. <sup>1</sup>H- und <sup>14</sup>N-Kopplungskonstanten (mT) und *g*-Werte für die Radikalanionen 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 <sup>39</sup>K-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 Superphan 6, das sich mit Standardverfahren nicht reduzieren läßt<sup>[5]</sup>. Aus dem ESR-Spektrum des Radikalanions von 6 (*g* = 2.0030 ± 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-Börnstein: *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 <sup>39</sup>K-Kern des Gegenions (*g* = 2.0029 ± 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 λ > 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.