

Elektronentransfer und Ionenpaare, 15 [1–3]

Radikalanion und Radikal-Kontakt-Ionenpaare von Dimesityl-tetraketon

Electron Transfer and Ion Pairing, 15 [1–3]

Radical Anion and Radical Ion Pairs of Dimesityl Tetraketone

H. Bock*, P. Hänel und H.-F. Herrmann

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main

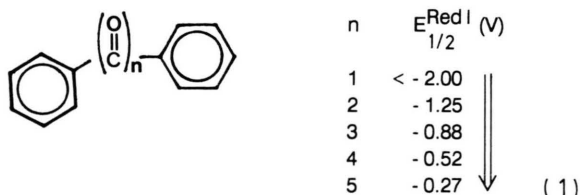
Herrn Senator Hans Messer zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **45b**, 1197–1204 (1990); eingegangen am 22. Januar 1990

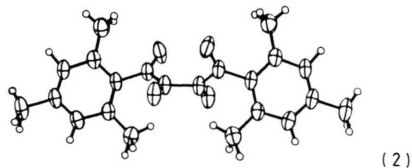
Tetraketone Radical Anion, Radical Contact Ion Pairs, ESR/ENDOR Spectra, Cyclic Voltammetry

The radical anion of dimesityltetraketone ($E^{\text{Red},1} = -0.40$ V) is easily generated in THF by potassium mirror/[2.2.2]-cryptand reduction. Its contact ion pairs with Na^{\oplus} , Cs^{\oplus} and $\text{Ba}^{\oplus\oplus}$ counter cations, prepared in THF solution by single electron transfer from the respective metals, are characterized by their ESR/ENDOR spectra, which exhibit temperature-dependent metal couplings of $a_{\text{Na}^{\oplus}} = 0.061$ mT (190 K), $a_{\text{Cs}^{\oplus}} = 0.021$ mT (190 K), and $a_{\text{Ba}^{\oplus\oplus}} = 0.145$ mT (295 K).

Die Einführung weiterer Ketogruppen in Diphenylketon führt zu beträchtlicher Erniedrigung des ersten Halbstufenpotentials [4]:

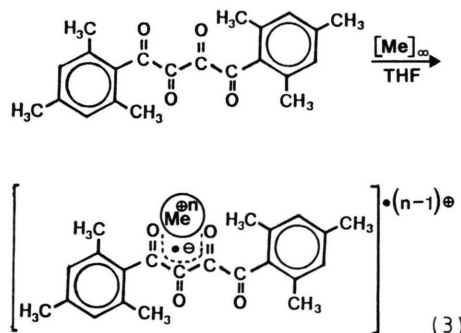


In den entstehenden Radikalanionen M^{\ominus} sollte eine – zumindest teilweise – Einebnung ihrer gegeneinander verdrillten Carbonylgruppen [5]



eintreten, und es ist – begünstigt durch die negativen Teilladungen an den Carbonyl-Sauerstoffen – eine Chelatisierung geeigneter Metallkationen $\text{Me}^{\oplus n}$ zu paramagnetischen Kontakt-Ionenpaaren $[\text{M}^{\ominus}\text{Me}^{\oplus n}]^{(n-1)\oplus}$ [1, 6] zu erwarten.

Die Beständigkeit von Polyketonen nimmt mit wachsender Anzahl von Carbonyl-Gruppen ab [7, 8]. So addieren die meisten Tetraketone begierig Wasser unter Bildung von Hydraten. Wasserfrei erhältlich sind sterisch abgeschirmte Derivate wie Bis(*tert*-butyl)- oder Dimesityl-tetraketon [9]. Von diesen wird letzteres ausgewählt, um nach Reduktion mit Metallen in THF-Lösung



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. H. Bock.

die erwarteten paramagnetischen Kontakt-Ionenpaare mit Gegenkationen $\text{Me}^{\oplus n}$ in energetisch günstigen Sechsring-Chelaten ESR/ENDOR-spektroskopisch nachzuweisen.

Cyclovoltammetrische Messungen

Dimesityl-tetraketon zeigt in 0,1 M $R_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ -THF-Lösung ein erstes, *quasi-reversibles* ($\Delta E = 130$ mV) Halbstufen-Reduktionspotential von $-0,40$ V vs. SCE (Abb. 1).

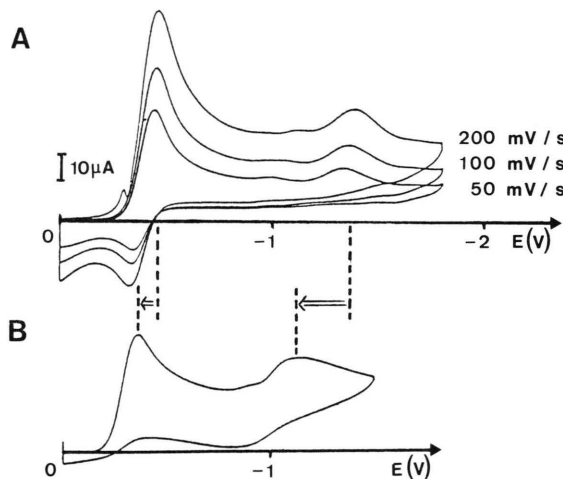


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von Dimesityl-tetraketon bei 295 K: (A) in THF/0,1 M $(H_5C_4)_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 50 und 200 mV/s und (B) in THF/0,1 M $Na^{\oplus}B(C_6H_5)_4^{\ominus}$ (GCE vs. SCE; 100 mV/s).

Das zweite Reduktionspotential bei etwa $-1,35$ V ist irreversibel; eine Weiterreduktion zum Radikal-Trianion $M^{\ominus\ominus\ominus}$ ist elektrochemisch nicht zu beobachten. In Gegenwart des Leitelektrolyten Natrium-tetraphenylborat (Abb. 1: B) verläuft bereits die erste Elektroneneinlagerung irreversibel, die zugehörige kathodische Welle wird um etwa 0,1 V positiv verschoben, und die zweite wandert sogar um etwa 0,25 V (Abb. 1: \Leftarrow). Die CV-Ergebnisse lassen sich durch die Annahmen interpretieren, daß die Neutral-Verbindung M in THF-Lösung von $Na^{\oplus}B(C_6H_5)_4^{\ominus}$ bereits als Ionenassoziat $M_{solv} \cdots Na_{solv}^{\oplus}$ vorliegt, und daß ihr Radikalanion M^{\ominus} ein unbeständiges Radikal-Kontakt-Ionenpaar $[M^{\ominus}Na^{\oplus}]_{solv}$ bildet [10, 11].

ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen

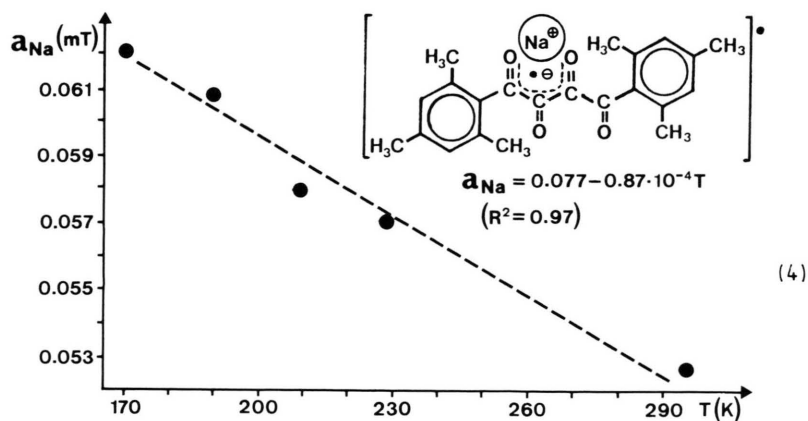
Durch Reduktion unter geeigneten Meßbedingungen lassen sich folgende paramagnetische Spe-

zies erzeugen und mit Hilfe ihrer ESR/ENDOR-Spektren charakterisieren: das Radikalanion von Dimesityl-tetraketon (Abb. 2) und seine Kontaktionenpaare mit den Gegenkationen Na^{\oplus} (Abb. 3), Cs^{\oplus} (Abb. 4) und $Ba^{\oplus\oplus}$ (Abb. 5).

Radikalanion: Umsetzung von Dimesityl-tetraketon mit Kalium in einer THF-Lösung von [2.2.2]-Kryptand reduziert dieses zu seinem zwar solvatisierten, sonst jedoch „nackten“ Radikalanion, da das Kryptand-umschlossene ($K^{\oplus}[2.2.2]$)-Gegenkation keine Ionenpaar-Wechselwirkungen ausüben kann. Sein ESR-Spektrum (Abb. 2: A) zeigt bei 295 K nur ein einziges Signal um $g = 2,0056$. Bei Absenkung der Meßtemperatur auf 200 K deutet sich eine Hyperfeinstruktur an (Abb. 2: B) und bei Randverstärkung (Abb. 2: C) läßt sich eine ^{13}C -Isotopenkopplung von $a^{13}C = 0,39$ mT ablesen. Im ENDOR-Spektrum bei 200 K (Abb. 2: D und E) sind 2 Protonenkopplungen zu erkennen (Tab. I).

Der Befund, daß das „freie“ Radikalanion von Dimesityl-tetraketon nur eine einzige ESR-Linie von 0,18 mT Gesamtbreite zeigt, belegt zugleich, daß der Elektronspin überwiegend in den Carbonyl-Gruppen lokalisiert ist, welche magnetisch inaktive Zentren wie ^{16}O (^{17}O : nat. Häufigkeit $4 \times 10^{-2}\%$, $I = 5/2$) und ^{12}C (^{13}C : 1,108%, $I = 1/2$) aufweisen. Eine ^{13}C -Kopplung von 0,39 mT wird bei hoher Verstärkung sichtbar (Abb. 1: C). Die vermutlich hohe Spindichte an den Keto-Sauerstoffen läßt bei Metallchelate-Bildung (3) relativ große Kopplungskonstanten der Gegenkationen erwarten.

Na^{\oplus} -Radikal-Kontaktionenpaar: Das ESR-Spektrum zeigt bereits bei Raumtemperatur die Hyperfein-Aufspaltung durch einen Natriumkern (nat. Häufigkeit $^{23}Na = 100\%$, $I = 3/2$) um $g = 2,0056$ (Abb. 3 und Tab. I). Der g-Faktor ist im Gegensatz zu zahlreichen Literaturbeobachtungen [12] dem des „freien“ Radikalanions vergleichbar (Tab. I). Mit abnehmender Meßtemperatur verändert sich die Quartett-Hyperfeinstruktur und bei 190 K wird die Aufspaltung der ^{23}Na -Signale durch zusätzliche 1H -Multipletts mit einer Kopplungskonstanten von $\sim 0,015$ mT deutlich sichtbar (Abb. 3: B und C). Die ebenfalls temperaturabhängigen ENDOR-Spektren erlauben ein genaueres Ablesen der 1H - und ^{23}Na -Kopplungen (Tab. I) und ergeben, daß letztere mit sinkender Temperatur zunimmt:



Die Extrem-Werte der ^{23}Na -Kopplungskonstante betragen 0,054 mT bei 295 K und 0,062 mT bei 170 K. Die Temperaturabhängigkeit der aufge-

lösten ^1H -Mesityl-Kopplungen wird durch eine zu (4) analoge Regressionsgerade $a_H = -1,7 \cdot 10^{-4} T [\text{K}] + 0,0492 [\text{mT}]$ ($R^2 = 0,96$) erfasst.

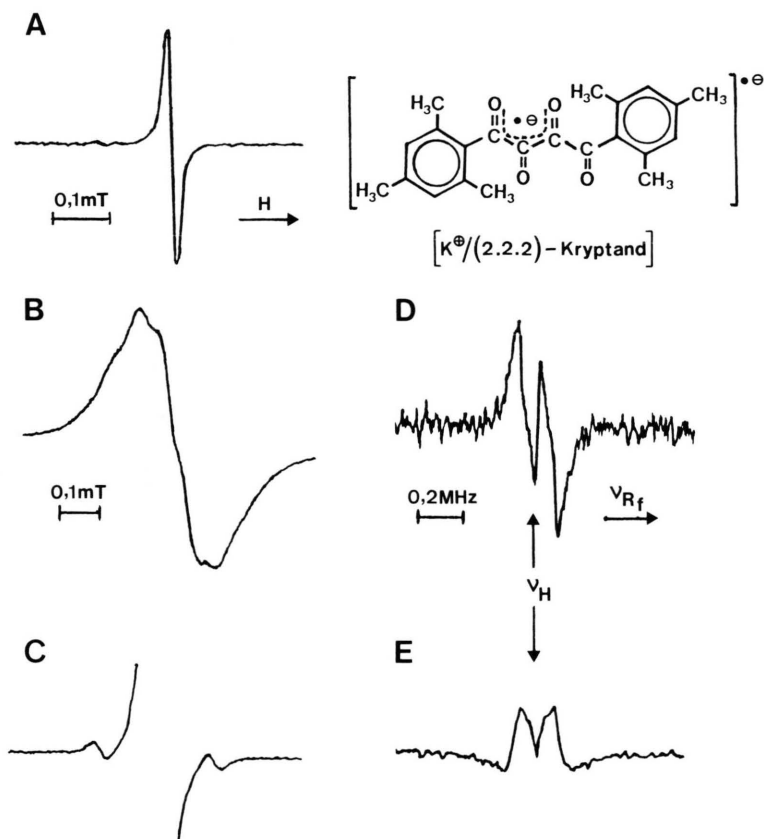


Abb. 2. ESR/ENDOR-Spektren des Radikalanions von Dimesityl-tetraquinon, erzeugt durch Reduktion mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand in THF: (A) ESR bei 295 K und (B) bei 200 K sowie (C) verstärkter Randbereich bei 200 K; (D) ENDOR bei 200 K und (E) seine erste Ableitung.

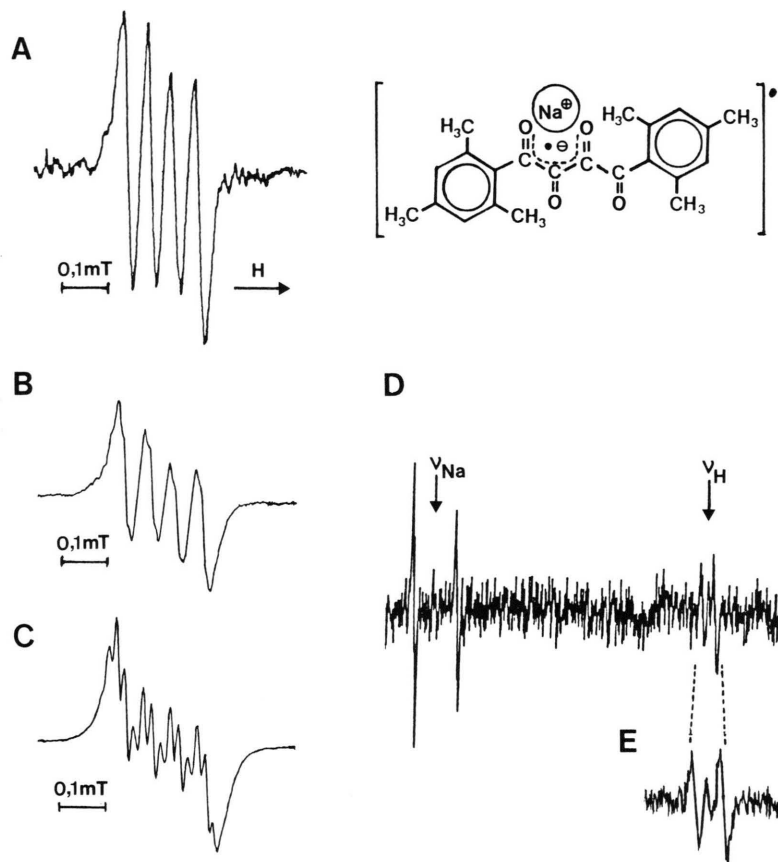


Abb. 3. ESR/ENDOR-Spektren des Na^{\oplus} -Kontaktionenpaar-Radikals von Dimesityl-tetraketon, erzeugt durch Reduktion mit Natriummetall in THF: (A) ESR bei 295 K, (B) 220 K und (C) 190 K; (D) ENDOR bei 190 K mit (E) Ausschnitt aus dem Meßbereich um die Larmorfrequenz ν_{H} (16 dB Mikrowellen- und 4 dB R_f -Leistung sowie 100 kHz Modulation).

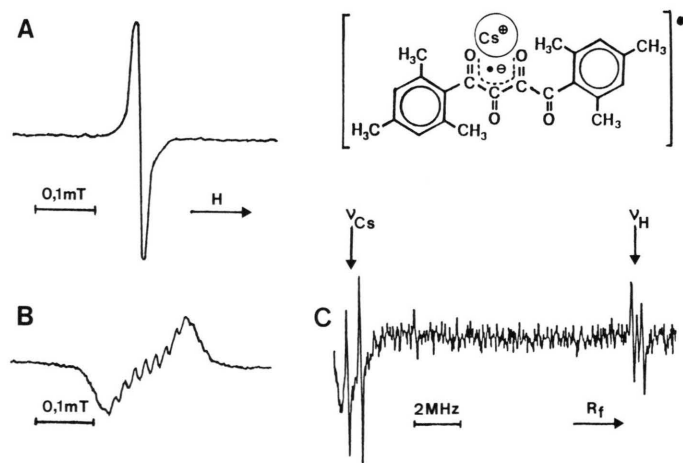


Abb. 4. ESR/ENDOR-Spektren des Cs^{\oplus} -Kontaktionenpaar-Radikals von Dimesityl-tetraketon, erzeugt durch Reduktion mit Cäsiummetall in THF: (A) „Einlinien“-ESR-Spektrum bei 295 K, (B) ESR bei 210 K und (C) ENDOR bei 190 K (13 dB Mikrowellen- und 4 dB R_f -Leistung sowie 70 kHz Modulation).

Cs⁺-Radikal-Kontaktionenpaar: Nach Reduktion von Dimesityl-tetraketon in THF mit Cäsium-Metall wird bei Raumtemperatur wiederum zunächst ein „Einlinien“-ESR-Spektrum registriert (Abb. 4: A). Bei Abkühlung auf 210 K wird die Oktett-Aufspaltung durch ein Cäsium-Gegenkation (¹³³Cs: nat. Häufigkeit 100%, I = 7/2) sichtbar (Abb. 4: B). Aus dem bei 190 K aufgenommenen ENDOR-Spektrum (Abb. 4: C) läßt sich eine ¹³³Cs-Kopplungskonstante von 0,021 mT ablesen. Wie im Falle des Na⁺-Radikal-Kontaktionenpaares (4) sind sowohl die ¹H- wie die ¹³³Cs-Kopplung temperaturabhängig:

$$a_{\text{Cs}} = 0,046 - 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ T}; (R^2 = 0,98) \quad (5a)$$

$$a_{\text{H}} = 0,060 - 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ T}; (R^2 = 0,86) \quad (5b)$$

Wie die Regressionsgerade für die ¹H-Kopplungen (5b) offenlegt, steigen beide Beträge mit sinkender Temperatur an, so daß wie beim Radikal-Kontaktionenpaar [M⁺Na⁺] (4) auf gleichartige und negative Vorzeichen der Protonen- und der Metall-Kopplungen geschlossen werden kann [12].

Ba²⁺-Radikal-Kontaktionenpaar: Dieses, wegen des zweifach positiven Gegenkations thermodynamisch stabilere Radikalkation entsteht bei der Reduktion von Dimesityl-tetraketon mit einem Barium-Metallspiegel in Ba²⁺(ClO₄⁻)₂/THF-Lösung. Sein ESR-Spektrum (Abb. 5: A) zeigt neben der intensiven Mittellinie deutlich 4 Satelliten-Signale der beiden „ESR-aktiven“ Barium-Isotope ¹³⁵Ba (nat. Häufigkeit 6,59%, I = 3/2, g_n = 1,4803) und ¹³⁷Ba (11,32%, I = 3/2, g_n = 1,656) mit vergleichbaren Kern-g-Faktoren im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1. Jede einzelne Linie des ^{135/137}Ba-Quartetts besitzt eine Intensität von etwa 5% gegenüber dem Mittel-Signal für die Ionenpaare mit den magnetisch inaktiven ^{134,136,138}Ba-Isotopen (nat. Häufigkeiten 2,4%, 7,9% und 71,7%) mit insgesamt 82% Intensität (ber. 4,5%:82% = 0,05). Demgegenüber sollten ¹³C-Satelliten bei Annahme zweier äquivalenter ¹³C-Kerne (nat. Häufigkeit 1,11%, I = 1/2) jeweils eine Linienintensität von nur etwa 1%, d. h. einen fünffach kleineren Wert aufweisen.

Hinzuweisen ist darauf, daß die aus dem ESR-Spektrum (Abb. 5: A) bereits bei Raumtemperatur ablesbare Barium-Kopplung $a_{^{135,137}\text{Ba}} = 0,145 \text{ mT}$ einer der seltenen Fälle direkt ermittelbarer Erdalkalimetall-Kopplungen darstellt und den größten Betrag aller drei untersuchten Radikal-Kon-

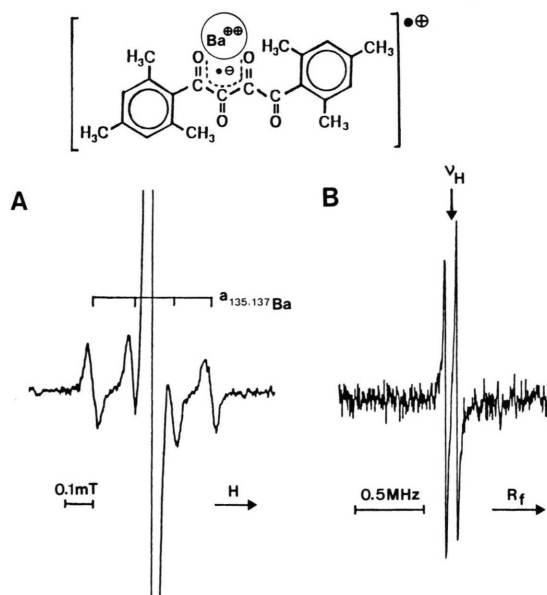


Abb. 5. ESR/ENDOR-Spektren des Ba²⁺-Ionenpaares von Dimesityl-tetraketon-Radikalanion, erzeugt durch Reduktion mit einem Barium-Metallspiegel unter Zusatz von wasserfreiem Ba²⁺(ClO₄⁻)₂ in THF bei Raumtemperatur: (A) verstärkte ESR-Randlinien bei 295 K und (B) ¹H-ENDOR-Spektrum auf der ESR-Mittellinie bei 200 K (14 dB Mikrowellen- und 3 dB R_f-Leistung sowie 70 kHz Modulation).

taktionenpaare (Tab. I) aufweist [13]. Hiermit übereinstimmend wird im ENDOR-Spektrum bei 200 K (Abb. 5: B) für die größte aller Protonenkopplungen der relativ geringe Betrag von nur 0,0097 mT gemessen (Tab. I). Die große Barium-Kopplung könnte vor allem auf die für einen Spin-Transfer günstigen Eigenschaften der Ba²⁺-Gegenkationen, deren positive Formalladungen durch die Ionenpaar-Wechselwirkung mit dem zusätzlichen Anion (ClO₄⁻)_{solv} herabgesetzt werden, zurückzuführen sein: Eine infolge geringer effektiver Kernladung verringerte Polarisierung der Keto-Gruppen Ba^{δ+}...O^{δ-}C<, d. h. die nach dem Hirota-Modell [5c, 14] relativ geringe Ladung und dafür höhere Spindichte am Carbonyl-Sauerstoff sollte die Spin-Übertragung auf das Barium-Gegenkation begünstigen. Umfangreiche Versuche, ENDOR-Spektren des vermutlich ersten ESR-spektroskopisch identifizierten Ba²⁺-Ionenpaares zu registrieren, gelingen – wie erwähnt – nur auf dem Signal der Radikalkationen mit magnetisch inaktiven Ba-Isotopen und führen zur Auflösung

Me [⊕]	T [K]	g	a _{Me^{⊕n}} (mT)	a _{H,1}	a _{H,2}	a _{13C}
(K [⊕] [2.2.2])	200	2,0056	–	0,0118	0,0054	0,39
Na [⊕]	190	2,0056	0,0606	0,0165	<0,005	–
Cs [⊕]	190	2,0053	0,0211	0,0167	<0,005	–
Ba ^{⊕2}	200	2,0049	0,145 (295 K)	0,0097	<0,005	–

Tab. I. ESR- und ENDOR-Kopplungskonstanten a_x (mT) sowie g -Faktoren des Radikalanions von Dimesityl-tetraketon und seiner Kontaktionenpaare in THF.

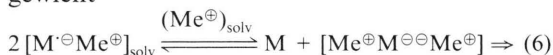
der ¹H-Kopplung (Abb. 5: B); leider bleiben alle Sättigungsexperimente auf den Ba^{⊕⊕}-Satelliten mit dem Ziel ^{135,137}Ba-ENDOR-Kopplungen zu registrieren, erfolglos.

Diskussion der Meßergebnisse

Die ESR/ENDOR-Resultate für das Radikalanion von Dimesityl-tetraketon-Radikalanion und seine Na[⊕]-, Cs[⊕]- und Ba^{⊕⊕}-Kontaktionenpaare sind in Tab. I zusammengestellt.

Die ESR/ENDOR-Daten (Tab. I) sowie die cyclovoltammetrischen Befunde (Abb. 1) seien zusammenfassend wie folgt diskutiert:

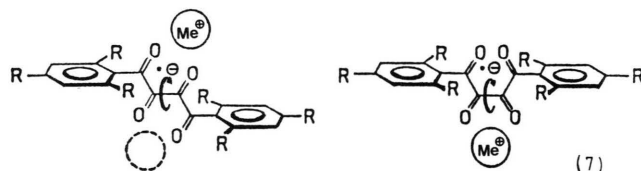
- Das Radikalanion von Dimesityl-tetraketon M[⊖] bildet mit allen hier untersuchten Gegenkationen Me^{⊕n} = Na[⊕], Cs[⊕] und Ba^{⊕⊕} Radikal-Kontaktionenpaare [M[⊖]Me^{⊕n}]^{(n-1)⊕}. Ein Entstehen des Radikaltrianions M^{⊖⊖⊖}, gegebenenfalls stabilisiert durch mehrfache Ionenpaar-Bildung, wird übereinstimmend mit den CV-Ergebnissen nicht beobachtet. Ein Gleiches gilt für Tripelion-Radikalkationen [M[⊖]Me₂[⊕]][⊕] mit den Alkali-Gegenkationen Me[⊕] = Na[⊕] oder Cs[⊕] (vgl. [5b, e]), welche sich trotz umfangreicher Bemühungen ESR-spektroskopisch nicht nachweisen lassen. Vermutlich verschieben Me[⊕]-Zusätze das Disproportionierungs-Gleichgewicht



in Richtung auf die diamagnetischen Dianion-Salze, da selbst aus verdünnten Lösungen (< 10⁻³ M) zur Aufnahme der ESR-Spektren sofort Niederschläge (6: ⇒) ausfallen. Dieser Befund ist in Einklang mit den cyclovoltammetrischen Messungen (Abb. 1: B), bei denen nach Na[⊕]B(C₆H₅)₄[⊖]-Zusatz bereits die 1. Reduktionsstufe irreversibel wird.

- Die temperaturabhängigen ²³Na- (4), ¹³³Cs- (5a) sowie ¹H-Kopplungen (5b) werden vermutlich durch die Flexibilität der Tetracarbonyl-Kette

verursacht, für die nach Kalottenmodellen vor allem folgende Konformationen günstig sein sollten:



Eine Rotation um die mittlere OC–CO-Bindung des bei Elektronenaufnahme zum Radikalanion vermutlich eingeebneten Tetraketon-Molekülgerüsts (2) würde die „all-trans“- (7: A) in eine sterisch ebenfalls mögliche „trans/cis“-Konformation (7: B) überführen, welche wie im Falle des *o*-Dimesityl-benzol-Radikalanions eine Bildung von 1,4-Dicarbonyl-Chelaten mit unerwartet großen Gegenkation-Kopplungen [13–15] ermöglichen sollte.

- Ein weiterer Hinweis auf dynamische Effekte ist dem ²³Na-ENDOR-Spektrum (Abb. 3: D) zu entnehmen, welches auf der Tieffeld-Linie des ESR-1:1:1-Quartetts (Abb. 3: A) registriert wurde. Die tieffrequente ²³Na-Linie überragt die höherfrequente in der Intensität um 40% und legt damit einen dominierenden W_{x1}-Relaxationseffekt nahe [15]. Ursache hierfür sind bei Radikal-Kontaktionenpaaren mit temperaturabhängigen Metall-Kopplungen häufig die Fluktuationen des Gegenkations [16]. Möglicherweise weisen die Ionenpaare des Dimesityl-tetraketon-Radikalanions keine besonders stabilisierte Chelat-Vorzugskonformation (7) auf, wie sie aufgrund temperaturunabhängiger Kopplungen, z. B. für die Kontaktionenpaare des *o*-Dimesityl-benzol-Radikalanions [13–15] oder des 1-Amino-anthrachinon-Radikalanions [5c] anzunehmen sind.
- Die „Einlinien“-ESR-Spektren des Radikalanions von Dimesityl-tetraketon (Abb. 2) und seiner Cs[⊕]- sowie Ba^{⊕⊕}-Kontaktionenpaare so-

wie das 1:1:1:1-²³Na-Quartett von [M[⊖]Na[⊕]] bei Raumtemperatur zeigen erst nach beträchtlicher Absenkung der Meßtemperatur ¹H-Hyperfeinaufspaltungen, welche jeweils durch die größeren Metallkopplungen überlagert werden. Wie die zwischen 290 K und 170 K linear ansteigenden Metallkopplungen (4 und 5) belegen, wird die Ionenpaar-Wechselwirkung bei tieferen Temperaturen stärker: Dies sollte nach dem literaturüblichen [14] Hirota-Modell

$\text{Me}^{\oplus} \cdots \text{O}^{\delta\ominus} \text{C} <$ zu erniedrigten Spindichten an den Keto-Sauerstoffen führen, während gleichzeitig die im π -System der benachbarten Sechsringe zunehmen.

- Die aus den Kopplungskonstanten $a_{\text{Me}^{\oplus}}$ und den an Atomstrahlen bestimmten Hyperfeinaufspaltungen $a_{\text{Me}^{\oplus}}^{\text{iso}}$ [17] nach $g_{\text{Me}^{\oplus}}^{\text{s}} = a_{\text{Me}^{\oplus}}/|Q_{\text{Me}^{\oplus}}|$ ermittelten s-Spindichten an den Metallkationenzentren betragen 0,27% für Na[⊕] ($|Q_{\text{Na}^{\oplus}}| = 22,444$ mT), 0,06% für Cs[⊕] ($|Q_{\text{Cs}^{\oplus}}| = 33,167$ mT) sowie 0,29% für Ba^{⊕⊕} ($|Q_{\text{Ba}^{\oplus\oplus}}| = 48,333$ mT) und belegen, daß eine mittlere effektive Kernladung wie im Falle von Na[⊕] oder Ba^{⊕⊕}(ClO₄[⊖]) relativ große Metall-Kopplungen bewirkt. Ungeachtet der ungeklärten Ba^{⊕⊕}-Chelatisierungs-Position im Kontaktionenpaar [Ba^{⊕⊕}M[⊖]][⊖] demonstrieren die beachtliche ^{135/137}Ba-Kopplung von 0,148 mT und der von $g = 2,0056$ im „freien“ Radikalanion infolge Spin/Bahn-Kopplung auf 2,0049 verkleinerte g-Faktor den beträchtlichen Ionenpaar-Effekt des Ba^{⊕⊕}-Gegendikations.

Insgesamt eignen sich Polyketone – insbesondere mit Mesitoyl-Substituenten [13, 14] – wegen der in ihren Radikalanionen zusätzlich negativ aufgeladenen Sauerstoff-Chelatanzgen $\delta^{\ominus}\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}^{\delta\ominus}$ für ESR/ENDOR-Untersuchungen paramagnetischer Kontakt-Ionenpaare in aprotischen Lösungen.

Experimenteller Teil

Dimesityl-tetraketon wird nach [9] in zweistufiger Synthese über 1,4-Dimesityl-3-ol-1,2,4-butantrion hergestellt: Zu 25 g (140 mmol) Mesitylglyoxal in 50 ml 95-proz. Ethanol wird 1 g (15 mmol) KCN unter Rühren zugefügt. Aus der sich rot färbenden Lösung scheiden sich gelbe Kristalle des Acyloins ab, die nach 10 min abfiltriert und aus

abs. Ethanol umkristallisiert werden; Ausb. 17,5 g (70%) mit Fp. 188 °C ([9]: 188,5–189,5 °C). Hier-von werden 15 g (43 mmol) innerhalb 10 min in 150 ml konz. HNO₃ unter Rühren eingetragen und anschließend auf dem Wasserbad auf etwa 60 °C erhitzt bis die Stickoxid-Entwicklung beendet ist. Nach Zugabe von Wasser fällt das orangerot gefärbte Dimesityltetraketon aus, welches aus CS₂ umkristallisiert wird; Ausb. 12,8 g (90%) mit Fp. = 133 °C ([9]: 133–134 °C).

Lösungsmittel werden durch mehrfache Destillation über Kalium (THF) oder über CuSO₄ (DMF) gereinigt und unter Ar aufbewahrt.

Cyclovoltammogramme: Die Meßanordnung (EG & G Princeton Applied Research) besteht aus der Potentiostat-Kombination M 173/M 276 und dem Funktionsgenerator M 175. Die als Referenzelektrode verwendete gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) ist über eine mit Vycor^R-Tips begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Meßlösung verbunden; als Arbeitselektrode dient eine „Glassy-Carbon“-Elektrode. Das Leitsalz Tetra(*n*-butyl)ammoniumperchlorat wird aus Ethanol umkristallisiert und bei 10⁻⁴ mbar getrocknet.

Erzeugung der Radikalanionen und ihrer Kontaktionenpaare: Die Reduktion mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand, Natrium, Cäsium und Barium erfolgt in einer mehrarmigen Glasapparatur (vgl. [1]), die an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen ist. Nach Einfüllen von 2 bis 5 mg Substanz, etwa 10 mg Metall und im Falle des Ba^{⊕⊕}-Kontaktionenpaares von etwa 50 mg Ba(ClO₄)₂ wird evakuiert und abgeschmolzen. Die Kalium- und Natrium-Metallspiegel werden durch wiederholte Destillation nach jeweiligem Abschmelzen erzeugt. Das reaktive Alkalimetall Cs wird aus seinem Azid mit katalytischen Mengen Fe-Pulver durch vorsichtiges Erhitzen erzeugt und abdestilliert. Ba-Pulver läßt sich vorteilhaft ebenfalls aus Ba(N₃)₂ durch Zersetzung zwischen 120 und 160 °C gewinnen. Allgemein ist bei in Glasapparaturen nicht schmelz- oder destillierbaren Metallen ein Quarzwolle-Pfropfen als Fritte zur Trennung von Lösung und Metall von Nutzen. Nach Abkühlen der Küvette werden etwa 0,5 bis 1 ml Lösungsmittel einkondensiert und vom Vakuumanschluß abgeschmolzen. Bei Kontakt der Probelösung mit dem Metallspiegel entsteht bei Kryptand-Zusatz zur Gegenkation-Komplexierung das Radikalanion, ohne denselben bilden sich die entsprechenden Radikalanionenpaare.

ESR-Spektren werden mit einem Spektrometer Varian E-9 und einer Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT gemessen und mit einer Perylen-Radikalanion-Probe ($g = 2,002656$) in einer

Doppelcavity unter identischen Bedingungen geicht.

ENDOR-Spektren registriert ein BRUKER-ESP-300-Spektrometer mit instrumentintegriertem Rechner. Feld-Frequenzstabilisierung wird mit Hilfe eines „FF-Locks“ erzielt, wobei mit Hilfe einer Standardprobe (Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal) Frequenz- sowie Feld-Schwankungen relativ zum g-Faktor der Probe durch Feldkorrektur kompensiert werden. Die NMR-Übergänge induziert eine in der Cavity angebrachte Gold-Spule,

deren überschüssige Leistung an einem 50-Ω-Endwiderstand vernichtet wird. Die verwendeten Radiofrequenzen liegen zwischen 0,1 und 35 MHz. Der angeschlossene Rechner ASPEC 3000 ermöglicht eine digitale Spektrenakkumulation.

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

-
- [1] 14. Mitt.: H. Bock, K. Ruppert und D. Fenske, *Angew. Chem.* **101**, 1717 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1685 (1989).
- [2] Dissertation P. Hänel, Universität Frankfurt (1987).
- [3] Dissertation H.-F. Herrmann, Universität Frankfurt (1989).
- [4] R. Gleiter, G. Kennrich und M. Langer, *Angew. Chem.* **98**, 1019 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 999 (1986); vgl. auch B. Gleiter und G. Kennrich, *Angew. Chem.* **98**, 452 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 449 (1986) und die jeweils zitierte Literatur.
- [5] R. L. Beddoes, J. R. Cannon, M. Heller, O. S. Mills, U. A. Patrick, M. B. Robin und A. H. White, *Austr. J. Chem.* **35**, 534 (1982) sowie M. Kaftory und M. B. Rubin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 149.
- [6] Vgl. z. B. a) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 57 (1984);
b) H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf, in H. Sakurai (Herausg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, S. 45–73, E. Horwood Lim., Chichester (1985).
c) H. Bock, B. Hierholzer und P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 791 (1987);
d) H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske und H. Goesmann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1067 (1988) oder e) H. Bock und H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7622 (1989) sowie jeweils zit. Lit.
- [7] M. B. Rubin, *Chem. Rev.* **75**, 177 (1975).
- [8] Vgl. auch L. Horner und F. Maurer, *Liebigs Ann. Chem.* **736**, 145 (1970) sowie *Chem. Ber.* **101**, 1783 (1968).
- [9] A. R. Gray und R. C. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1367 (1934).
- [10] Vgl. z. B. H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984) oder H. Bock, B. Hierholzer und D. Jaculi, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1247 (1988).
- [11] Vgl. z. B. D. A. Gustowski, M. Delgado, K. J. Gatto, L. Echegoyen und G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7553 (1986) und zit. Lit.
- [12] Vgl. z. B. J. H. Sharp und M. C. R. Symons, „Ion and Ion Pairs in Organic Reactions“, Bd. 1, Wiley-Interscience, New York (1972).
- [13] Vgl. z. B. M. Candida, B. Loia, B. J. Herold, N. M. Atherton und H. M. Novais, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1981**, 164 und zit. Lit.
- [14] Vgl. z. B. W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius und R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83**, 3402 (1979) und die dort gegebene Literaturübersicht.
- [15] Vgl. auch E. van der Drift, A. J. Dammers, J. Smidt, M. Plato und K. Möbius, *J. Magn. Reson.* **40**, 551 (1980).
- [16] Vgl. z. B. H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, „Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solutions“, VCH Publishers Inc., New York (1988) und die dort gegebene Literaturübersicht.
- [17] Vgl. die Zusammenfassung von B. A. Goodman und J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Bd. 13, S. 135 ff., Academic Press, New York (1982).