

# Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 48 [1] Titrations von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon mit Natrium- und Kaliummetall in aprotischen Lösungen

Electron Transfer and Ion Pair Formation, 48 [1]

Titrations of Tetraphenyl-*p*-benzoquinone with Sodium and Potassium Metals  
in Aprotic Solutions

Hans Bock\*, Markus Kleine

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt

*Gewidmet Professor T. Gäumann zum 70. Geburtstag*

Z. Naturforsch. **51 b**, 1222–1228 (1996); eingegangen am 25. Januar 1996

Tetraphenyl-*p*-benzoquinone Reduction, Alkaline and Alkaline Earth Metals, Aprotic Solution,  
UV/VIS Spectra

UV/VIS and ESR spectra of electron transfer reaction products in aprotic ( $c_{H^{\oplus}} < 0,1$  ppm) solution can be measured in an especially designed and sealed glass apparatus and provide information on unknown facets of the microscopic pathway through the network of interdependent equilibria. For tetraphenyl-*p*-benzoquinone in tetrahydrofuran, single-electron reduction by a sodium metal mirror produces a red solution and, unexpectedly, after addition of 2.2.2. cryptand, contact with a potassium metal mirror generates a green (!) one. For both, ESR/ENDOR spectra prove the presence of tetraphenyl-*p*-benzoquinone radical anion. UV/VIS measurements provide the clue: In the equilibrium revealed by repetitive spectra recording,  $M^{\ominus}_{solv} + Me^{\oplus}_{solv} \rightleftharpoons [M^{\ominus} \cdots Me^{\oplus}]_{solv}$ , the radical anion is green ( $\nu_m = 16900 \text{ cm}^{-1}$ ) and the contact ion pair red ( $\nu_m = 18900 \text{ cm}^{-1}$ ). On ion pair formation, therefore, the excitation energy of the radical anion increases by 0.25 eV.

## Ausgangspunkte

Kombinierte Elektronen- und ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen an Elektronentransfer-Reaktionen unter aprotischen Bedingungen können in einer neuentwickelten Ganzglasapparatur [1 - 3] (Abb. 8; Exp. Teil) durchgeführt werden: In dieser wird ein Metallspiegel erzeugt, welcher die Zielmoleküle bei jeweils kurzzeitigen Kontakten ( $< 1$  s) mit der Reaktionslösung schrittweise reduziert. Hierbei lassen sich durch UV/VIS-Messungen alle im Meßbereich absorbierenden, dia- und paramagnetischen Moleküle und Molekülionen erfassen und über die integrierten Bandenintensitäten ihre Konzentrationen abschätzen. Zusätzlich registrierte ESR/ENDOR-Signalmuster helfen Radikale und Radikalionen zu identifizieren.

Repetierend aufgezeichnete Elektronenspektren von Reaktionslösungen können sich in einem oder

mehreren Punkten schneiden. An diesen isosbestischen Punkten IP [4, 5] ändern sich die Extinktionen während des Reaktionsverlaufes nicht [ $\Delta E(\nu_{IP}) = 0$ ;  $E(\nu_{IP(t=0)}) \neq 0$ ]. Isosbestische Punkte treten nur auf, wenn sich die Absorptionsbanden von Edukten und Produkten überlappen und sind ein Beleg dafür, daß einheitlich nur eine unabhängige Teilreaktion abläuft, welche chemisch, thermisch oder photochemisch beeinflusst werden kann [6]. Vorsicht ist bei Parallel- oder Konsekutiv-Reaktionen geboten, wenn bei diesen in einem Bereich nur Spezies einer unabhängigen Teilreaktion absorbieren oder wenn es sich um aufeinander folgende, zeitlich getrennte Schritte handelt.

Diese neue Meßmethode der „Elektronentransfer-Titration“ an Alkali- oder Erdalkali-Metallspiegeln [1 - 3] ist vor allem von Interesse, wenn reversible Einelektronentransfer-Reaktionen zur Bildung von „solvens-separierten“ oder aber von „solvens-umhüllten“ Kontakt-Ionenpaaren führen können:



Die Bildung solvens-separierter oder gemeinsam

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

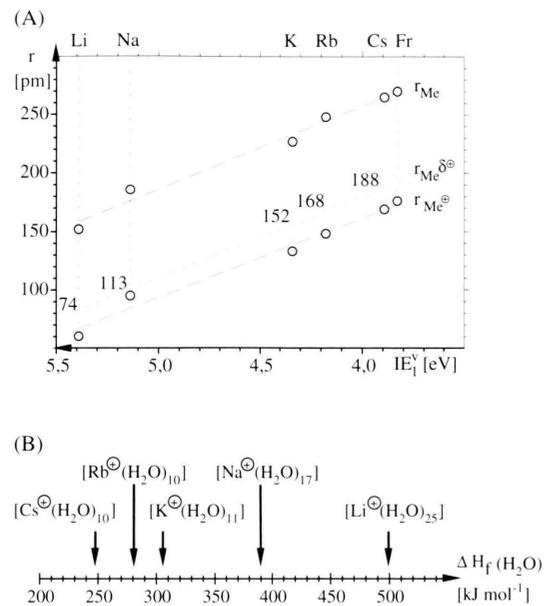


Abb. 1. (A) Korrelation der Atom- sowie Ionenradien  $r_{\text{Me}}$ ,  $r_{\text{Me}^{\delta\oplus}}$  (80% Ionencharakter) sowie  $r_{\text{Me}^{\oplus}}$  [pm] mit den ersten vertikalen Ionisierungsenergien  $\text{IE}_1^{\text{v}}$  [eV] der Alkalimetallatome und (B) Hydratationsenthalpien  $\Delta H_{\text{f}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] der nach Überführungsmessungen  $n$ -fach hydratisierten Alkalikationen  $[\text{Me}^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})_n]$ .

solvatierter Kontakt-Ionenpaare ist bei Reduktionen mit Alkalimetallen von dem gebildeten Radikalanion, der Konzentration, der Temperatur und der „Solvatationsstärke“ des Lösungsmittels [7, 8] abhängig. Die Solvatation der Alkalimetalle hängt von ihren Ionenradien ab und läßt sich mit den ersten vertikalen Ionisierungsenergien als Maß für die effektive Kernladung der Atome korrelieren [9] (Abb. 1: A).

Der Einfluß der Ionenradien auf die Kationen-Solvatation läßt sich durch die Verdopplung der Hydratationsenthalpien von Alkalimetall-Kationen vom nur zehnfach hydratisierten  $[\text{Cs}^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})_{10}]$  bis zum  $[\text{Li}^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})_{25}]$  mit drei Hydrathüllen eindrücklich veranschaulichen [10]. Auch in aprotischen Lösungen organischer Molekülanionen (1: A<sup>⊖</sup>) werden die Gleichgewichte zwischen solvens-separierten Ionenpaaren und solvens-umhüllten Kontaktionen-Aggregaten durch die unterschiedlichen Gegenkationen-Radien (1: D<sup>⊕</sup>) erheblich beeinflußt [8, 9, 11 - 19].

Zu einem weiteren Test [1 - 3] der „Alkalimetall-Titrationsmethode“ organischer Verbindungen eig-

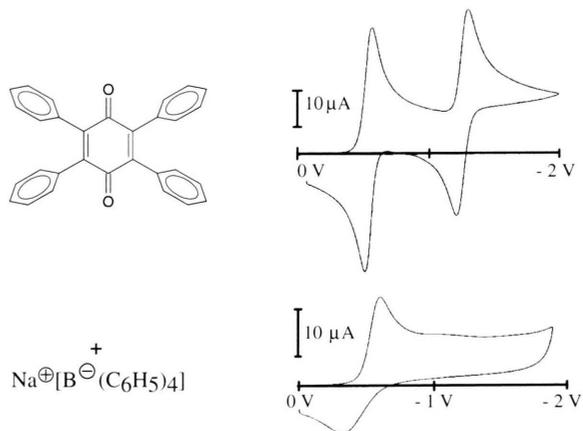


Abb. 2. Cyclovoltammogramme von Tetraphenyl-*p*-benzochinon (A) in Acetonitril mit 0,1 molarem Zusatz von Tetrabutylammonium-perchlorat sowie (B) nach Zugabe von  $\text{Na}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (GCE vs. SCE,  $\bar{v} = 100 \text{ mVs}^{-1}$ , 298 K).

net sich Tetraphenyl-*p*-benzochinon [18], dessen Kontaktionen-Bildung in Lösung durch ESR/ENDOR-Spektren [18, 19] sowie durch Kristallisation pseudopolymorpher Modifikationen [Tetraphenyl-*p*-benzochinon<sup>⊖</sup> $\text{Na}^{\oplus}(\text{Tetrahydropyran})_n$ ]<sub>∞</sub> mit  $n = 2$  oder 3 [18] (Abb. 5) dokumentiert ist. Darüber hinaus sind Chinone als Modellsysteme für Elektronentransfer-Reaktionen in biologischen Systemen von Interesse [20].

Das literaturbekannte Cyclovoltammogramm von Tetraphenyl-*p*-benzochinon in Acetonitril [21] zeigt zwei reversible Halbstufen-Reduktionspotentiale,  $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -0,57 \text{ V}$  und  $E_{1/2}^{\text{RedII}} = -1,26 \text{ V}$ . Ersteres ist dem von *p*-Benzochinon ( $E_{1/2}^{\text{RedI}} = -0,51 \text{ V}$  [22]) vergleichbar und die zwischen 46° und 72° verdrehten [18] Phenylringe wirken daher bestenfalls als schwache  $\pi$ -Donator-Substituenten. Zusatz eines Überschusses von Lithium- oder Natrium-Tetraphenylborat verändert die unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Cyclovoltammogramme (Abb. 2) drastisch.

Wie ersichtlich wird das zweite Halbstufen-Reduktionspotential so stark erniedrigt, daß nur noch eine quasireversible (Abb. 2: Zusatz von  $\text{Na}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ) oder sogar eine irreversible Welle (Zusatz von  $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ) zu erkennen ist. Diese literaturbekannte Veränderung in Cyclovoltammogrammen [23] weist auf die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren (1) hin, welche die Einlagerung des zweiten Elektrons erleichtern.

Nach der Alkalimetall-Reduktion kann in aprotischen Lösungen ENDOR-spektroskopisch die Bildung der Kontaktionenpaare [Tetraphenyl-*p*-benzochinon<sup>⊖</sup>Me<sup>⊕</sup>] (Me = Li<sup>⊕</sup>, Na<sup>⊕</sup>, Rb<sup>⊕</sup> und Cs<sup>⊕</sup>) und der Kontaktionentripel [Tetraphenyl-*p*-benzochinon<sup>⊖</sup>(Me<sup>⊕</sup>)<sub>2</sub>] mit zwei teils ungleichen Kationen Me<sup>⊕</sup> = Li<sup>⊕</sup>, Na<sup>⊕</sup> und Cs<sup>⊕</sup> nachgewiesen [18] und von [Tetraphenyl-*p*-benzochinon<sup>⊖</sup>Na<sup>⊕</sup>(Tetrahydropyran)<sub>2</sub>] die Einkristallstruktur bestimmt werden [18].

### Die Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzochinon mit Natriummetall

Die während der Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzochinon in Tetrahydrofuran an einem Natrium-Metallspiegel in der geschlossenen Glasapparatur (Abb. 8) repetierend aufgezeichneten Elektronenspektren (Abb. 3) liefern folgende Zusatzinformationen: Die lichtempfindliche THF-Lösung der Ausgangsverbindung zeigt Absorptionsmaxima bei 29700 (lg ε = 3,81) sowie 42800 cm<sup>-1</sup> (lg ε = 4,53), welche mit Literaturwerten in Dioxan-Lösung (ν<sub>m</sub> = 29.500 und 42.750 cm<sup>-1</sup> [24]) übereinstimmen (Abb. 3: A). Die Natrium-Reduktionsprodukte weisen Absorptionsbanden mit Maxima bei 18900, 21900 sowie 32900 cm<sup>-1</sup> auf (Abb. 3: B) und werden dem gleichzeitig ESR/ENDOR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalanion zugeordnet (Abb. 4). Der zeitliche Verlauf der Reduktion durch wiederholte Kurzzeit-Kontakte der Lösung mit dem Natrium-Metallspiegel (Abb. 8) ist in den UV/VIS-Spektren an den beiden isobestischen Punkten bei 26200 und 31000 cm<sup>-1</sup> zu erkennen (Abb. 3:○); in verdünnten Lösungen kann ein weiterer isobestischer Punkt bei 40900 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden (Abb. 3): Die Intensitäten der dem Tetraphenyl-*p*-benzochinon zugeordneten Absorptionsbanden sinken (Abb. 3:▼); die seines Radikalanions nehmen zu (Abb. 3:▲). Das Auftreten von drei isobestischen Punkten (Abb. 3: ○) belegt, daß der Elektronentransfer ohne feststellbare Nebenreaktion erfolgt.

Die durch Natrium-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzochinon in THF erhaltene rote Lösung zeigt ein aufgelöstes „Einlinien“-ESR-Spektrum und ein aufgelöstes ENDOR-Signalmuster (Abb. 4: A): Die erkennbaren fünf <sup>1</sup>H-Hyperfein-Aufspaltungen um etwa 14,5 MHz belegen das Entstehen eines Kontaktionenpaares, dessen Phenyl-Substituenten in-

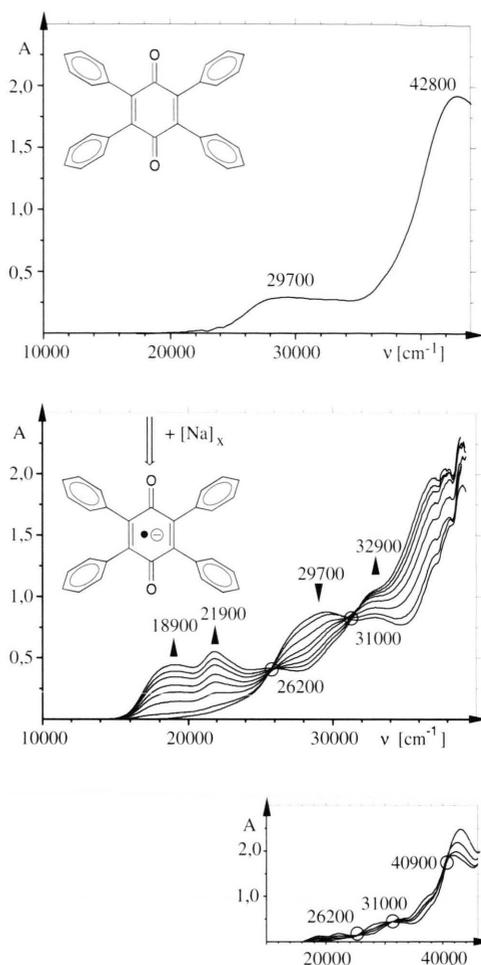


Abb. 3. UV/VIS-Spektren (A) von Tetraphenyl-*p*-benzochinon in Tetrahydrofuran bei 295 K und (B) elektrochemisch verfolgter Verlauf seiner „Redox-Titration“ an einem Natrium-Metallspiegel (○: isobestische Punkte [cm<sup>-1</sup>]; ▲ und ▼: Intensitätsänderungen; vgl. Text).

folge des „angedockten“ Na<sup>⊕</sup>-Kations paarweise inäquivalent werden. Ihre spektroskopisch gestützte Zuordnung zu den Wasserstoffen H und H' der unterschiedlich verdrillten Phenylringe ist a<sub>H<sub>o</sub></sub> = -0,012 mT, a<sub>H<sub>m</sub></sub> = +0,008 mT, a<sub>H<sub>p</sub></sub> = -0,012 mT, a<sub>H<sub>o'</sub></sub> = -0,020 mT, a<sub>H<sub>m'</sub></sub> = +0,015 mT sowie a<sub>H<sub>p'</sub></sub> = -0,024 mT [18] (Abb. 4). Zusätzlich kann die <sup>23</sup>Na-Metallkopplung a<sub>Na<sup>⊕</sup></sub> = +0,009 mT, zentriert um die charakteristische Kernfrequenz, ermittelt werden. Im General-Triple-Experiment (Abb. 4: B) zeigt das <sup>1</sup>H-Signalspaar a<sub>H<sub>m</sub></sub> und a<sub>H<sub>m'</sub></sub> entgegengesetztes Vorzeichen und wird beim „freien“ Radikalanion wegen der positiven Kopplung den *meta*-Po-

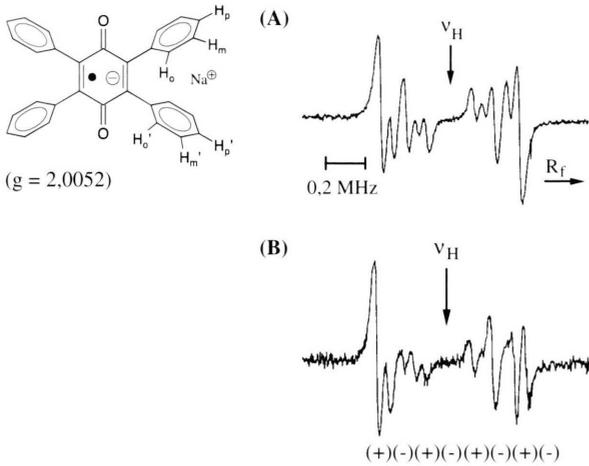


Abb. 4. Durch Natrium-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon erzeugtes Kontaktionenpaar [Tetraphenyl-*p*-benzoquinon<sup>•-</sup>Na<sup>+</sup>] bei 180 K: (A) ENDOR- sowie (B) General-Triple-Spektrum (vgl. Text).

sitionen der verschiedenartigen Phenylringe zugeordnet. Allgemein sollte jeweils die größere <sup>1</sup>H-Kopplung  $a_H < a_H'$  denjenigen Phenyl-Substituenten zuzuordnen sein, deren benachbarte Carbonylgruppe keinen Alkalimetallkation-Kontakt aufweist, da der durch die Kationen-Assoziation induzierte Ladungstransfer einen entgegengesetzten Spintransfer verursacht [25]. Die kleinsten negativen <sup>1</sup>H-Hyperfein-Aufspaltungen sollten daher von den ortho- und *para*-Ringwasserstoffen der „kontaktnahen“ Phenylsubstituenten hervorgerufen und wegen ihrer geringen Unterschiede nicht mehr aufgelöst werden. Die Na<sup>+</sup>-Kopplungskonstante besitzt ein positives Vorzeichen und das Na<sup>+</sup>-Kation sollte sich daher nach dem Hirota-Modell [26] oberhalb der Knotenebene  $\pi_{CO}$  befinden.

Dieser Sachverhalt wird in der Tat durch die Kristallisation des Radikalanion-Salzes [Tetraphenyl-*p*-benzoquinon<sup>•-</sup>Na<sup>+</sup>(Tetrahydropyran)<sub>2</sub>], welche aus einer Tetrahydropyran-Lösung gelingt und durch dessen Strukturbestimmung bestätigt: Diese ergibt gewinkelte Polymerstränge entlang der kristallographischen X-Achse (Abb. 5: A), in denen die Semichinon-Radikalanionen beidseits durch zweifach ether-solvatisierte Natrium-Kationen verknüpft sind. Die beiden Semichinon-Ebenen der an ein Kation koordinierten Radikalanionen sind um 52° gegeneinander verdreht (Abb. 5: B), so daß die Phenylsubstituenten entlang eines Stranges jeweils „auf Lücke“ stehen. Die Stränge werden durch die

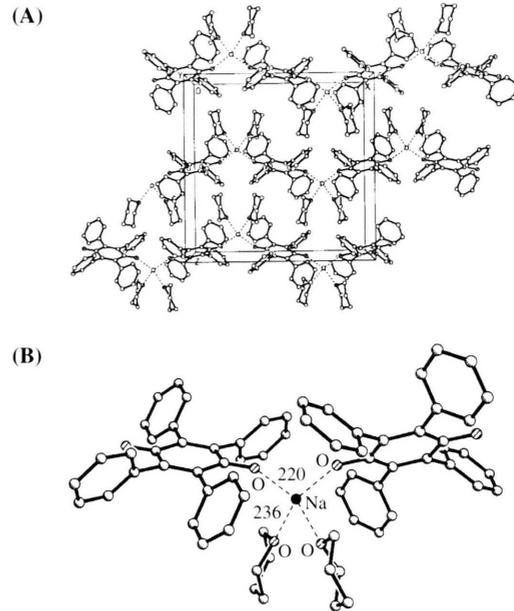


Abb. 5. Einkristallstruktur von [Tetraphenyl-*p*-benzoquinon<sup>•-</sup>Na<sup>+</sup>(Tetrahydropyran)<sub>2</sub>] bei 200 K: (A) Einheitszelle (orthorhombisch, Pcca, Z = 4) entlang der X-Achse und (B) Na<sup>+</sup>-Koordination des Tetraphenyl-*p*-benzoquinon-Radikalanions (vgl. Text).

158°-Winkel zwischen den Längsachsen der Semichinon-Radikalanionen gewellt und die Tetrahydropyran-Solvatliganden ragen jeweils wechselseitig in die Hohlräume zwischen den Strängen. Die Kontaktabstände zwischen Na<sup>+</sup>-Kation und den beiden negativ geladenen Sauerstoffzentren der Semichinone sind mit 220 pm um 16 pm kürzer (Abb. 5: B) als die zu den beiden Tetrahydropyran-Sauerstoffzentren; der Winkel C=O...Na<sup>+</sup> zwischen der Carbonylgruppe und den Na<sup>+</sup>-Kation beträgt 151°. Der Abstand zwischen Na<sup>+</sup> und der Knotenebene  $\pi_{CO}$  beträgt 62 pm und bestätigt die aus den Vorzeichen der ENDOR-Kopplungskonstanten gezogenen Schlußfolgerungen.

Ein Strukturvergleich von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon und seinem Radikalanion [18] läßt den beginnenden Übergang zum Hydrochinon-Derivat erkennen: Die C=C-Doppelbindungen verlängern sich um 3 pm auf 138 pm, die C-C-Einfachbindungen verkürzen sich um 3 pm auf 145 pm und die C=O-Bindungslängen werden um 5 pm auf 127 pm gestreckt.

Angemerkt sei noch, daß die Natriummetall-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon

in THF-Lösung mit Zusatz von Dibenzo-18-Krone-6 nicht das erwartete „solvens-separierte“ Ionenpaar {[Tetraphenyl-*p*-benzoquinon<sup>•-</sup>] [Na<sup>+</sup>(Dibenzo-18-Krone-6)]}, sondern das Natrium-Kontaktionenpaar [Tetraphenyl-*p*-benzoquinon<sup>•-</sup>Na<sup>+</sup>(Dibenzo-18-Krone-6)] liefert [18]. Offensichtlich ist die Assoziationskonstante des Na<sup>+</sup>-Gegenkations an das Radikalanion so groß, daß der Kronenether „extern“ koordiniert wird.

### Die Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon mit Kaliummetall

Die Einelektronen-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in THF-Lösung mit einem Zusatz von (2.2.2.)-Kryptand durch Kontakt mit einem Kalium-Metallspiegel erzeugt nicht, wie bei der vorstehend beschriebenen Natrium-Titration (Abb. 3) eine rote, sondern eine grün gefärbte Lösung des Radikalanions. Sein ESR-Spektrum zeigt bei  $g = 2,0052$  ein einziges unaufgelöstes Signal mit einem Peakspitzen-Abstand von 0,086 mT. Im 200 K-ENDOR-Spektrum lassen sich bei extrem kleiner Modulationsamplitude des  $R_f$ -Feldes (8 kHz) drei <sup>1</sup>H-Kopplungen erkennen, von denen nach einem General-Triple-Experiment die beiden größten und die kleinste entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen. Untersuchungen mit teildeuterten Phenylsubstituenten [27] belegen für <sup>1</sup>H-Zentren in *meta*-Position stets positive Kopplungen und daher sollte im Tetraphenyl-*p*-benzoquinon-Radikalanion die kleinste Kopplung den *meta*-Ringwasserstoffen und die größte denen in *para*-Stellung zuzuordnen sein. Eine solche Reihenfolge der <sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten-Beträge  $|a_{H_p}| > |a_{H_o}| > |a_{H_m}|$  würde mit ENDOR-Messungen an den Radikalanionen von 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin [28] und 1,2-Diphenylbenzol [29] übereinstimmen.

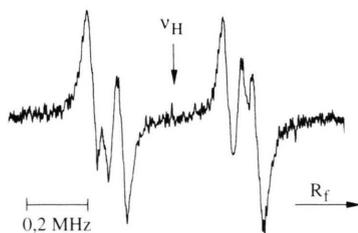


Abb. 6. ENDOR-Spektrum des durch Kalium/(2.2.2)-Kryptand-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon erzeugten Radikalanions bei 200 K (vgl. Text).

Ausgangspunkt der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen zur „Redox-Titration“ von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon an einem Kalium-Metallspiegel (Abb. 8; Exp. Teil) waren die unerklärlichen Farbunterschiede der durch Natrium- oder Kalium/(2.2.2.-Kryptand)-Reduktion erzeugten roten oder grünen Radikalanion-Lösungen in THF (Abb. 3 und 7). Die unter aprotischen Bedingungen durchgeführte schrittweise Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in Tetrahydrofuran-Lösung unter Zusatz von (2.2.2.)-Kryptand mit Kaliummetall liefert ein der Natrium-Reduktion ähnliches UV/VIS-Bandenmuster: Es treten wiederum drei isosbestische Punkte (Abb. 7: ○) bei 25700, 30900 und 40900 cm<sup>-1</sup> auf, von denen der letzte mit dem bei der Natrium-Reduktion aufgefundenen übereinstimmt (Abb. 3), während die beiden niedrigerer Anregungsenergie um jeweils 500 cm<sup>-1</sup> langwellig verschoben sind. Ursache hierfür ist die von 16900 cm<sup>-1</sup> mit K<sup>+</sup>-Gegenkation um 2000 cm<sup>-1</sup> auf 18900 cm<sup>-1</sup> mit Na<sup>+</sup>-Gegenkationen erhöhte längstwellige Anregungsenergie des Radikalanions. Zusätzlich läßt sich ESR-spektroskopisch ausschließlich für Na<sup>+</sup>-Gegenkationen die Bildung

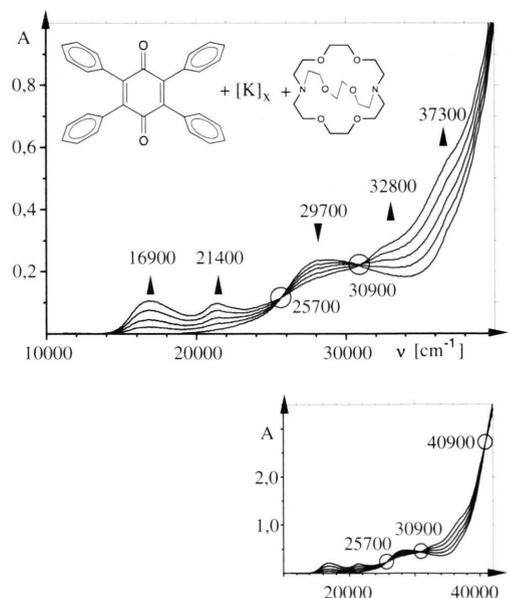
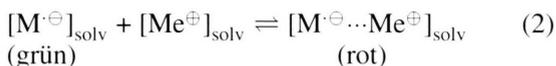


Abb. 7. UV/VIS-spektroskopischer Verlauf der „Redox-Titration“ von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in THF-Lösung mit (2.2.2)-Kryptand-Zusatz an einem Kalium-Metallspiegel mit zusätzlichem Ausschnitt bis 46.000 cm<sup>-1</sup> (▲ und ▼: Intensitätsänderungen; ○: isosbestische Punkte [cm<sup>-1</sup>]; vgl. Text).

eines Kontaktionenpaares  $[M^{\ominus}Na^{\oplus}]$  nachweisen [18]. Auch für die Kalium-Reduktion erlauben die gleichzeitig mit dem Auftreten des ESR-Signals beobachteten Intensitätserhöhungen der Banden bei 16900, 21400, 32800 und 37300  $cm^{-1}$  (Abb. 7) eine zweifelsfreie Zuordnung zum Radikalanion von Tetrphenyl-*p*-benzochinon.

Ein Vergleich der UV/VIS-Spektren (Abb. 3 und 7) erklärt den unerwarteten „optischen“ Unterschied der grünen und roten Radikalanion-Lösungen: Die grüne THF-Lösung des „freien“ Tetrphenyl-*p*-benzochinon-Radikalanions, welche durch Kalium-Reduktion unter Zusatz von (2.2.2)-Kryptand erzeugt wird, besitzt eine nieder-energetische Absorptionsbande mit Maximum bei 16900  $cm^{-1}$ , während das Maximum dieser Absorptionsbande beim  $Na^{\oplus}$ -Kontaktionenpaar um 2000  $cm^{-1} \approx 0,25$  eV (!) zu höherer Anregungsenergie verschoben wird. Durch Komplexbildung des Kalium-Kations wird das Kontaktionenpaar-Bildungsgleichgewicht somit zugunsten des solvens-separierten Ionenpaares verschoben.



Die ESR-spektroskopischen Ergebnissen stützen die elektronenspektroskopischen Untersuchungen. Der „optische“ Eindruck, es handle sich um zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte, kann somit widerlegt und der Farbunterschied der beiden Radikalanion-Lösungen plausibel erklärt werden.

### Experimenteller Teil

**Ausgangsverbindung:** Tetrphenyl-*p*-benzochinon wird nach der literaturbekannten [18, 30] Synthese dargestellt. Na und K werden von ihrer Oxidschicht befreit, in Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**Lösungsmittel:** Tetrahydrofuran wird zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung am Rückfluß gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß mit Anschluß zur Evakuierung abdestilliert.

**Cyclovoltammetrische Messungen** von Tetrphenyl-*p*-benzochinon werden in Acetonitril mit 0,1 molarem Zusatz von Tetrabutylammonium-perchlorat als Leitsalz sowie nach Zugabe von  $Na^{\oplus}[B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$  (Abb. 2) oder  $Li^{\oplus}[B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$  (GCE vs. SCE,  $\bar{v} = 100$  mV  $s^{-1}$ ) bei 298 K durchgeführt.

**Cyclovoltammogramme** werden mit einem Geräteensemble von Princeton-Applied-Research (Potentiostat M173, Funktionsgenerator M175, XY-Schreiber RE0074) aufgenommen.

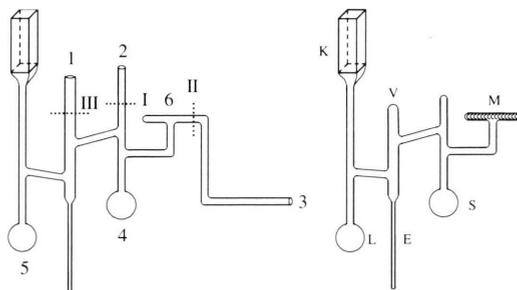


Abb. 8. Glasapparatur für kombinierte UV/VIS- und ESR/ENDOR-spektroskopische Untersuchungen unter aprotischen Bedingungen. Es bedeuten I - III: Abschmelzstellen; K: Küvette; V: abgeschmolzener Vakuum-Anschluß; M: Metallspiegel; S: Substanz und E: ESR-Kapillare (vgl. Text).

*Elektronenspektroskopische Untersuchungen* unter aprotischen Bedingungen erfolgen in für kombinierte UV/VIS- und ESR-Messungen geeigneten Glasapparaturen (Abb. 8), an welche durch ein Übergangsstück von Suprasil-Quarzglas auf Duran-Glas spezielle Küvetten (Hellma QS-221.001) angeschmolzen werden.

Die Glasapparatur wird bei (1) an eine Hochvakuum-Linie angeschlossen, bei (2) und (3) mit Gummistopfen verschlossen, evakuiert und ausgeheizt. Nach Abkühlen werden die zu untersuchenden Substanzen in einem Ar-Strom in den Kolben (4) eingebracht und an der Stelle (I) abgeschmolzen. Das zur Reduktion verwendete Alkalimetall wird bei (3) in einem Ar-Strom eingebracht, in Richtung (6) mehrfach sublimiert und an der Stelle (II) wird abgeschmolzen. Das Lösungsmittel wird aus einer Vorratsampulle in den Kolben (5) einkondensiert und mehrfach entgast. Nach erneutem Evakuieren wird bei (III) abgeschmolzen. Die Titration mit Alkalimetall erfolgt durch mehrere, jeweils kurzzeitig ( $< 1$  s) Kontakte der Lösung mit dem Metallspiegel (M). Geschicktes Drehen der abgewinkelten und kühlbaren Präparations- und Meßzelle erlaubt Herstellen, Verdünnen und Konzentrieren der Untersuchungslösungen (L + S), ihren zeitlich begrenzbaren Kontakt mit einem blanken Metallspiegel (M) und das Registrieren ihrer UV/VIS- sowie ESR/ENDOR-Spektren (K + E).

*UV/VIS-Spektren* werden mit einem Spektralphotometer Beckman DU-64 aufgezeichnet, das durch einen Rechner 80386 mit mathematischem Coprozessor gesteuert wird. Die Spektrenauswertung erfolgt mit dem Programm DataLeader der Firma Beckman.

*ESR-Spektren* werden mit einem Varian E-9-Spektrometer (Meßfrequenz  $\sim 9,1$  GHz, Magnetfeldstärke  $\sim 330$  mT, Feldmodulation  $\sim 100$  kHz) aufgenommen. Die Meßtemperatur regelt eine Temperiereinheit Bruker ER 4111 VT. Eichung zur g-Faktor-Bestimmung

erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lösung des Perylen-Radikalanions ( $g = 2,002656$ ) in einer Doppelcavity.

*ENDOR- und General-Triple-Spektren* werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220D bei  $\sim 9,1$  GHz und einer maximalen Leistung von 430 mW registriert. Ein Wavetek-Rf-Signalgenerator liefert die für NMR-Übergänge nötigen Radiofrequenzen von 0,01 - 30 MHz. Mit Hilfe der Standardprobe von Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal in einer Microcavity sorgt ein Field/Frequency-Lock für die Korrektur von Feld- und Frequenzschwankungen.

Die Steuerung des Spektrometers, die digitale Spektren-Akkumulation sowie die Auswertung der Spektren erfolgt mit einer Rechneinheit ESP 300. Eine Temperiereinheit Bruker ER 4111 ET gewährleistet konstante Meßtemperatur.

#### Dank

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Hessen und der A. Messer-Stiftung gefördert.

- [1] 47. Mitteilung: H. Bock, M. Kleine, Z. Naturforsch. **51b**, 1215 (1996).
- [2] H. Bock, M. Kleine, Angew. Chem. **108**, (1996); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **35**, (1996), im Druck und zit. Lit.
- [3] H. Bock, M. Kleine, Helv. Chim. Acta **79**, (1996), im Druck.
- [4] M. Klessinger, J. Michl: Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, VCH Publishers Inc., New York (1995).
- [5] Vgl. z.B. H. L. Schläfer, O. Kling, Z. Elektrochem. **65**, 142 (1960) oder Angew. Chem. **68**, 667 (1956).
- [6] H. Mauser: Formale Kinetik - Experimentelle Methoden der Physik und der Chemie, Band I, S. 297 ff., Bertelsmann Universitätsverlag, Oldenburg (1974).
- [7] M. Szwarc (Herausg.): Ions and Ion Pairs in Organic Reactions, Vol. I + II, Wiley-Interscience, New York (1972) und zit. Lit.
- [8] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, Angew. Chem. **106**, 931 (1994); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 875 (1994).
- [9] Vgl. z. B. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, Angew. Chem. **104**, 564 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **31**, 550 (1992).
- [10] N. Wiberg; Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91 - 100 Auflage, S. 954, de Gruyter, Berlin (1985).
- [11] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, J. Am. Chem. Soc. **117**, 3869 (1995).
- [12] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, Angew. Chem. **108**, 220 (1996); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **35**, 631 (1996).
- [13] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1996), im Druck.
- [14] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, Z. Naturforsch. **49b**, 1339 (1994).
- [15] H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, E. Mihokova, Helv. Chim. Acta **77**, 41 (1994).
- [16] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, J. Am. Chem. Soc. **114**, 6907 (1992).
- [17] Vgl. auch H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessmann, Angew. Chem. **100**, 1125 (1988); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **27**, 1067 (1988).
- [18] H. Bock, A. John, M. Kleine, C. Näther, J. W. Bats, Z. Naturforsch. **49b**, 529 (1994) sowie H. Bock, A. John, C. Näther, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1994**, 1939.
- [19] A. John, H. Bock, Z. Naturforsch. **50b**, 1699 (1995).
- [20] Vgl. z. B. A. L. Lehninger, D. L. Nelson, M. L. Cox: Prinzipien der Biochemie, 2. Aufl., Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg (1994) und zit. Lit.
- [21] S. Berger, A. Rieker, Tetrahedron **28**, 3123 (1972).
- [22] Vgl. z. B. J. Bernstein, M. D. Cohen, L. Leiserowitz, in S. Patai (Herausg.): The Chemistry of Quinonoid Compounds Vol. I, S. 37; Wiley-Interscience, London (1974).
- [23] Vgl. z. B. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution; VCH-Verlag, Weinheim (1988) und zit. Lit.
- [24] K. Wallenfels, W. Draber, Tetrahedron **20**, 1889 (1964).
- [25] Ausgewählte eigene Ergebnisse: a) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, Angew. Chem. **96**, 74 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 57 (1984); b) H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz; Angew. Chem. **99**, 811 (1987), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 791 (1987); c) H. Bock, H. F. Herrmann, J. Am. Chem. Soc. **111**, 7622 (1989); d) H. Bock, P. Hänel, H. F. Herrmann, Z. Naturforsch. **45b**, 1197 (1990); e) H. Bock, H. F. Herrmann, New J. Chem. **16**, 29 (1992); f) H. Bock, P. Hänel, Z. Naturforsch. **47b**, 533 (1992). Vgl. auch [9, 11 - 18] sowie jeweils zit. Lit.
- [26] Vgl. hierzu W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, J. Phys. Chem. **83**, 3402 (1979) und zit. Lit.
- [27] R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga, K. Roth, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4278 (1977).
- [28] K. Grein, B. Kirste, H. Kurreck, Chem. Ber. **114**, 254 (1981).
- [29] R. Biehl, K. P. Diense, K. Möbius, Chem Phys. Lett. **10**, 605 (1971).
- [30] Vgl. auch P. Yates, J. E. Hyre, J. Org. Chem. **27**, 4101 (1962) sowie W. Ried, E. König, Liebigs Ann. Chem. **1972**, 757.