

Die Reduktion von Triphenylphosphan-Derivaten zu ihren Radikal anionen und zum Dibenzophosphol-Radikaldianion [1]

The Reduction of Triphenylphosphane Derivatives to their Radical Anions and to the Radical Dianion of Dibenzophosphole [1]

Wolfgang Kaim, Peter Hänel und Hans Bock*

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

Prof. Herrmann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **37b**, 1382–1387 (1982); eingegangen am 20. August 1982

Triphenylphosphane, Dibenzophosphole, Reduction, Radicals, ESR Spectra

Triphenylphosphane **1**, its oxide **2** and sulfide **3** undergo one-electron reduction at a mercury cathode in DMF to yield the corresponding radical anions. ESR analysis of the paramagnetic species is facilitated by deuteration and suggests a pyramidal geometry of the radicals. Reduction with potassium metal in DME at low temperature yields also radical anions for **2** and **3**. The phosphane **1**, however, reacts under phenyl cleavage and potassiumphenyl-assisted ring closure to the dianion of 5H-dibenzophosphole **4**. This radical **4^{·-}** is also obtained by alkali metal reduction of P-phenyldibenzophosphole **5**, and its spin distribution is compared to iso- π -electronic radicals containing CH, N, O, S, or Se links instead of the phosphorus atom.

Die Beobachtung, daß Triphenylphosphan **1** und sein Oxid **2** mit Alkalimetallen in Ethern zu farbigen Lösungen reagieren [2, 3], hat zahlreiche Versuche stimuliert, nach radikalischen Zwischenprodukten zu suchen. Häufig wurden bei derartigen Reaktionen auch ESR-Signale registriert [4–10]; die Ergebnisse und ihre Interpretationen blieben jedoch widersprüchlich [10, 11]. Untersuchungen an aromatischen Dimethylphosphan- und Dimethylphosphinyl-Derivaten haben nun gezeigt, daß diese Verbindung auf unterschiedliche Weise mit Alkalimetallen reagieren können und daß sich die ESR-Spektren der Phosphane erheblich von denen der Phosphinoxide unterscheiden [12, 13]. Da auch die Reduktion von Phosphansulfiden unter Bildung paramagnetischer Zwischenstufen verlaufen kann [14, 15], wird im folgenden über das Reduktionsverhalten von **1**, **2** und Triphenylphosphansulfid (**3**) unter verschiedenartigen Reaktionsbedingungen berichtet.

Kathodische Reduktion

Die Triphenylphosphan-Derivate **1–3** lassen sich, wie elektrochemische Untersuchungen zeigen, re-

versibel reduzieren [16–18]. Die entsprechenden Radikal anionen können bei Elektrolyse „intra muros“ [13] durch ihre ESR-Spektren (Abb. 1: A) nachgewiesen werden.

Unzureichende Auflösung erschwert zwar die Interpretation der Spektren; durch vollständige Deuterierung läßt sich jedoch die Wasserstoff-Hyperfeinstruktur unterdrücken ($a_H/a_D \sim 7:1$) [19], und man beobachtet lediglich die ^{31}P -Aufspaltung [20] (Abb. 1: C). In Kenntnis dieses Parameters lassen sich die ESR-Spektren der nicht deuterierten Radikal anionen **1^{·-}**, **2^{·-}** und **3^{·-}** reproduzieren (Abb. 1: B). Die so für **1^{·-}** und **2^{·-}** erhaltenen Ergebnisse (Tab. I) bestätigen im wesentlichen frühere Literaturangaben [20].

Bei Vergleich der drei Radikal anionen **1^{·-}** bis **3^{·-}** fällt zunächst die Konstanz der Wasserstoff-Kopplungen auf. Es findet, wie auch bei Polyphenylsilanen [21], eine vollständige Delokalisation des ungepaarten Elektrons auf alle drei Phenylgruppen statt; bemerkenswert ist ebenso die Übereinstimmung der Ringkopplungskonstanten von **1^{·-}** bis **3^{·-}** mit denen von Triphenylmethylsilan-Radikal anion $\text{Ph}_3\text{SiMe}^{\cdot-}$ (Tab. I) was auf eine isostere Anordnung der Phenylgruppen bei all diesen Radikal anionen schließen läßt [22]. Die Ringkopplungskonstanten

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.
0340-5087/82/1100-1382/\$ 01.00/0

dieser vermutlich pyramidalen Radikal-anionen haben sich darüber hinaus charakteristisch von denen der Radikale $\text{Ph}_3\text{B}^\ominus$ [23] und $\text{Ph}_3\text{C}^\cdot$ [24] ab, die ein weitgehend planares C_3X -Gerüst aufweisen sollten [23, 24].

Die ^{31}P -Kopplungskonstanten der Radikal-anionen 1^\ominus bis 3^\ominus unterscheiden sich beträchtlich voneinander: Erwartungsgemäß ist die ^{31}P -Aufspaltung beim Phosphanoxid größer als beim entsprechenden Phosphan [12]; auffallend ist insbesondere der sehr geringe ^{31}P -Parameter des Sulfids

3^\ominus . Zwar sollte die ^{31}P -Kopplungskonstante von Phosphansulfiden geringer sein als die entsprechender Phosphanoxide [14], bei Radikal-anionen tertiärer Phosphansulfide wird jedoch im allgemeinen eine noch recht große ^{31}P -Kopplung beobachtet [15].

Wie bereits mehrfach angemerkt [12–14, 25], reagiert die ^{31}P -Kopplungskonstante selbst auf geringe Strukturänderungen des Radikalions sehr empfindlich. Dieses Verhalten kann auch am Beispiel der Radikal-anionen 1^\ominus bis 3^\ominus beobachtet werden: Per-Deuterierung führt zu einer merklichen Erhöhung der ^{31}P -Aufspaltung infolge geänderter Massenverhältnisse [20].

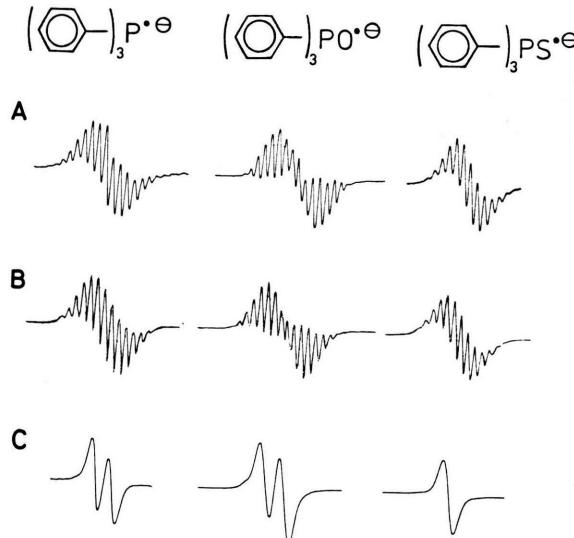


Abb. 1. (A) ESR-Spektren der Radikal-anionen von Triphenylphosphan-Derivaten, erzeugt durch kathodische Reduktion bei 225 K. (B) Computersimulation mit den Daten aus Tab. I. (C) ESR-Spektren der perdeuterierten Radikal-anionen.

Tab. I. ESR-Kopplungskonstanten a_X (mT) der elektrochemisch erzeugten Radikal-anionen von Triphenylphosphan-Derivaten sowie Daten von Vergleichsradikal-anionen.

M^\ominus [Lit.]	a_{P}	$a_{\text{H}(2,6)}$	$a_{\text{H}(3,5)}$	$a_{\text{H}(4)}$
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}^\bullet\ominus$	0,33	0,13	$\leq 0,04$	0,28
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}^\bullet\ominus-\text{d}_{15}$	0,35	—	—	—
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PO}^\bullet\ominus$	0,37	0,13	$\leq 0,04$	0,29
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PO}^\bullet\ominus-\text{d}_{15}$	0,39	—	—	—
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PS}^\bullet\ominus$	0,13	0,13	$\leq 0,04$	0,28
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PS}^\bullet\ominus-\text{d}_{15}$	$\leq 0,15$	—	—	—
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{SiMe}^\bullet\ominus$ [21]	—	0,101	0,019	0,276
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{B}^\bullet\ominus$ [23]	—	0,199	0,067	0,273
$(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{C}^\cdot$ [24]	—	0,253	0,111	0,277

Reduktion mit Alkalimetall

Triphenylphosphan (1)

Zweifach sublimiertes Triphenylphosphan wird mit Kalium in THF bei 200 K umgesetzt. Dabei lässt sich die durch Bildung von $\text{Ph}_2\text{P}^\ominus$ hervorgerufene Färbung beobachten [3]; zunächst tritt jedoch kein Radikal auf. Erst nach einigen Stunden kann ein ESR-Signal registriert werden. Das so entstandene Radikal ist auch bei Raumtemperatur stabil und weist das in Abb. 2 (A) gezeigte Spektrum auf. Die Identität dieser Species wird im folgenden diskutiert.

Bei höherer Temperatur und längerem Alkalimetallkontakt wird auch das Radikal-anion von Biphenyl beobachtet [4]; andere Radikale werden aus reinem Triphenylphosphan und Kalium nicht gebildet.

Triphenylphosphanoxid (2)

Bei der Reaktion von sublimiertem Triphenylphosphanoxid 2 mit Kalium in THF oder DME bei 200 K konnte zunächst in sehr geringer Konzentration ein Radikal beobachtet werden, dessen ESR-Spektrum durch ein Dublett von ca. 0,8 mT gekennzeichnet ist. Dieses Spektrum wurde bereits mehrfach beschrieben [5–10]; die gleiche paramagnetische Spezies lässt sich auch bei der Alkalimetall-Reduktion von unvollständig gereinigtem, d.h. nichtsublimiertem Triphenylphosphan nachweisen. Die Reduktion des vollständig deuterierten Derivates $\text{d}_{15}-\text{Ph}_3\text{PO}$ führt zu einem Radikal-anion, dessen ESR-Spektrum nur ein breites Singulett zeigt; somit kann die Zuordnung des 0,8 mT-Dubletts zu einem ^{31}P -Kern nicht bestätigt werden [26].

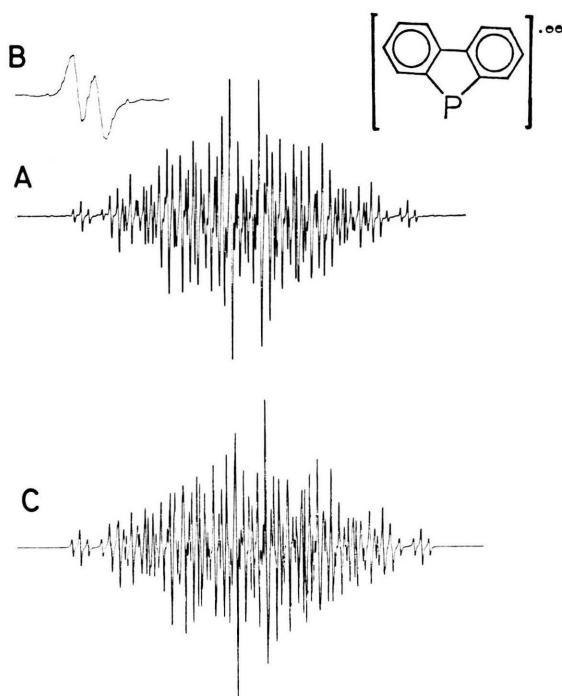


Abb. 2. (A) ESR-Spektrum des Dibenzophosphol-Radikaldianions $4 \cdot \bullet\bullet$ bei 253 K, erzeugt durch Reaktion von Triphenylphosphan mit Kalium in THF. (B) ESR-Spektrum des perdeuterierten Dibenzophosphol-Radikaldianions bei 233 K, erzeugt durch Reaktion von perdeuteriertem Triphenylphosphan mit Kalium in THF. (C) Computer-Simulation von (A) mit einer Linienbreite von 0,009 mT.

Führt man die Alkalimetall-Reduktion von Triphenylphosphansulfid unterhalb von 220 K durch, so bildet sich nach dem Verschwinden der genannten Spezies ein Radikal, dessen ESR-Spektrum (Abb. 3: A) dem der elektrolytisch erzeugten Radikalanionen (Abb. 1: A) ähnlich ist [4, 7]; es läßt sich mit den in Tab. II angegebenen Kopplungskonstanten reproduzieren (Abb. 3: B). Hingewiesen sei darauf, daß die Koordination eines Alkalimetalls am Chalkogen in $2 \cdot \ominus$ oder $3 \cdot \ominus$ eine Verringerung der Phosphor-Kopplungskonstanten (Tab. I und II) bewirkt; ein entsprechender Effekt wurde beim Radikalanion von Dimethylphenylphosphansulfid festgestellt [27].

Triphenylphosphansulfid (3)

Bei der Reaktion von Triphenylphosphansulfid **3** mit Kalium bei 220 K in THF (Abb. 3: C, D) ent-

steht ebenfalls ein Radikalanion $3 \cdot \ominus$, jedoch läßt sich ESR-spektroskopisch keine Phosphorkopplung mehr feststellen (Tab. II).

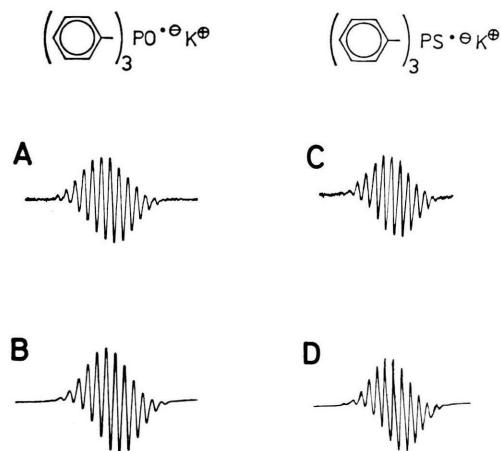
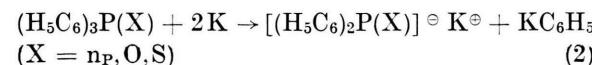


Abb. 3. ESR-Spektren der aus Triphenylphosphinoxid (A) und -sulfid (C) mit Kalium in THF bei 220 K erzeugten Radikale mit den zugehörigen Computersimulationen (B) und (D).

Tab. II. ESR-Kopplungskonstanten $a_X(mT)$ der Radikalanionen von Triphenylphosphanderivaten, erzeugt durch Alkalimetallreduktion in THF bei 200 K.

$M \cdot \ominus$	a_P	$a_{H(2,6)}$	$a_{H(3,5)}$	$a_{H(4)}$
$(H_5C_6)_3PO \cdot \ominus$	0,15	0,15	$\leq 0,02$	0,29
$(H_5C_6)_3PS \cdot \ominus$	$\leq 0,04$	0,13	$\leq 0,02$	0,27

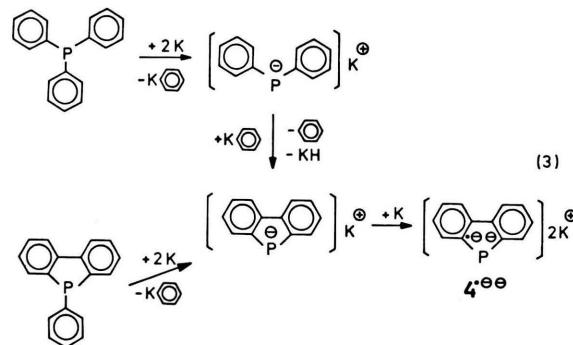
Längere Reaktion des Oxids **2** mit Kalium bei Raumtemperatur führt unter Desoxygenierung zu den bei Triphenylphosphan beschriebenen Produkten Dibenzophosphol-Radikaldianion $4 \cdot \bullet\bullet$ und Biphenyl-Radikalanion [4]; dagegen wird beim Sulfid **3** keine weitere paramagnetische Verbindung beobachtet. Die durch Alkalimetallreduktion erzeugten Radikalanionen $2 \cdot \ominus(K^\ominus)$ und $3 \cdot \ominus(K^\ominus)$ sind bei höherer Temperatur nicht beständig; als Folgereaktionen können Entchalkogenierung [14, 15] und, wie bei Triphenylphosphan **1** [3], Phenylabspaltung unter Bildung neuartiger Radikalanionen stattfinden:



Dibenzophosphol-Radikaldianion

Durch Sublimation gereinigtes Triphenylphosphan **1** reagiert mit Kalium in THF zunächst unter Bildung des Diphenylphosphid-Anions (vgl. (2): X = n_P) [3]. Eine weitere Reduktion zu einem Radikal (H₅C₆)₂PK^{·-} [8] konnte nicht nachgewiesen werden; das dieser Spezies zugeschriebene ESR-Spektrum [8, 10] kommt möglicherweise durch eine oxidische Verunreinigung [26] zustande. Nach langerer Reaktion von **1** mit Kalium wird ein bislang unbekanntes Radikal beobachtet, dessen ESR-Spektrum Abb. 2 (A) zeigt.

Die Hyperfeinstruktur dieses Spektrums lässt sich mit einer Dublett- und 4 Triplett-Aufspaltungen reproduzieren (Abb. 2: C). Vollständige Deuterierung führt zum Verschwinden der Triplett-Kopplungen, wobei sich die Dublett-Aufspaltung nur wenig verändert; diese wird daher offenbar durch einen Phosphorkern hervorgerufen (Abb. 2: B). Dem Radikal wird die Struktur eines Dibenzophosphol-Radikaldianions **4**^{·-} (3) zugeordnet; die ermittelten Kopplungskonstanten ordnen sich gut in eine Reihe analoger und zum Teil isoelektronischer [2] Heteroatom-Radikale [29–31] ein (Tab. III).



Die Bildung von **4**^{·-} verläuft möglicherweise über die Zwischenstufe des P-Phenyl-dibenzophosphols **5** (3), welches sich bekannterweise [32] aus Triphenylphosphan **1** und Phenylnatrium in guter Ausbeute gewinnen lässt. Erwartungsgemäß führt daher die Alkalimetallreduktion von **5** ebenfalls zum Radikaldianion **4**^{·-}. Dagegen lassen sich die für diese Reaktion von Britt und Kaiser [33] veröffentlichten Resultate nicht bestätigen. Das Entstehen eines beständigen Radikaldianions, postuliert als [(H₅C₆)₂P]^{·-}·²K⁺ [8], wird demnach erst durch die Ringverknüpfung zu einem trizyklischen System **4** möglich, dessen relativ starre Struktur zugleich die hohe Auflösung des ESR-Spektrums (Abb. 2) bewirkt. Die Identität der ³¹P-Kopplungskonstante ist durch Deuterierung gesichert; auch hier unterscheidet sich der Parameter a_{31P} in der deuterierten Verbindung merklich von dem Wert für das nicht deuterierte Radikal.

Ein Vergleich der Kopplungskonstanten von **4**^{·-} mit denen iso- π -elektronischer [28] Heteroatom-Radikale (Tab. III) offenbart die unterschiedlichen Spinverteilungen infolge verschieden stark ausgeprägter Ladungsaufnahme durch die Heteroatome. Die charakteristische Variation der Kopplungskonstanten (Tab. III), die zugleich einer zunehmenden Stabilisierung der reduzierten Spezies entspricht [34], lässt sich in einer HMO-Störungsbetrachtung [35] durch Veränderung des Heteroatom-Coulomb-Parameters h_x nachvollziehen [35 b, 36]. So führt nach einer McLachlan-Rechnung [19] die Erhöhung des Coulomb-Potentials $a_x = ac + h_x \beta$ in der Tat zu den beobachteten Trends (Tab. III), nämlich zur Zunahme von a_{H(2,7)} und a_{H(3,6)} und zur Verringerung von a_{H(1,8)} und a_{H(4,5)} (Abb. 4). Die hieraus ableitbaren Parameter für h_x, wie etwa h₀ = 2,0, stehen in guter Übereinstimmung mit den

Tab. III. ESR-Kopplungskonstanten a_P (mT) des Dibenzophosphol-Radikaldianions **4**^{·-} und von Vergleichssystemen.

M ^{·-}	X	a _{H(1,8)}	a _{H(2,7)}	a _{H(3,6)}	a _{H(4,5)}	a _X
	^{·-} CH [29] (I)	0,305	0,305	0,035	0,453	0,035 (¹ H)
	^{·-} P	0,273	0,370	0,056	0,470	0,214 (³¹ P) ^a
	^{·-} N [29] (I)	0,248	0,410	0,059	0,410	— ^b (¹⁴ N)
	(II)	0,296	0,358	0,060	0,485	— ^b
	O [30]	0,195	0,474	0,093	0,490	— ^b
	S [30]	0,141	0,494	0,091	0,443	— ^b
	Se [31]	0,103	0,518	0,103	0,421	0,544 (⁷⁷ Se)

^a a_X = 0,24 mT im deuterierten Radikaldianion **4**^{·-}·d₈; ^b nicht beobachtet.

von anderen Meßmethoden bekannten Werten [37]. Der Vergleich (Tab. III und Abb. 4) macht darüber hinaus deutlich, daß sich die Spinverteilung in $4^{\bullet\bullet}$ relativ zu Fluorenid-Dianionradikal weniger ändert als nach dem Einbau von Stickstoff oder von Chalkogenatomen.

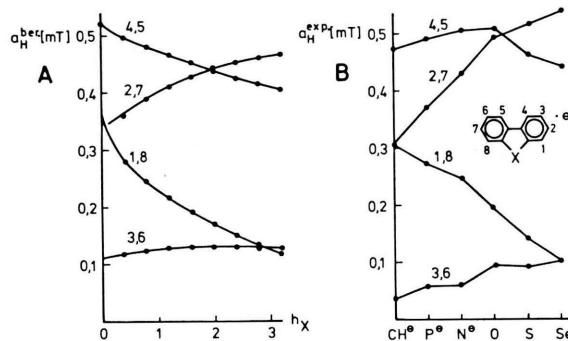


Abb. 4. (A) Abhängigkeit der nach McLachlan [19] berechneten Kopplungskonstanten $a_H^{\text{ber.}} = Q \cdot g_{\text{ML}}^{\pi}$ ($Q = 2,3 \text{ mT}; k_{\text{CX}} = 1,0; \lambda = 1,2$) vom Coulomb-Parameter h_x in heterokonjugierten Fluorenradikalanionen und -dianionen. (B) Experimentell gefundene Wasserstoff-Kopplungskonstanten $a_H^{\text{exp.}}$ (Tab. III).

Dieses Resultat bestätigt damit auf ESR-spektroskopischem Wege die Vergleichbarkeit der Atom-Ionisierungen $\text{IE}_1(\text{C})$ und $\text{IE}_1(\text{P})$ sowie der Molekülionisierungen von Benzol und Phosphabenzenol [38].

Experimenteller Teil

ESR: Varian E9 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 ESPLLOT [39] durchgeführt. Die Berechnungen erfolgten auf der Univac 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt, die grafischen Simulationen wurden auf einem Calcomp-Plotter 763 gezeichnet.

Kathodische Reduktion: Modifizierte Form der in [13] beschriebenen Elektrolysezelle; die Pt-Meßelektrode wird mit einem Tropfen Quecksilber bedeckt.

Alkalimetall-Reduktion: In einer Hochvakuum-Glasapparatur wird das Triphenylphosphanderivat in THF oder DME gelöst und bei tiefer Temperatur mit einem Kaliumspiegel in Kontakt gebracht.

Triphenylphosphoran (1): Käufliches $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}$ wird zweimal im Vakuum (0,1 Torr) bei 150 °C sublimiert und unter Argon aufbewahrt.

Triphenylphosphanoxid (2): $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PO}$ wird durch Behandeln einer methanolischen Triphenylphosphoran-Lösung mit 30-proz. H_2O_2 hergestellt. Das Rohprodukt wird im Vakuum (0,1 Torr) bei 230 °C sublimiert.

Triphenylphosphansulfid (3): $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{PS}$ (Fluka AG) wurde aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum scharf getrocknet.

Triphenylphosphan-d₁₅: Perdeuteriertes **1** wird durch Umsetzung von PCl_3 mit Phenylmagnesiumbromid-d₅ in absolutem THF hergestellt [40]. Das dabei entstehende Biphenyl-d₁₀ wird unter N_2 -Normaldruck bei 250 °C sublimiert. Der Rückstand aus perdeuteriertem **1** wird im Vakuum (0,1 Torr) bei 150 °C zweimal sublimiert.

Triphenylphosphanoxid-d₁₅: Darstellung wie für **2** beschrieben.

Triphenylphosphansulfid-d₁₅: Die Darstellung erfolgt durch Erhitzen äquimolarer Mengen $(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P-d}_{15}$ und S_8 in Toluol am Rückfluß und anschließende Umkristallisation aus Methanol.

P-Phenyldibenzophosphol (Diphenylenphenylphosphoran) (5): Die Verbindung (Strem Chemicals) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Substanzen wurden durch Schmelzpunkte, IR- und Massenspektren charakterisiert. Alle Verbindungen zeigten die in der Literatur [41, 42] angegebenen Daten.

Die Untersuchungen wurden vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] 53. Mitt. über Radikalionen – 52. Mitt. J. Gordan, H. Bock, M. Eiser und H.-W. Roesky, *Phosphorus and Sulfur* **12**, 19 (1982).
- [2] F. Hein, H. Plust und H. Pohleemann, Z. Anorg. Allg. Chem. **272**, 25 (1953) sowie F. Hein und H. Becker, Z. Naturforsch. **11b**, 667 (1956).
- [3] D. Wittenberg und H. Gilman, J. Org. Chem. **23**, 1063 (1958) sowie K. Issleib und H. O. Fröhlich, Z. Naturforsch. **14b**, 349 (1959).
- [4] A. K. Hoffmann und A. G. Tesch, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5519 (1959).
- [5] M. Hanna, J. Chem. Phys. **37**, 685 (1962).
- [6] M. I. Kabachnik, V. V. Voevodskii, T. A. Matryukova, S. P. Solodovnikov und T. A. Melen'teva, Zh. Obshch. Khim. **34**, 3234 (1964).
- [7] Vgl. M. I. Kabachnik, Tetrahedron **20**, 655 (1964).
- [8] A. D. Britt und E. T. Kaiser, J. Chem. Phys. **69**, 2775 (1965).
- [9] A. H. Cowley und M. H. Hnoosh, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2595 (1966).
- [10] A. G. Evans, J. C. Evans und D. Sheppard, J. Chem. Soc. Perkin II **1976**, 1166.
- [11] P. Schipper, E. H. I. M. Jansen und H. M. Buck, Top. Phosphorus Chem. **9**, 407 (1977).

- [12] W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. **114**, 1576 (1981).
- [13] Vgl. auch W. Kaim und H. Bock, Chem. Ber. **111**, 3843 (1978) sowie W. Kaim und H. Bock, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6504 (1978); **103**, 7036 (1981).
- [14] W. Kaim, Z. Naturforsch. **36b**, 150 (1981).
- [15] W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblauch und H. Bock, Chem. Ber. **115**, 1265 (1982).
- [16] K. S. V. Santhanam und A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1118 (1968).
- [17] H. Matschiner, A. Tzsachach und A. Steinert, Z. Anorg. Allg. Chem. **373**, 237 (1970).
- [18] A. V. Il'yasov, 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).
- [19] F. Gerson „Hochauflösende ESR-Spektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [20] Vgl. A. V. Il'yasov, Ya. A. Levin, I. D. Morozova, A. A. Vafina, I. P. Gozman und E. I. Zoroatskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR **201**, No. 1, 108 (1971) sowie A. V. Il'yasov, Ya. A. Levin und I. D. Morosova, J. Mol. Struct. **19**, 671 (1973).
- [21] Y. P. Wan, D. H. O'Brien und F. J. Smentowski, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7680 (1972).
- [22] Vgl. die Diskussion in K. Grein, B. Kirste und H. Kurreck, Chem. Ber. **114**, 254 (1981).
- [23] J. E. Leffler, G. B. Walk, T. Tanigaki, E. Dolan und D. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6825 (1970).
- [24] D. B. Chesnut und G. J. Sloan, J. Chem. Phys. **33**, 637 (1960).
- [25] W. Kaim, H. Bock und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 3276 (1978).
- [26] Das Dublett von ca. 0.8 mT kommt möglicherweise durch die para-Wasserstoffkopplung eines monosubstituierten Benzol-Radikalions zu stande; vgl. [27] und dort zitierte Literatur.
- [27] F. Gerson, G. Plattner und H. Bock, Helv. Chim. Acta **53**, 1629 (1970); vgl. hierzu Lit. [12].
- [28] W. Kaim, Angew. Chem. **92**, 940 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 911 (1980).
- [29] a) E. G. Janzen, J. G. Pacifici und J. L. Gerlock, J. Chem. Phys. **70**, 302 (1966);
b) N. L. Bauld und J. H. Zoeller (Jr.), Tetrahedron Lett. **1967**, 885.
- [30] F. C. Adam und C. R. Kepford, Can. J. Chem. **49**, 3529 (1971).
- [31] M. F. Chiu und B. C. Gilbert, J. Chem. Soc. Perkin II **1973**, 258.
- [32] G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 (1953).
- [33] A. D. Britt und E. T. Kaiser, J. Org. Chem. **31**, 112 (1966).
- [34] Vgl. die Reduktionspotentiale in R. Gerdil und E. A. C. Lucken, J. Am. Chem. Soc. **88**, 733 (1966).
- [35] E. Heilbronner und H. Bock „Das HMO-Modell und seine Anwendung“, Verlag Chemie, Weinheim 1970: (a) Bd. 1, S. 132ff.; (b) Vgl. Bd. 3; in den Radikalen aus Tab. III ist das Orbital $b_1(\epsilon_0 \sim -0.8\beta)$ besetzt.
- [36] Vgl. z.B. auch die Diskussion der ESR-Kopplungskonstanten bei 2,2'-Bipyridin-Radikalkomplexen: W. Kaim, Chem. Ber. **114**, 3789 (1981).
- [37] A. Streitwieser (Jr.), „Molecular Orbital Theory“, Wiley, New York 1961, S. 117ff.
- [38] Vgl. die Diskussion von C_5H_5X -Aromaten in H. Bock, Angew. Chem. **89**, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 613 (1977).
- [39] H. Bock und W. Kaim, Chem. Ber. **111**, 3552 (1978).
- [40] J. Dodonow und H. Medox, Chem. Ber. **61**, 907 (1928).
- [41] E. Lindner, H.-D. Ebert und A. Haag, Chem. Ber. **103**, 1872 (1970).
- [42] D. H. Williams, R. S. Ward und R. G. Cooks, J. Am. Chem. Soc. **90**, 966 (1968).