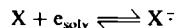


- [1] a) W. W. Schoeller, E. Niecke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 569; vgl. auch G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969; b) E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [2] In ihren Grenzorbitaleigenschaften sind 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 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 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_r*, (kryoskopisch in C₆H₁₂): 516, 520 (ber. 525); ¹H-NMR (30proz. in CDCl₃, TMS int.): δ = 0.05 (P=NSiMe₃), 1.19 (*t*BuP=N), ³J_{HP} = 18.5, ⁴J_{HP} = 1.0 Hz, 1.43 (*t*BuP), ³J_{HP} = 15.0, ⁴J_{HP} = 3.2 Hz.

Effiziente Methode zur Erzeugung von Radikalionen aus Benzolderivaten geringer Elektronenaffinität**

Von Fabian Gerson* und René Heckendorf

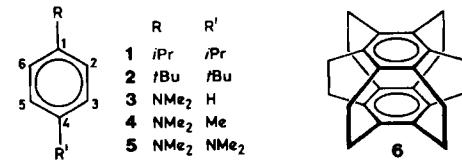
In den beiden letzten Dekaden wurden Radikalionen zahlreicher Benzolderivate in Lösung ESR-spektroskopisch charakterisiert^[1]. Es fehlen noch die Hyperfeindaten für die Radikalionen der mono- oder *p*-disubstituierten Benzolderivate, die eine sehr geringe Elektronenaffinität aufweisen. Das Gleichgewicht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



liegt stark auf der linken Seite, so daß die Konzentration des Radikalions 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 Radikalion bisher nur unter besonderen Bedingungen^[3] erzeugt werden konnte. Die von uns gemessenen Kopplungskonstanten der Ring- und Methylproto-

nen (0.282 bzw. 0.493 mT) stimmen gut mit den früher mitgeteilten überein^[3]. Anschließend wurden erstmals die Radikalionen 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*-phenyldiamin 5 erzeugt^[4].



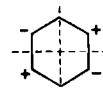
Die aus den ESR-Spektren der Radikalionen von 1-5 gewonnenen Daten sind in Tabelle 1 angegeben. Sie wei-

Tabelle 1. ¹H- und ¹⁴N-Kopplungskonstanten (mT) und *g*-Werte für die Radikalionen 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 Radikalions 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.