

Strukturen ladungsgestörter oder räumlich überfüllter Moleküle, 108 [1] Strukturänderungen bei der Zweifach-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan zu seinem Dianion

Structures of Charge-Perturbed or Sterically Overcrowded Molecules, 108 [1]
 Structural Changes of Tetraphenyl-*p*-quinodimethane on Twofold Reduction to its Dianion

Hans Bock*, Claudia Arad, Christian Näther, Ilka Göbel, Andreas John

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

Professor Hans Georg von Schnering zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1391–1399 (1996); eingegangen am 15. November 1995

Crystal Structure, Tetraphenyl-*p*-quinodimethane Dianion, Cyclovoltammetry,
 ESR/ENDOR Measurements, MNDO Calculations

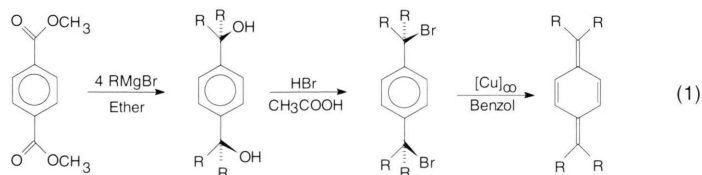
The two-electron reduction of tetraphenyl-*p*-quinodimethane M via its radical anion M^{\ominus} to its dianion $M^{2\ominus}$ is explored both by cyclovoltammetry and ESR/ENDOR spectroscopy. Contact of the diglyme solution with added 15-crown-5 under aprotic conditions with a sodium metal mirror yields black crystals of a solvent-separated contact ion triple $[M^{2\ominus}][Na^+(OCH_2CH_2)_5(H_3CO(CH_2CH_2O)_5CH_3)]_2$. The two-electron-insertion into the *p*-quinodimethane derivative $R_2C=C(HC=CH)_2C=CR_2$ changes its structure drastically to that of a twofold carbanion substituted benzene, $R_2C^{2\ominus}-(C_6H_4)-CR_2$. MNDO calculations provide a rationale for both the tremendous solvation of a Na^+ center coordinated to seven oxygen centers of 15-crown-5 and of one diglyme molecule and the structural changes as well as the charge distribution in the unique Tetraphenyl-*p*-quinodimethane dianion $(H_5C_6)_2C^{2\ominus}-(C_6H_4)-C(C_6H_5)_2$, in which the two negative charges are largely localized at the carbanion center of the benzene *p*-substituents.

Ausgangspunkte

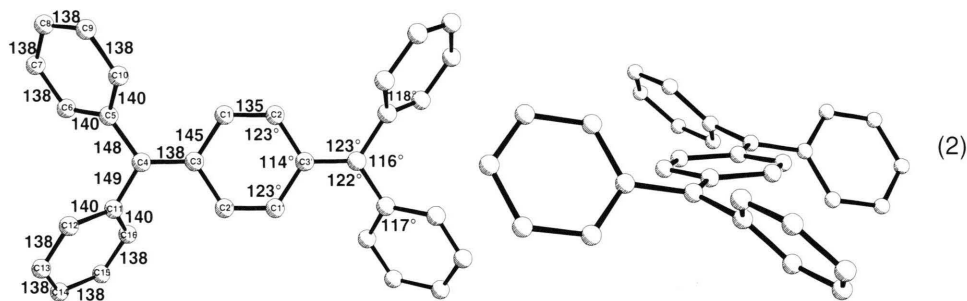
Tetraphenyl-*p*-chinodimethan, erstmals 1904 von Thiele dargestellt [3], ist im Vergleich zum Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ), dessen Salze organische Leiter sind und teils Ferromagnetismus aufweisen [4], bislang wenig untersucht worden.

Die literaturbekannte Synthese erfolgt in drei Stufen [3] (vgl. Exp. Teil) durch vierfache Grignard-Phenylierung von Terephthalsäuredimethylester zum 1,4-Bis(hydroxyphenylmethyl)-cyclohexa-2,5-dien, dessen Bromierung zu 1,4-Bis-(bromdiphenylmethyl)-cyclohexa-2,5-dien und anschließende zweifache Debromierung mit Kupfer.

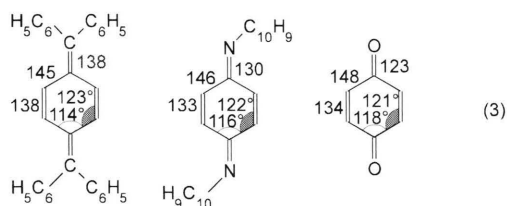
Eine Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse [4] belegt für Tetraphenyl-*p*-chinodimethan C_1 -Symmetrie (2: Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]). Das *p*-Xylylen-Gerüst C–C₆–C ist planar, die terminalen Gruppen CC₂ sind um 14° gegeneinander verdreht und die unverzerrt hexagonalen Phenylringe sind um Torsionswinkel von 38° und 49° aus diesen C₂C-Ebenen ausgelenkt. Die Verbindung ist - wie ihr Trivialname „*p*-Chinodimethan“ ausdrückt - ein H₂C-iso(valenz)elektronisches *p*-Benzochinon-Derivat, dessen externe C=C-Bindung vermutlich infolge der van der Waals-Überlappung der ortho-Phenylwasserstoffe [5–7] auf 138 pm gedehnt ist [8]. Ein Vergleich mit



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



Gerüststrukturen ausgewählter iso(valenz)elektronischer Verbindungen wie N,N'-Di(β -naphthyl)-*p*-chinodiiimin [9] und *p*-Benzochinon [10] oder seiner nicht cyanin-gestörten Derivate wie des 2,5-Bis(trimethylsilyl)-substituierten [10] liefern zusätzliche Informationen über die Cyclohexadien-2,5-Ringe:



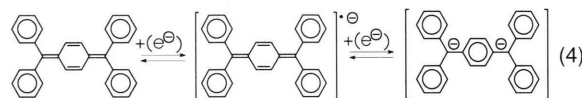
Wie ersichtlich sinken bei nur geringfügig geänderter Sechsring-Geometrie insbesondere die Abstände C=X der externen Doppelbindungen von 138 pm für C=C über 130 pm für C=N auf 123 pm für C=O und illustrieren die Wirkung der von X=C zu X=O beträchtlich zunehmenden effektiven Kernladungen.

Tetraphenyl-*p*-chinodimethan gehört zu den organischen Verbindungen, für die energetisch niedrige Triplett-Zustände [11] oder sogar ein Triplett-Biradikal-Grundzustand [12] erwartet werden. ESR-spektroskopische Untersuchungen, bei denen weder im Hochfeld- noch im Halbfeld-Bereich ein Signal detektiert werden konnte, belegen jedoch einen Singulett-Grundzustand [13].

Die beiden ersten Halbstufen-Reduktionspotentiale für Tetraphenyl-*p*-chinodimethan sind polarographisch in Benzonitril-Lösung zu $E_{1/2} = -1.45$ V und $E_{1/2} = -1.75$ V bestimmt worden [14]. Die beiden Einelektronen-Einlagerungen führen über das stabile Radikalanion zum Dianion. Im Gegensatz zum vieluntersuchten Elektronenakzeptor-Molekül Tetracyan-*p*-chinodimethan, dessen Radikalanion-Salze [TCNQ⁻Na⁺] [15a] und [TCNQ⁻K⁺] [15b] kristallisiert und strukturell charakterisiert werden konnten, fehlen nach Recherche in der Cambridge

Structural Database [16] bislang analoge Struktur-befunde für Anion-Salze von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan (2).

Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen ist es, die Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan unter aprotischen Bedingungen cyclovoltammetrisch, sowie ESR/ENDOR-spektroskopisch zu verfolgen.



Von besonderem Interesse war, ob für ein gegebenenfalls kristallisierbares Radikalanion- oder Dianion-Salz durch Strukturbestimmung für den zentralen Sechsring cyclische Delokalisation in einem 1,4-di(Carbanion)-substituierten Benzol-Derivat nachzuweisen ist.

Cyclovoltammetrische und ESR/ENDOR-spektroskopische Messungen

Das Cyclovoltammogramm von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in Tetrahydrofuran-Lösung mit Tetrabutylammonium-perchlorat als Leitsalz (Abb. 1) zeigt eine quasi-reversible (Tab. 1: $\Delta E = 270$ mV, $v = 100$ mV/s) erste Reduktionsstufe bei -1.60 V. Die zweite Stufe mit $E_{pc} = -1.86$ V ist irreversibel; jedoch ist ein Reoxidationspeak angedeutet (Abb. 1: A). Infolge Überlappung beider Reduktionsstufen lassen sich die Reoxidationspeaks nur näherungsweise bestimmen und die Stromhöhen nicht angeben (Tab. I).

Nach den geschwindigkeitsabhängigen Messungen (Abb. 1: A) nimmt mit steigender Vorschubgeschwindigkeit die Intensität der zweiten Reduktionsstufe relativ zur ersten zu. Dieser Befund

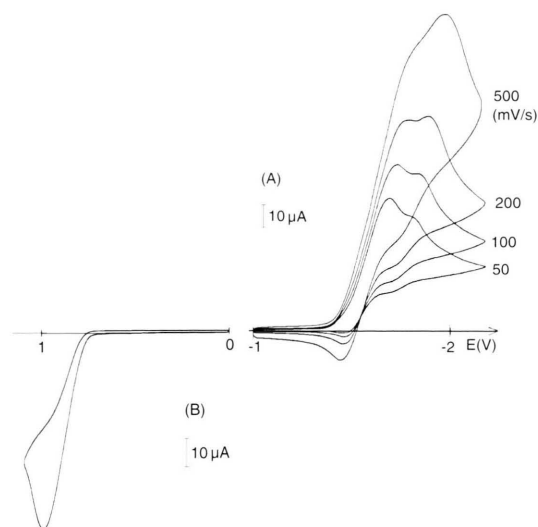


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in THF/0.1 M (Bu)₄N⁺ClO₄⁻ (GCE vs. SCE, 295 K): (A) Geschwindigkeitsabhängige Messung mit $v = 50, 100, 200, 500$ mV/s und (B) Oxidationsbereich.

läßt sich mit der Annahme erklären, daß das Produkt der ersten Reduktionsstufe eine Folgereaktion eingeht, welche durch eine hohe Vorschubgeschwindigkeit unterdrückt werden kann. Die Kurvenzüge überlagern sich bei 500 mV/s so sehr, daß für die erste Stufe kein Reduktionspotential abzulesen ist. Die CV-Ergebnisse stimmen mit denen der polarographischen Messungen [14] überein und stützen daher die Zuordnungen der ersten Stufe zum Radikalanion sowie der zweiten zum Dianion des Tetraphenyl-*p*-chinodimethans. Im Gegensatz zur quasi-reversiblen Einelektronen-

Tab. I. Geschwindigkeitsabhängige ($v = 50, 100, 200, 500$ mV/s) CV-Peakspitzenpotentiale (E_{pc} und E_{pa}), Halbstufenreduktionspotentiale ($E_{1/2}^{Red}$) und Differenzpotentiale ($\Delta E = E_{pc} - E_{pa}$) von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in THF/0.1 M (Bu)₄N⁺ClO₄⁻ bei 295 K (GCE vs. SCE).

Stufe	v [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	$E_{1/2}^{Red}$ [V]	ΔE [mV]
I	50	-1.70	(-1.47)	(-1.59)	(230)
	100	-1.74	-1.47	-1.61	270
	200	-1.80	-1.46	-1.63	340
	500	—	-1.44	—	—
II	50	(-1.81)	(-1.73)	(-1.77)	—
	100	-1.86	(-1.73)	(-1.80)	—
	200	-1.91	(-1.73)	(-1.82)	—
	500	-2.07	—	—	—

Reduktion wird die Verbindung irreversibel oxidiert (Abb. 1: B).

Das Radikalanion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan kann in entgastem Tetrahydrofuran an einem Kalium-Spiegel erzeugt werden. Die zunächst entstehende grüne Lösung färbt sich bei längerem Kontakt mit dem Metallspiegel tiefviolett. Für das Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion, welches vier Sätze äquivalenter Wasserstoffe aufweisen sollte - vier am Phenylen-Ring, je acht in den ortho- und meta-Positionen und vier in den para-Positionen der Phenylringe -, sind daher maximal $5 \cdot 9 \cdot 9 \cdot 5 = 2025$ ESR-Signale zu erwarten. In dem bei 200 K registrierten ESR-Spektrum (Abb. 2: A) finden sich 81 Linien aufgelöst.

Die ¹H-Kopplungskonstanten von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion werden vorteilhaft seinem ENDOR-Spektrum (Abb. 2: C) entnommen, welches sich durch Sättigen der intensivsten Zentrallinie des aufgelösten ESR-Spektrums mit 15 dB MW Leistung registrieren läßt. Die vier erkennbaren ENDOR-Signalpaare sind um die ¹H-Larmorfrequenz von 14.626 MHz zentriert und über einen weiten Bereich ausgebreitet. Die Simulation des ESR-Spektrums von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion (Abb. 2: B) gelingt bei Zuordnung der größten Kopplungskonstante $a_H = 0.157$ mT (Tab. II) zu den Phenyl-*p*-Wasserstoffen, welche sich durch eine HMO-Rechnung mit den literaturbewährten [17] Parametern $h_{CC} = 0.00$ und $k_{CC} = 1.00$ stützen läßt: Die nach der McConnell-Beziehung [18], $a_H^{HMO} = |Q^H| \rho_{\pi, \mu}^{HMO} = |Q^H| (c_{J, \mu}^{HMO})^2$ mit $|Q^H| = 2.5$ mT, aus den Hückel-Koeffizienten $c_{J, \mu}$ über die HMO-Spindichten $\rho_{\pi, \mu}^{HMO} = (c_{J, \mu}^{HMO})^2$ abgeschätzten ESR-Kopplungskonstanten a_H^{HMO} (mT) stimmen mit den experimentellen Werten zufriedenstellend überein (Tab. II).

Tab. II. ENDOR-spektroskopische ¹H-Kopplungskonstanten a_H (mT) ($\nu_H = 14.626$ MHz) von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion, nach der McConnell-Beziehung abgeleitete Spindichten ρ_{μ}^{exp} und Vergleich mit HMO-berechneten Spindichten ρ_{μ}^{HMO} sowie Kopplungskonstanten a_H^{HMO} (mT) (vgl. Text).

H_{μ}	a_H^{exp} (mT)	ρ_{μ}^{exp}	ρ_{μ}^{HMO}	a_H^{HMO} (mT)
H ₁ (para)	0.157	0.063	0.058	0.144
H ₂ (ortho)	0.130	0.052	0.058	0.145
H ₃ (Ring)	0.066	0.026	0.031	0.077
H ₄ (meta)	0.046	0.018	0.020	0.050

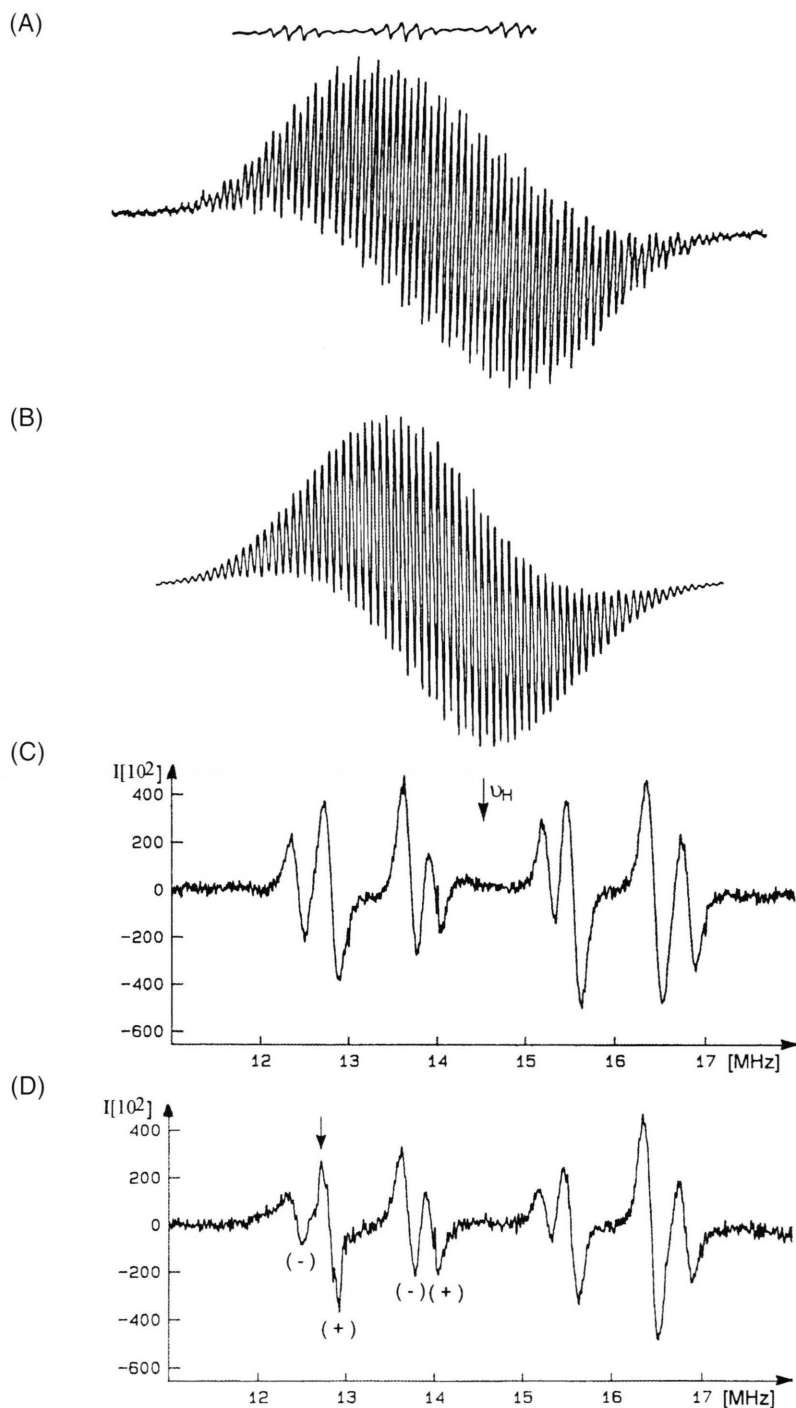


Abb. 2. Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion, erzeugt durch Reduktion mit Kalium, in THF-Lösung bei 200 K: (A) ESR-Spektrum (Eichung mit Perylen-Radikalanion), (B) Simulation, (C) ENDOR-Spektrum bei 180 K und (D) „General Triple“-Experiment bei 180 K in THF (\Downarrow): eingestrahelte Frequenz).

Zusätzlich sind mit einem „General Triple“-Experiment (Abb. 2: D) die Vorzeichen der Kopplungskonstanten bestimmt worden. Unter der plausiblen

Annahme, daß auch im Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Radikalanion die ^1H -Kopplung der para-Ringwasserstoffe $a_{\text{H1}} = 0.157 \text{ mT}$ (Tab. II) ein

negatives Vorzeichen aufweist, sollte auch die Kopplung a_{H3} negativ sein (Abb. 2: D), während den Kopplungen a_{H2} und a_{H4} der ortho- und meta-ständigen Wasserstoffe jeweils positive Vorzeichen zuzuweisen wären.

Die CV- und ESR/ENDOR-Resultate (Tab. I und II) bieten Anhaltspunkte dafür, daß eine Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in präparativem Maßstab zu einem isolierbaren Molekülanion-Salz führen könnte.

Einkristallstruktur von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium)

Nach der Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan in wasserfreiem Diglyme unter Zusatz von 15-Krone-5 an einem Natriummethall-Spiegel kristallisieren schwarze Prismen des Dianion-Salzes (Exp. Teil). Die Strukturbestimmung von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-

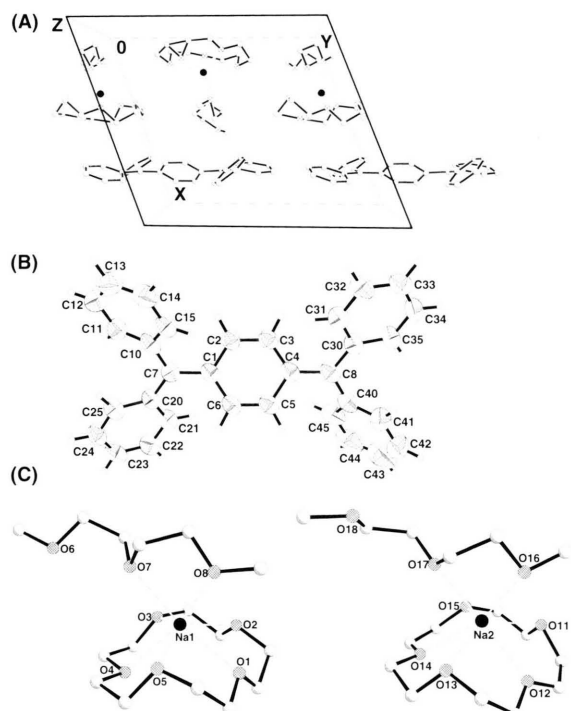


Abb. 3. Einkristallstruktur von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium) bei 210 K: (A) Einheitszelle entlang der *c*-Achse, (B) Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Dianion (50% thermische Ellipsoide) mit Zentrennumerierung und (C) Koordinationssphäre der Natrium-Kationen Na1 und Na2 (50% thermische Ellipsoide).

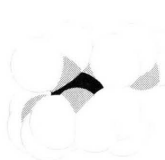
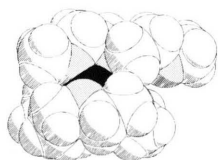
Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] für Tetraphenylchinodimethan-bis(Natrium-15-Krone-5-Dimethoxyethan)

C(1)-C(6)	140.5(10)	C(1)-C(2)	141.3(7)
C(1)-C(7)	147.4(10)	C(2)-C(3)	138.0(9)
C(3)-C(4)	140.9(10)	C(4)-C(5)	142.9(8)
C(4)-C(8)	146.1(10)	C(5)-C(6)	137.8(10)
C(7)-C(20)	144.2(7)	C(7)-C(10)	146.0(10)
C(8)-C(30)	144.6(8)	C(8)-C(40)	148.0(11)
C(10)-C(11)	138.6(11)	C(10)-C(15)	141.7(8)
C(11)-C(12)	140.3(12)	C(12)-C(13)	138.3(11)
C(13)-C(14)	137.0(13)	C(14)-C(15)	140.4(11)
C(20)-C(25)	141.5(10)	C(20)-C(21)	144.0(9)
C(21)-C(22)	139.5(8)	C(22)-C(23)	136.7(11)
C(23)-C(24)	138.3(11)	C(24)-C(25)	138.0(8)
Na(1)-O(8)	240.3(5)	Na(1)-O(7)	242.8(5)
Na(1)-O(5)	243.5(5)	Na(1)-O(4)	243.8(6)
Na(1)-O(1)	246.4(6)	Na(1)-O(3)	249.6(5)
Na(1)-O(2)	254.0(6)		
Na(2)-O(16)	241.0(5)	Na(2)-O(12)	242.2(8)
Na(2)-O(14)	242.4(6)	Na(2)-O(17)	245.3(6)
Na(2)-O(11)	246.4(5)	Na(2)-O(13)	252.9(6)
Na(2)-O(15)	254.7(7)		
C(6)-C(1)-C(2)	113.7(6)	C(6)-C(1)-C(7)	124.3(5)
C(2)-C(1)-C(7)	122.0(6)	C(3)-C(2)-C(1)	123.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)	123.0(5)	C(3)-C(4)-C(5)	113.2(6)
C(3)-C(4)-C(8)	124.7(5)	C(5)-C(4)-C(8)	122.1(6)
C(6)-C(5)-C(4)	123.3(6)	C(5)-C(6)-C(1)	123.1(5)
C(20)-C(7)-C(10)	120.5(7)	C(20)-C(7)-C(1)	121.5(6)
C(10)-C(7)-C(1)	118.0(5)	C(30)-C(8)-C(4)	122.8(7)
C(30)-C(8)-C(40)	118.9(7)	C(4)-C(8)-C(40)	118.2(6)
C(11)-C(10)-C(15)	115.3(7)	C(11)-C(10)-C(7)	123.4(5)
C(6)-C(10)-C(7)	121.3(7)	C(10)-C(11)-C(12)	123.2(7)
C(13)-C(12)-C(11)	120.0(10)	C(14)-C(13)-C(12)	118.8(8)
C(13)-C(14)-C(15)	121.1(8)	C(14)-C(15)-C(10)	121.6(9)
C(25)-C(20)-C(21)	113.3(5)	C(25)-C(20)-C(7)	125.2(6)
C(21)-C(20)-C(7)	121.4(6)	C(22)-C(21)-C(20)	121.1(7)
C(23)-C(22)-C(21)	123.0(7)	C(22)-C(23)-C(24)	117.6(6)
C(25)-C(24)-C(23)	120.7(8)	C(24)-C(25)-C(20)	124.3(7)

diglyme-natrium) ergibt die trikline Raumgruppe $P1$ mit zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle (Abb. 3: A). Der unbefriedigende R -Wert von 0.0963 ist durch die geringe Streukraft und schlechte Qualität des untersuchten Einkristalls bedingt und limitiert die Strukturangaben auf ± 2 pm und $\pm 2^\circ$ (vgl. die Diskussion im Exp. Teil).

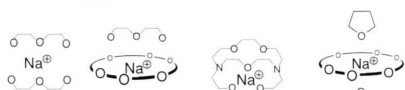
Im Kristallgitter des Kontaktionentripels sind die Dianionen $[M^{\ominus\ominus}]$ und die alternierend angeordneten, solvens-separierten Natrium-Gegenkationen $[Na^{\oplus}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5(\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)]$ offensichtlich optimal gepackt, ohne daß zwischen ihnen signifikant kurze intermolekulare Abstände auftreten. Auffällig ist auch die Na^{\oplus} -Koordinationszahl sieben [19, 20], welche zusätzlich zur pentadentaten 15-Krone-5 durch zwei weitere O-Zentren

eines Diglyme-Moleküls erreicht wird, obwohl der Kronenether-Innenhohlraum zwischen 170 und 220 pm für den Na^{\oplus} -Durchmesser von etwa 190 pm passend wäre [19], und das dritte Diglyme-O-Zentrum nicht zur Solvataion genutzt wird. Die Kontaktabstände $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$ von 240 bis 245 pm entsprechen dem literaturbekannten Bereich [8]. Insgesamt bildet sich eine Kryptand-artige dreidimensionale Verkapselung aus, welche insbesondere ohne umhüllende Wasserstoffe deutlich wird (●: Na^{\oplus} , schraffierte Kugel: O, ○: C):



(5)

Eine Abschätzung von MNDO-Bildungsenthalpien [20] ergibt, daß die siebenfache Na^{\oplus} -Solvataion mit je einem (15-Krone-5)- und einem bidentaten Diglyme-Liganden diejenige durch zwei Diglyme übertrifft und nahezu diejenige durch einen 2.2.1-Kryptanden oder durch 18-Krone-6 und zwei zusätzliche THF-Liganden [21] erreicht wird.

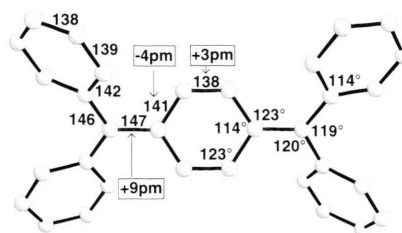


(6)

$\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ -677 -476 -804 -824 (kJmol⁻¹)

Eine Recherche in der Cambridge Structural Database [16] ergibt 64 Strukturen (15-Krone-5)-solvatisierter Alkalimetall-Kationen, von denen jedoch keines zusätzlich durch ein Diglyme-Molekül umhüllt ist. Demgegenüber gibt es (18-Krone-6) umhüllte Na^{\oplus} -Kationen, welche oberhalb und unterhalb dieser Ring-Komplexierung noch zwei zusätzliche THF-Liganden angelagert haben (6) [21], teils sogar mit Dibenzo-18-Krone-6 [22].

Die Zweielektronen-Einlagerung in Tetraphenyl-*p*-chinodimethan (2) zum Dianion bewirkt drastische Strukturänderungen (7). Ins Auge fällt insbesondere das Umklappen des *p*-Chinodimethan-Gerüsts in das eines 1,4-di(carbanion)-substituierten Benzols: Sämtliche CC-Bindungen des zentralen Sechsrings werden entsprechend weitgehend gleichmäßiger cyclischer π -Delokalisation ausgeglichen, so wird die 135 pm lange C=C-Doppelbindung (2) um 4 pm auf 139 pm verlängert



(7)

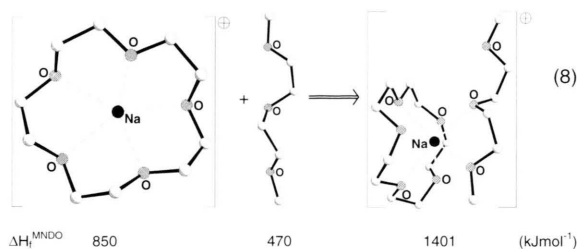
oder die 145 pm langen alternierenden C-C-Bindungen beidseits der chinoiden Verzweigung werden um 3 pm auf 142 pm verkürzt (7: umrahmt). Eine exorbitante Streckung um 9 pm (!) auf 147 pm erfahren die ehemals externen C=C-Doppelbindungen. Die Chinon-Bindungsalternanz (3) verschwindet somit weitestgehend zugunsten einer zweifachen Carbanion-Lokalisierung der negativen Ladungen!

Die acht *p*-Xylylen-C-Zentren bleiben unverändert planar und die H_5C_6 -Substituenten sind aus deren Ebene $>\text{C}-\text{C}_6-\text{C}<$ um Torsionswinkel zwischen 31° und 38° ausgelenkt. Alle Phenylringe im Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Dianion bleiben innerhalb der Meßgenauigkeit planar, weisen jedoch erwartungsgemäß [2] infolge der benachbarten Carbanion-Zentren kleine ipso-Winkel zwischen 114° und 116° auf - ein Befund, der die unterstellte Elektronenverteilung eines 1,4-Di(carbanion)-substituierten Benzols [2] weiterhin untermauert.

Zusammenfassend liefert die Natriummethyl-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan ein zweifaches Lehrstück: unter einer erstmals beobachteten und starken Na^{\oplus} -Doppelsolvataion durch 15-Krone-5 und Diglyme verwandelt sich ein chinoides D_{2h} -System in einen Sechsring mit weitgehendem Bindungsausgleich.

MNDO-Abschätzungen der Na^{\oplus} -Solvataion und der Dianion-Ladungsverteilung

Aus den Kristallstrukturdaten von Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium) läßt sich der Enthalpiegewinn durch die bidentate Solvataion mit einem zusätzlichen Diglyme-Liganden mithilfe von MNDO-Berechnungen [23, 24] gemäß (8) abschätzen. Die MNDO-Bildungsenthalpie für $[\text{Na}^{\oplus}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5(\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3)]$ beträgt danach $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 1401 - 470 = 931 \text{ kJmol}^{-1}$ und die Diglyme-,Stabilisierung* $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 931 - 850 = 81 \text{ kJmol}^{-1}$.



Eine MNDO-Geometrieoptimierung ausgehend von den Strukturparametern des Tetraphenyl-*p*-chinodimethans (2) für sein Dianion (7) führt zu weitgehend zufriedenstellender Übereinstimmung: So werden die CC-Bindungslängen im zentralen Sechsring zu 140 pm und 142 pm, die externen Bindungen zu den $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{C}^\ominus$ -Substituenten zu 148 pm und die vom Carbanion-Zentrum zu den Phenylringen zu 144 pm berechnet. Für die planaren H_5C_6 -Substituenten sagt die MNDO-Optimierung Torsionswinkel von 31° voraus.

Die Ladungsverteilungen für das Neutramolekül und für sein Dianion werden für die experimentell ermittelten Strukturen (2) (Abb. 3 und Tab. III) berechnet (Zentren-Radien $\propto q_\mu^{\text{MND0}}$), vgl. (9). Tetraphenyl-*p*-chinodimethan weist als Verbindung mit alternierendem π -System erwartungsgemäß [25] eine weitgehend ausgeglichene Ladungsverteilung auf (9). Die Einlagerung zweier Elektronen zum Dianion sollte nach der MNDO-Ladungsdichteverteilung unter Ausbildung deutlich ausgeprägter Carbanion-Zentren an den 1,4-Positionen des zentralen Sechsringes erfolgen, für welchen nur $\sum_\mu q_\mu^{\text{MND0}} = -0.22$ Ladungen vorausgesagt werden. Jedem Phenyl-Substituenten werden zusätzlich zur Ladung im Neutramolekül, $\sum_\mu q_\mu^{\text{MND0}} = -0.32$, nur noch weitere -0.06 zum Gesamtladungsanteil von -0.38 (ohne Wasserstoffe) zugewiesen. Hierdurch wird das aus den Kristallstrukturdaten (7) abgeleitete Vorliegen eines 1,4-Di(carbanion)-substituierten Benzols weiterhin gestützt.

Experimenteller Teil

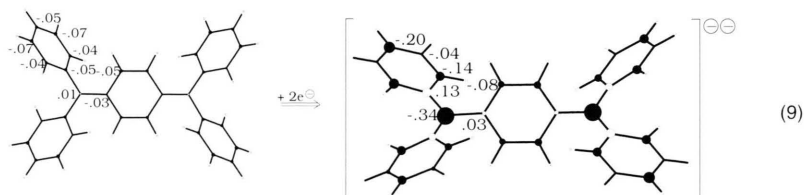
Tetrahydrofuran wird zweimal je einen Tag über (Na/K)-Legierung Rückfluß gekocht und anschließend unter Ar in ein ausgeheiztes Vorratsgefäß abdestilliert. Diglyme wird über Molekularsieb getrocknet.

Tetraphenyl-p-chinodimethan [3]: Phenylmagnesiumbromid wird aus 50 g (318.5 mmol) Brombenzol und 8 g Magnesium in 300 ml trockenem Diethylether dargestellt und in die siedende Lösung 5 g (77.2 mmol) Terephthalsäuredimethylester in 350 ml trockenem Benzol innerhalb von 3 h eingetropt. Weitere 3 h Erhitzen zum Rückfluß führt zum Ausfallen eines Niederschlags. Die Mischung wird auf Eis gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das 1,4-Bis(hydroxydiphenylmethyl)cyclohexa-2,5-dien wird abfiltriert und mit Benzol sowie Petroether gewaschen. Es verbleiben 21.8 g (64 %) weiße Kristalle; Schmelzpunkt: 155 - 165°C (Lit. [2]: 165 - 169°C).

21.7 g (49.1 mmol) 1,4-Bis(hydroxydiphenylmethyl)cyclohexa-2,5-dien werden in 170 ml Eisessig heiß gelöst und rasch 43.5 ml einer 33-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (128.5 mmol) zugegeben. Nach 20 min. Rühren bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch aufgeköcht, der entstandene Niederschlag von 1,4-Bis(bromdiphenylmethyl)cyclohexa-2,5-dien abfiltriert und mit Eisessig sowie Diethylether gewaschen. Es verbleiben 24 g (88 %) weiße Kristalle; Schmelzpunkt: 268 - 271°C (Lit.: 270 - 272°C).

12 g (21.1 mmol) 1,4-Bis(bromdiphenylmethyl)cyclohexa-2,5-dien werden mit 18 g (283.2 mmol) Kupfer-Pulver in 400 ml getrocknetem Benzol 3 h unter Lichtausschluß und Schutzgas zum beginnenden Sieden erhitzt. Es wird heiß filtriert und das Filtrat durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Beim Auftauen fällt aus der dunkelroten Lösung das orange-farbene Tetraphenyl-*p*-chinodimethan aus, welches mehrmals aus Benzol umkristallisiert wird. Es verbleiben 8.3 g (96 %) orange-farbige Nadeln; Schmelzpunkt: 215°C (Zers.).

Cyclovoltammetrische Messungen: werden mit einem Geräteensemble von Princeton-Applied-Research (Potentiostat M 173, Funktionsgenerator M 175, XY-Schreiber RE 0074) durchgeführt. In einer Dreielektroden-Meßzelle



(Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff GCE; Gegenelektrode: Platin und Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode SCE) wird unter Schutzgas eine Substanzkonzentration von $\approx 10^{-3}$ mol in einer 0.1 M Tetrabutylammonium-perchlorat-Lösung in wasserfreiem und entgastem Tetrahydrofuran mit Vorschubgeschwindigkeiten von $\bar{v} = 50, 100, 200$ und 500 mVs^{-1} gemessen.

ESR-Spektren werden mit einem Varian-E9-Spektrometer (Frequenz ~ 9.4 GHz, Feldstärke ~ 0.33 T, Modulation 100 kHz) aufgenommen. Eichung zur g-Faktor-Bestimmung erfolgt durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lösung des Perylen-Radikalanions ($g = 2.002656$) in einer Doppelcavity. Die Meßtemperatur regelt eine Temperiereinheit Bruker ER 4111 VT.

ENDOR-Spektren werden mit einem Spektrometer Bruker ER 220 D aufgenommen. Zur Sättigung geeigneter ESR-Übergänge dient ein leistungsstarkes Klystron im X-Band-Bereich mit ~ 9.1 GHz, welches eine maximale Leistung (0 dB) von 1000 mW oder mit „Power Leveller“ von maximal (0 dB) 430 mW aufweist. Die Steuerung des Spektrometers, die digitale Spektren-Akkumulation und Auswertung der Spektren erfolgt mit einer zentralen Rechneinheit ESP 300.

Reduktion und Kristallzüchtung: Der zur Reduktion benötigte Metallspiegel wird durch Destillation von 50 mg (2.2 mmol) Natrium bei 10^{-5} mbar erzeugt, und es werden 100 mg (0.25 mmol) Tetraphenyl-*p*-chinodimethan sowie 10 ml trockenes Diglyme hinzugefügt. Die schwarzen Prismen kristallisieren aus der tiefvioletten Lösung innerhalb von drei Tagen aus.

Kristallstrukturanalyse: Schwarze Prismen, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Na}_2 \cdot 2 \text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4 \cdot 2 \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$, (M. G. = 1163.40), $a = 1264.7$ (2), $b = 1489.8$ (2), $c = 1797.7$ (3) pm, $\alpha = 84.90$ (2)°, $\beta = 84.60$ (2)°, $\gamma = 68.26$ (2)°, $V = 3126.9 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ($T = 210 \text{ K}$), $\rho_{\text{ber}} = 1.236 \text{ g cm}^{-3}$, triklin, P1̄ (Nr. 2), $Z = 2$, STOE Image-Plate-Diffraktometer, MoK α -

Strahlung, $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$, 15256 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$, davon 11428 unabhängige und 11428 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung, Extinktionskorrektur, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 797 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1369 \cdot P)^2 + 1.71 P]$, R für 3872 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0961$, $wR2$ für alle 11428 Daten = 0.3463, GOOF = 1.014, Restelektronendichte: 0.22/−0.28 $e/\text{Å}^3$. Alle C, N, O und Na wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern [$U(\text{H})_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{aromatisch}}) / = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{Methyl/Methylen}})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die relativ hohen Zuverlässigkeits-Faktoren sind auf die unzureichende Qualität des Einkristalles zurückzuführen sowie auf die infolge langsamen Kristall-Zerfalls bei längeren Messungen erforderliche höhere Meßgeschwindigkeit, welche die Anzahl beobachteter Daten verringerte. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchung können bei Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405045 angefordert werden.

MNDO-Berechnungen sind mit dem Programmpaket SCAMP IV/1 (Dr. T. Clark, Universität Erlangen) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt worden. Den berechneten Bildungsenthalpien liegt die Kristallstruktur des Salzes Tetraphenyl-*p*-chinodimethan-Di(15-Krone-5-diglyme-natrium) zugrunde.

Dank

Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Hessen und der A. Messer-Stiftung gefördert. Herrn Professor D. Fenske, Technische Universität Karlsruhe, danken wir für Meßzeit am Diffraktometer mit Flächenzähler.

- [1] 103. Mitteilung: H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, R. Baur, Z. Naturforsch. **51b**, 1381 (1996).
- [2] Zusammenfassung: 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) und zit. Lit.
- [3] J. Thiele, H. Balhorn, Chem. Ber. **37**, 1463 (1904).
- [4] L. K. Montgomery, J. C. Huffmann, E. A. Jurczak, M. P. Grendze, J. Am. Chem. Soc. **108**, 6004 (1986).
- [5] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, Angew. Chem. **105**, 413 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 414 (1993) sowie J. Organomet. **445** 19 (1993).
- [6] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, Angew. Chem. **105**, 1823 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 1755 (1993).
- [7] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, Tetrahedron Lett. **34**, 7553 (1993), Chem. Ber. **127**, 55 (1994).
- [8] Vgl. Structure Correlation (Ed. H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz) Volume 2, Appendix A, VCH Verlag, Weinheim (1994).
- [9] Z. P. Poveteva, L. A. Chelkina, V. V. Kopilov, Z. Strukt. Khim. **21**, 118 (1980).
- [10] H. Bock, S. Nick, W. Seitz, C. Näther, J. W. Bats, Z. Naturforsch. **51b**, 153 (1996) und zit. Lit.
- [11] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **33**, 115 (1960).
- [12] Vgl. H. Bock, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats, Angew. Chem. **105**, 416 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **32**, 416 (1993) und zit. Lit.
- [13] H.-D. Brauer, E.-A. Reinsch, Ber. Bunsenges. **77** (5), 348 (1973).
- [14] G. Kothe, W. Sümmermann, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Tetrahedr. Lett. **28**, 5949 (1972) sowie **43**, 3807 (1969).
- [15] (a) M. Konno, Y. Saito, Acta Crystallogr. B **30**, 1294 (1974) und **31**, 2007 (1975); (b) M. Konno, T. Ishii, Y. Saito, Acta Crystallogr. B **33**, 763 (1977) und **34**, 788 (1978).
- [16] CSD-Version (5.08) Juni 1995. Verwendetes Suchprogramm: GSTAT (F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, J. Chem. Info. Comp. Sci. **31**, 187 (1991).
- [17] H.J. Sipe, R. West, J. Organomet. Chem. **70**, 353 (1974).
- [18] H. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1956).
- [19] F. Vögtle, Supramolekulare Chemie, Teubner, Stuttgart (1988).
- [20] H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, Angew. Chem. **106**, 931 (1992); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 875 (1994).
- [21] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, Z. Havlas, Z. Naturforsch. **49b**, 1012 (1994).
- [22] T. Mashiko, C. A. Reed, K. J. Haller, W. R. Scheidt, Inorg. Chem. **23**, 3192 (1984).
- [23] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977).
- [24] Na-Parameter: Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, Int. J. Quant. Chem. **44**, 449 (1992).