

Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 33 [1, 2]

Die Einelektronen-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon mit Alkalimetallen: ENDOR-Spektren von Kontaktionen-Paaren sowie Tripelionen in Lösung und Einkristallstrukturen der Neutralverbindung und ihres Natrium-Salzes

Electron Transfer and Ion Pair Formation, 33 [1,2]

The Single Electron Reduction of Tetraphenyl-*p*-benzoquinone by Alkali Metals: ENDOR Spectra of Contact Ion Pairs as well as Triple Ions in Solution and Single Crystal Structures of Both the Neutral Compound and its Sodium Salt.

Hans Bock*, Andreas John, Markus Kleine, Christian Näther, Jan W. Bats

Chemische Institute der Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11,
D-60439 Frankfurt am Main

Z. Naturforsch. **49b**, 529–541 (1994); eingegangen am 9. Dezember 1993

Benzoquinone Radical Anion, ENDOR Spectra, Single Crystal Structure,
Ion Pair Formation

Tetraphenyl-*p*-benzoquinone, according to its single crystal structure, shows some steric congestion: its quinone ring is distorted by 7° to a chair conformation, and its phenyl substituents are twisted around their CC axes between 46° and 72°. The half-wave reduction potentials of –0.57 and –1.25 V in acetonitrile confirm negligible π interaction of the phenyl substituents. Addition of alkalimetal tetraphenylborate salts lowers the second reduction potential due to contact ion formation, which can be confirmed by UV/VIS spectra recorded under aprotic conditions. Extensive ESR/ENDOR investigations prove the formation of the following species in THF solution: Tetraphenyl-*p*-benzosemiquinone radical anion contact ion pairs $[M^{\ominus} Me_{solv}^{\oplus}]^{\cdot} (Me^{\oplus}: Li^{\oplus}, Na^{\oplus}, Rb^{\oplus}, Cs^{\oplus})$ and contact triple ion radical cations both with identical cations $[M^{\ominus} (Me_{solv}^{\oplus})_2]^{\cdot\oplus} (Me^{\oplus}: Li^{\oplus}, Na^{\oplus}, Cs^{\oplus})$ and different cations $[M^{\ominus} (Li_{solv}^{\oplus})(Me_{solv}^{\oplus})]^{\cdot\oplus} (Me^{\oplus}: Na^{\oplus}, Cs^{\oplus})$. Addition of crown ethers can lead to external solvation of the Me^{\oplus} counter cations, whereas cryptands form internal solvation complexes. The radical anion of 2,6-diphenyl-*p*-benzosemiquinone adds cations at its phenyl-free molecular half. The radical anion salt [tetraphenyl-*p*-benzosemiquinone $^{\ominus} (Na^{\oplus}(\text{tetrahydropyrane})_2)$] could be crystallized and its structure determined at 200 K. In agreement with the Hirota sign rules for contact radicals in solution, the Na^{\oplus} ion is found 62 pm above the π plane and 29° outside the axis of the CO bond, which is elongated due to one-electron reduction by 5 pm to 127 pm.

Ausgangspunkte

Die Redox Eigenschaften von Chinonen werden seit vielen Jahren umfassend mit vielfältigen Meßmethoden gekennzeichnet, hervorgehoben seien CV- [3–5], UV- [6] sowie ESR/ENDOR-Untersuchungen [7, 8]. Aktuelles Interesse finden Chinone als Modellsysteme für Einelektronentransfer-Reaktionen [9], denn die entstehenden Semichinone spielen bei biologischen Prozessen eine wichtige Rolle: So gilt Ubichinon-9 als „Elektronen-Speicher“ bei der Ladungstrennung im photosynthetischen Reaktionszentrum von Bakterien [10].

Kristallstrukturen von Semichinon-Radikalanion-Salzen sind nach Recherche in der Cambridge Structural Database (Juni 1993) unerwartet nur für folgende sechs Verbindungen bekannt: Für [Chloranil $^{\ominus} K^{\oplus}$] [11], [Chloranil $^{\ominus} K^{\oplus}(\text{Aceton})_2$] [12] sowie für [2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon $^{\ominus}$] mit den Gegenkationen $[(H_5C_2)_4N^{\oplus}]$ [13], $[(H_7C_3)_4N^{\oplus}]$ [14], $[FeCp_2^{\oplus}]$ [15] oder $[CoCp_2^{\oplus}]$ [16]. Diese beiden Chlor- oder Cyan-substituierten *p*-Benzoquinon-Derivate werden wegen ihrer positiven Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{Red1} = +0,01$ V und $E_{1/2}^{Red1} = +0,51$ V [3] häufig als Radikalanionen in Kontaktionenpaaren verwendet [17].

In den umfangreichen Untersuchungen an Chinonen blieb Tetraphenyl-*p*-benzoquinon nach Chemical Abstracts-Recherche (Bände 56–116) bislang weitgehend unbeachtet. Die Umhüllung

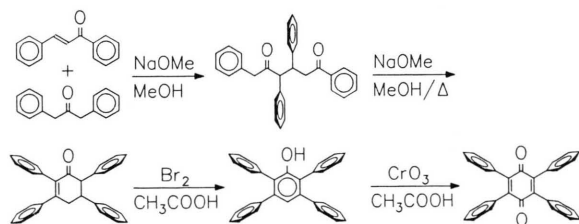
* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. Bock.

mit vier Phenylringen stabilisiert sein Semichinon-Radikalanion kinetisch und führt zur Frage, ob die vermutlich verdrillten Phenyl-Substituenten gleichzeitig die Kontakt-Ionenpaar-Bildung behindern.

Aus diesem Grunde haben wir die Kristallstruktur von Tetraphenyl-*p*-benzochinon bestimmt und sein Reaktionsverhalten durch CV- sowie elektronenspektroskopische Messungen verfolgt. Nach Alkalimetall-Reduktion zum Semichinon-Radikalanion in aprotischer Lösung gelingt es, ENDOR-spektroskopisch die Bildung von Kontaktionen-Paaren [Tetraphenyl-*p*-benzochinon^{•-} Me⁺]⁺ (Me⁺ = Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺) und von Kontaktionen-Tripeln [Tetraphenyl-*p*-benzochinon^{•-} (Me⁺)₂]⁺ mit zwei gleichen Kationen Me⁺ = Li⁺, Na⁺ und Cs⁺ sowie mit verschiedenartigen Kationen Me⁺ = Li⁺ sowie Na⁺ und Cs⁺ in Lösung nachzuweisen. Das Alkalimetall-Radikalanion-Salz [Tetraphenyl-*p*-benzochinon^{•-} Na⁺(Tetrahydropyran)₂]⁺ konnte isoliert und seine Einkristallstruktur bestimmt werden.

Struktur und Reduktionspotentiale

Tetraphenyl-*p*-benzochinon ist ausgehend von Dibenzylketon und Benzalacetophenon durch vierstufige Synthese [18, 19] zugänglich:



Zur Strukturanalyse geeignete Einkristalle wachsen bei Abkühlen einer gesättigten Essigester-Lösung (vgl. Exp. Teil).

Im Kristall sind die Tetraphenyl-*p*-benzochinon-Moleküle, welche jeweils auf kristallographischen Inversionszentren liegen, in Stapeln parallel zur *x*-Achse angeordnet (Abb. 1). Der *para*-Wasserstoff jeweils eines Phenylringes ist durch eine intermolekulare Wasserstoffbrücke C–H...O im Abstand C...O von 319 pm mit dem Carbonyl-Sauerstoff des benachbarten Chinons verknüpft; der Kontaktabstand H...O von 238 pm unterschreitet die Summe der van-der-Waals-Radien von etwa 250 pm [20, 21]. Chinone werden häufig

durch Brücken C–H...O intermolekular vernetzt [21], jedoch wirken zumeist die Chinonring-Wasserstoffe als H-Donoren, und es resultieren bis zu 235 pm kurze Abstände O...H [22].

Die Molekülstruktur von Tetraphenyl-*p*-benzochinon zeigt (Abb. 1: B), daß der zentrale Sechsering wie bei anderen räumlich überfüllten Chinon-Derivaten [23] zum Sessel abgeknickt ist; die Knickwinkel $\varphi(OC-C_4)$ aus der zentralen C₄-Ebene betragen jeweils 7°. Die Phenylringe sind infolge sterischer Wechselwirkung zwischen den

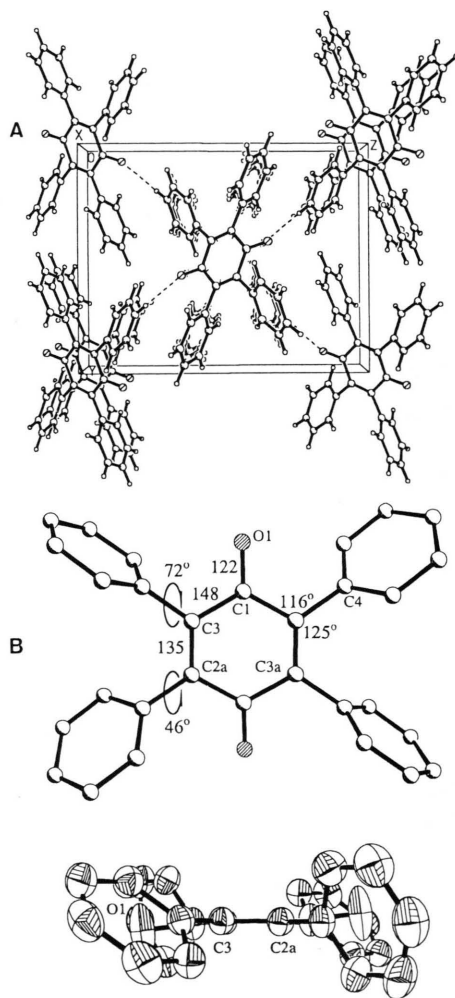
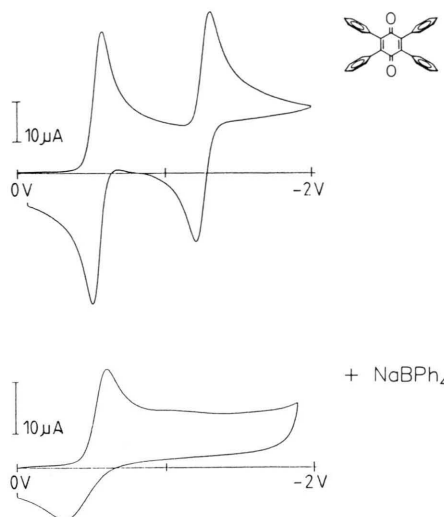


Abb. 1. Kristallstruktur von Tetraphenyl-*p*-benzochinon bei Raumtemperatur: (A) Einheitszelle (monoklin, P2₁/c, Z = 2) in X-Richtung und (B) Molekülstruktur in Aufsicht mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] sowie Seitenansicht. (Die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.)

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von Tetraphenyl-*p*-benzochinon.

Abstände			
C1–O1	121,5(2)	C2–C3	134,8(2)
C1–C2	149,2(2)	C2–C4	148,5(2)
C1–C3	148,4(2)	C3–C10	149,1(2)
Winkel			
O1–C1–C2	119,6(1)	C1–C3–C2	120,1(1)
O1–C1–C3	118,9(1)	C1–C3–C10	115,2(1)
C2–C1–C3	121,3(1)	C2–C3–C10	124,7(1)
C1–C2–C3	118,3(1)	C2–C4–C5	120,0(1)
C1–C2–C4	116,3(1)	C2–C4–C9	121,9(1)
C3–C2–C4	125,3(1)		
Torsionswinkel			
O1–C1–C2–C4	-7,0(2)	C3'–C2–C4–C9	-45,7(2)
O1–C1–C2–C3'	170,0(1)	C1–C2–C3'–C1'	5,6(2)
C3–C1–C2–C4	177,3(1)	C1–C2–C3'–C10'	-177,5(1)
C3–C1–C2–C3'	-5,7(2)	C4–C2–C3'–C1'	-177,6(1)
O1–C1–C3–C10	7,2(2)	C4–C2–C3'–C10'	-0,8(2)
O1–C1–C3–C2'	-170,0(1)	C1–C3–C10–C11	-105,9(1)
C2–C1–C3–C10	-177,0(1)	C1–C3–C10–C15	72,9(2)
C2–C1–C3–C2'	5,8(2)	C2'–C3–C10–C11	71,1(2)
C1–C2–C4–C5	-46,6(2)	C2'–C3–C10–C15	-110,1(1)
C1–C2–C4–C9	131,1(1)	C1–C3–C2'–C1'	-5,6(2)
C3'–C2–C4–C5	136,6(1)		

Abb. 2. Cyclovoltammogramme von Tetraphenyl-*p*-benzochinon in Acetonitril/0,1 m $(n\text{Bu})_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ sowie unter Zusatz von $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mV s}^{-1}$, 298 K).

Ringwasserstoffen 46° und 72° um die CC-Ringachsen verdrillt. Auffällig sind der auf 125° aufgeweitete Winkel $\angle\text{C}(3\text{a})\text{C}(2)\text{C}(4)$ und der auf 115° verkleinerte angrenzende Außenwinkel $\angle\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(4)$. Alle übrigen Bindungslängen und -winkel (Tab. I) liegen im Chinon-Erwartungsbereich [22].

Halbstufen-Reduktionspotentiale sind für Chinone charakteristische Kenngrößen, welche sich mit ihren Gasphasen-Elektronenaffinitäten [4, 5] korrelieren lassen und Substituenten-Störungen abzuschätzen erlauben.

Das literaturbekannte Cyclovoltammogramm von Tetraphenyl-*p*-benzochinon in wasserfreiem DMF zeigt zwei reversible Halbstufen-Reduktionspotentiale, $E_{1/2}^{\text{Red I}} = -0,51 \text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{Red II}} = -1,39 \text{ V}$ [24], deren Abstand sich in Acetonitril auf $E_{1/2}^{\text{Red I}} = -0,57 \text{ V}$ und $E_{1/2}^{\text{Red II}} = -1,25 \text{ V}$ verkleinert [25]. Eigene Messungen in wasserfreiem Acetonitril (Abb. 2, Tab. V) bestätigen diese Ergebnisse.

Das erste Halbstufen-Reduktionspotential von Tetraphenyl-*p*-benzochinon ist dem von *p*-Benzochinon ($E_{1/2}^{\text{Red I}} = -0,51 \text{ V}$ [3]) vergleichbar und positiver als das von Tetramethyl-*p*-benzochinon ($E_{1/2}^{\text{Red I}} = -0,84 \text{ V}$ [3]). Die verdrillten Phenylringe

(Abb. 1) wirken daher bestenfalls als schwache π -Donor-Substituenten. Insgesamt wird der π -Störungsbereich von *p*-Benzochinonen durch die Extremwerte von Tetracyano-*p*-benzochinon [26] mit $E_{1/2}^{\text{Red I}} = +0,97 \text{ V}$ und Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon [27] mit $E_{1/2}^{\text{Red I}} = -1,01 \text{ V}$ eingegrenzt.

Durch Zusatz eines Überschusses von Lithium- oder Natrium-Tetraphenylborat (Abb. 2) wird das zweite Halbstufen-Reduktionspotential so stark erniedrigt, daß nur noch eine irreversible (Li^\oplus) oder quasi-reversible (Na^\oplus) Welle zu erkennen ist. Diese literaturbekannte Veränderung in Cyclovoltammogrammen weist auf die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren hin [8b–h], welche die Einlagerung des zweiten Elektrons erleichtert.

Elektronen-Spektren von Tetraphenyl-*p*-benzochinon und seinen Reduktionsprodukten (Abb. 3) liefern folgende Zusatzinformationen: Die lichtempfindliche, etwa 10^{-4} molare THF-Lösung der Neutralverbindung zeigt Absorptionsmaxima von 29700 cm^{-1} und 42800 cm^{-1} [2] (Abb. 3). Bei schrittweiser Reduktion mit Natrium in THF treten im niederenergetischen Bereich neue Banden bei 18900 , 22200 , 33000 und 37900 cm^{-1} auf, welche dem gleichzeitig ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikalanion zugeordnet werden. Das

Auftreten isosbestischer Punkte bei 25 800, 30 800 und 40 900 cm^{-1} (Abb. 3) belegt, daß der Elektronen-Transfer ohne sichtbare Nebenreaktionen erfolgt.

Bei Reduktion mit Kaliummetall/[2.2.2]-Kryptand finden sich die Radikalanion-spezifischen Maxima um 200 bis 800 cm^{-1} langwellig verschoben, die erste Bande sogar bis auf 16 900 cm^{-1} . Ursache hierfür ist vermutlich die [2.2.2]-Kryptand-Komplexierung des K^+ -Kations, welche die Kontaktionenpaar-Bildungsgleichgewichte zugunsten des freien Radikalanions beeinflusst [28].

ENDOR-Untersuchungen an Kontakt-Ionenpaaren und Kontakt-Tripelionen in aprotischen Lösungen

Die Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in THF mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz durch einen Kaliummetall-Spiegel (vgl. Exp. Teil) erzeugt eine grüne Lösung des Radikalanions. Sein ESR-Spektrum zeigt bei $g = 2,0052$ ein einziges 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 ^1H -Kopplungen erkennen, von denen nach einem General-Triple-Experiment die beiden größten das gleiche und die kleinste ein entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen [2]. Untersuchungen mit teildeuterten Phenylsubstituenten [7, 29, 30] belegen für ^1H -Zentren in *meta*-Position stets positive Kopplungen. Hiernach ist im Tetraphenyl-*p*-benzosemichinon-Radikalanion die

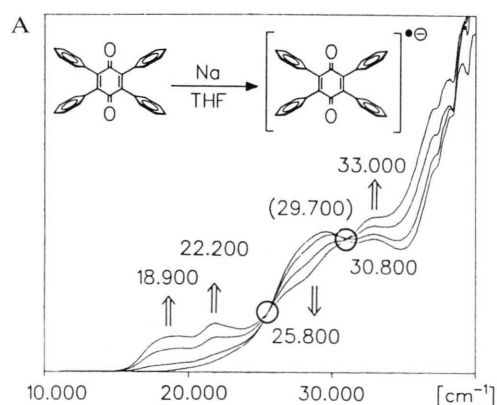


Abb. 3. Konzentrationsabhängige Elektronenspektren der Natrium-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in THF.

kleinste Kopplung *meta*-Ringwasserstoffen zuzuordnen und die größte denen in *para*-Stellung. Die Reihenfolge der ^1H -Kopplungskonstanten-Beträge $|a_{\text{H}_p}| > |a_{\text{H}_o}| > |a_{\text{H}_m}|$ stimmt mit ENDOR-Messungen an den Radikalanionen von 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin [30] und 1,2-Diphenylbenzol [31] überein. Die bei letzterem aufgefundene Signalaufspaltung der *ortho*- und *meta*-Wasserstoff-Kopplungen infolge behinderter Rotation der Phenylringe [32] wird beim Radikalanion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon bis zu 180 K nicht beobachtet.

Die durch Alkalimetall-Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon erhaltenen roten THF-Lösungen (Abb. 3) zeigen trotz ihrer „Ein-Linien-ESR-Spektren“ aufgelöste ENDOR-Signalmuster (Abb. 4 und 5): Zusätzlich zu den ^1H -Kopplungen um etwa 14,5 MHz lassen sich die um die jeweils charakteristischen Kernfrequenzen zentrierten Metall-Kopplungen detektieren. Ihr Auftreten sowie die auf fünf gestiegene Anzahl der ^1H -Hyperfein-Aufspaltungen (Tab. II) belegen das Entstehen von Kontaktionenpaaren, in denen die Phenyl-Substituenten durch das Andocken des Metall-Kations paarweise inäquivalent werden.

Im General-Triple-Experiment zeigen zwei ^1H -Signalpaare entgegengesetztes Vorzeichen zu den drei übrigen (Tab. II). Wie beim „freien“ Radikalanion werden beide den *meta*-Positionen der ver-

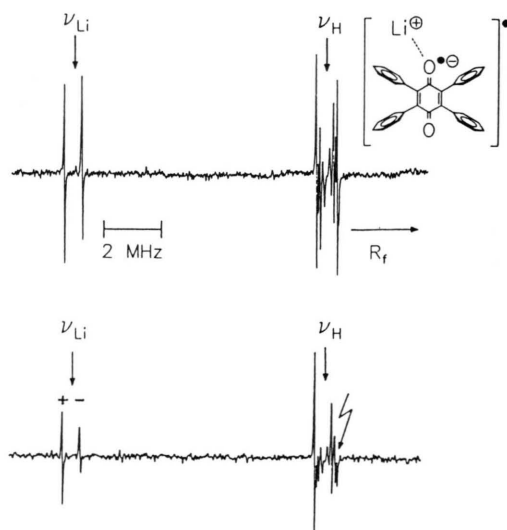


Abb. 4. ENDOR- sowie zugehöriges General Triple-Spektrum von [Tetraphenyl-*p*-benzoquinon $^{\ominus}$ Li^{\oplus}] bei 180 K in THF.

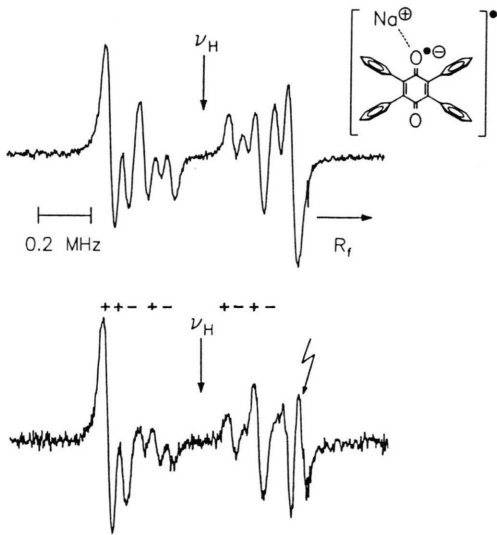
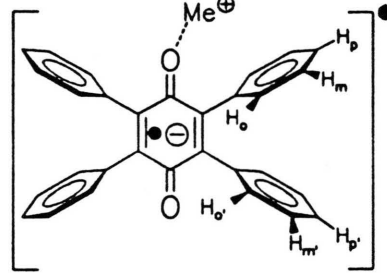


Abb. 5. Gespreizte Ausschnitte aus den ENDOR- sowie General Triple-Spektren von [Tetraphenyl-*p*-benzoquinon^{•-} Na⁺] bei 180 K in THF.

schiedenartigen Phenylringe zugeordnet und sollten daher positive Kopplungsvorzeichen besitzen. Die größere ¹H-Kopplung sollte von den Phenyl-Substituenten stammen, deren benachbarte Carbonylgruppe keinen Alkalimetallkation-Kontakt aufweist, da im allgemeinen der durch die Kation-Assoziation induzierte Ladungstransfer einen entgegengesetzten Spintransfer verursacht [8c]. Die beiden betragsmäßig größten negativen ¹H-Kopplungskonstanten $|a_{H_p}| > |a_{H_o}|$ sind ebenfalls diesen „Kontakt-fernen“ Phenylringen zuzuweisen. Die kleinste negative ¹H-Hyperfein-Aufspaltung wird durch die *ortho*- und *para*-Protonen der „Kontakt-nahen“ Phenylsubstituenten hervorgerufen und ist wegen deren geringer Unterschiede nicht aufgelöst.

Alle Alkalimetall-Kopplungskonstanten außer der von Lithium besitzen ein positives Vorzeichen (Tab. II). Nach dem Hirota-Modell [33] sollten sich diese Kationen daher oberhalb der Knotenebene π_{CO} , das Li⁺ dagegen in derselben befinden. Die auf die Metallzentren übertragene Spindichte ρ_{Met^+} lässt sich aus den gemessenen Kopplungen errechnen [33] und hängt erwartungsgemäß nahezu linear von der effektiven Ionenladung $n^{\oplus}/r_{Me^{\oplus}}$ der Kationen ab (Abb. 6). Die Temperaturabhängigkeit der Alkalimetall-Kopplungen (Tab. II) ist gering; auch die ¹H-Kopplungs-

Tab. II. Temperaturabhängigkeit der ENDOR-Kopplungskonstanten a_H und $a_{Me^{\oplus}}$ in Kontaktionen-Paaren von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon-Radikalanion.



T [K]	a_{H_o}	a_{H_m}	a_{H_p}	$a_{H_o'}$	$a_{H_m'}$	$a_{H_p'}$	a_{Me}
K/2.2.2/THF (g = 2,0052)							
180	0,017	0,012	0,019				
200	-0,016	+0,012	-0,019				
220	0,016	0,012	0,020				
Li/THF (g = 2,0052)							
180	-0,010	+0,007	-0,010	-0,021	+0,017	-0,023	-0,023
200	0,009	0,006	0,009	0,021	0,016	0,026	0,019
220							0,016
Na/THF (g = 2,0052)							
180	-0,012	+0,008	-0,012	-0,020	+0,015	-0,024	-
200							
220	-0,011	+0,008	-0,011	-0,020	+0,015	-0,025	-
230	0,011	0,008	0,011	0,020	0,015	0,025	-
235	0,010	0,008	0,010	*	0,015	0,025	0,005
240	*	0,008	*	*	0,015	0,025	0,006
260	*	0,008	*	*	0,014	0,025	+0,009
K/THF (g = 2,0051)							
200	-0,012	+0,008	-0,012	-0,020	+0,015	-0,024	
Rb/THF (g = 2,0050)							
200		0,009		0,020	0,015	0,024	0,042
220		0,008		0,019	0,014	0,024	+0,043
240		0,008		0,019	0,014	0,024	0,045
260							0,049
Cs/THF (g = 2,0052)							
180		0,009		0,020	0,015	0,024	0,050
200		0,008		0,020	0,015	0,024	0,046
220							0,043

konstanten verändern sich mit der Temperatur oder dem Gegenkation nur innerhalb der Fehlergrenzen des ENDOR-Experimentes.

Die Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in THF-Lösung mit Zusätzen von Benzo-15-Krone-5 oder Dibenzo-18-Krone-6 an einem

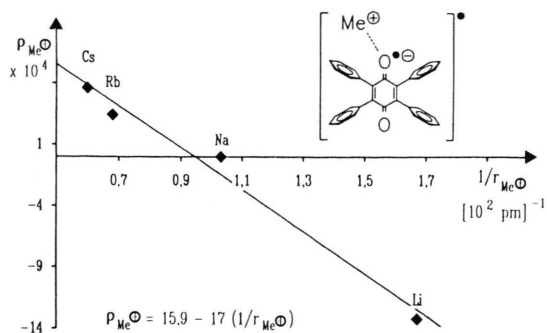


Abb. 6. Abhängigkeit der Alkalimetall-Spindichten $\rho_{Me^{\oplus}}$ von der effektiven Ionenladung $n^{\oplus}/\rho_{Me^{\oplus}}$ bei einer Meßtemperatur von 200 K.

Natriummessung liefert nicht das erwartete solvensgetrennte Radikal-Ionenpaar [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$][Na $^{\oplus}$ (Krone)], sondern das Natrium-Kontakt-Ionenpaar [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Na $^{\oplus}$ (Krone)] (Abb. 7).

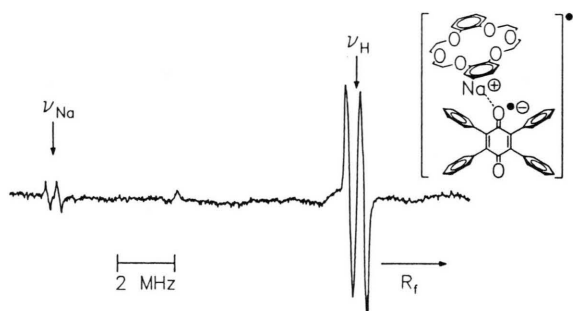


Abb. 7. ENDOR-Spektrum von [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Na $^{\oplus}$ (Dibenzo-18-Krone-6)] $^{\bullet\oplus}$, erzeugt in THF-Lösung mit Zusatz von Dibenzo-18-Krone-6 durch Reduktion an einem Natriummessung bei 200 K.

Die Assoziationskonstante des Natrium-Kations an das Tetraphenyl-*p*-benzochinon-Radikal-anion ist offenbar so groß, daß die Kronenether zusätzlich „extern“ koordiniert werden. Im Gegensatz hierzu führt die Natrium-Reduktion unter [2.2.1]-Kryptand-Zusatz zum „nackten“ Semichinon-Radikal-anion. Eine Solvation des Alkalimetall-Kations durch Kronenether oder Kryptanden ist auch in den Kontaktionenpaaren der Radikal-anionen von Tetramethyl-*p*-benzochinon [34], Fluorenon [35] sowie Bis-2-thienyl-ketyl [36] beobachtet worden.

Bei Zusatz eines Überschusses von Alkalimetall-Tetraphenylboraten führt die Alkalimetall-

Reduktion von Tetraphenyl-*p*-benzochinon zu Kontakt-Tripelion-Radikalkationen [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ (Me $^{\oplus}$) $_2$] $^{\bullet\oplus}$. In den ENDOR-Spektren (Abb. 8) der Spezies mit Me $^{\oplus}$ = Li $^{\oplus}$, Na $^{\oplus}$ und Cs $^{\oplus}$ sind wiederum die charakteristischen Alkalimetall-Signale detektierbar und die Symmetrieerhöhung verringert die Anzahl der ^1H -Kopplungen erwartungsgemäß auf zwei. Die kleineren von ihnen besitzt positives Vorzeichen und ist den *meta*-Positionen zuzuordnen; die betragsmäßig größere und negative Hyperfein-Aufspaltung wird durch die zufällig entarteten *ortho*- und *para*-Wasserstoffe verursacht.

Mit Lithium als Reduktionsmittel gelingt es bei Zugabe der entsprechenden Alkalimetall-Tetraphenylborate, die Kontakt-Tripelionen mit zwei verschiedenen Metallkationen [Li $^{\oplus}$ Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Na $^{\oplus}$] $^{\bullet\oplus}$ und [Li $^{\oplus}$ Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Cs $^{\oplus}$] $^{\bullet\oplus}$ zu erzeugen. Ihre ENDOR-Spektren (Abb. 9 und Tab. III) zeigen eindeutig zwei verschiedene Alkalimetall-Kopplungen. Eine „umgekehrte“ Darstellung dieser „gemischten“ und relativ seltenen [8c] Kontakt-Tripelionen gelingt nicht, denn nach Natrium-Reduktion wird auf Zusatz von [Li $^{\oplus}$ (B(C $_6$ H $_5$) $_4$) $^{\ominus}$] nur das Signal von [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ (Li $^{\oplus}$) $_2$] $^{\bullet\oplus}$ beobachtet. Übereinstimmend mit den

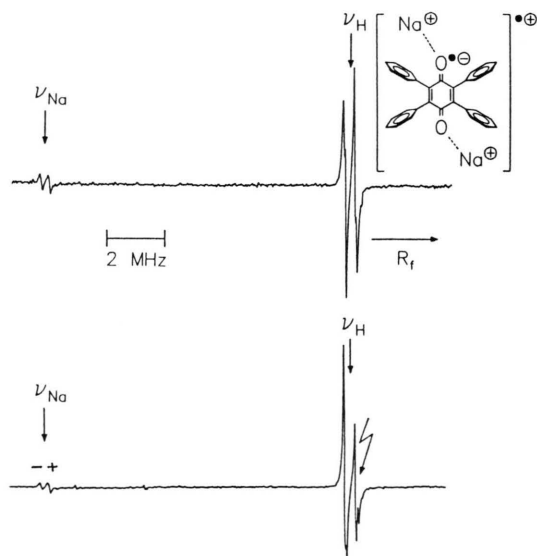
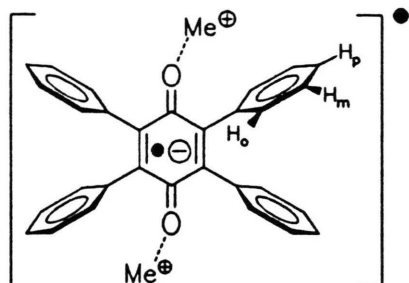


Abb. 8. ENDOR- und General Triple-Spektrum des Kontaktionentripel-Radikalkations [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ (Na $^{\oplus}$) $_2$] $^{\bullet\oplus}$ bei 260 K in THF.

Tab. III. Temperaturabhängigkeit der ENDOR-Kopplungskonstanten a_H und a_{Me^\oplus} in Kontakt-Tripelionen von Tetraphenyl-*p*-benzochinon-Radikalanion.



T [K]	a_{H_o}	a_{H_m}	a_{H_p}	a_{Li}	a_{Me}
Li/LiBPh ₄ /THF (g = 2,0051)					
180	0,016	0,011	0,016	-0,027	
220	0,016	0,011	0,016	0,022	
260	0,015	0,010	0,015	0,017	
300	0,014	0,010	0,014	0,011	
Na/NaBPh ₄ /THF (g = 2,0050)					
180	0,017	0,011	0,017		
200	-0,016	+0,011	-0,016		0,007
220	0,016	0,011	0,016		+0,009
240	0,016	0,011	0,016		0,010
260	0,016	0,011	0,016		0,011
280	0,016	0,011	0,016		0,010
Cs/CsBPh ₄ /THF (g = 2,0051)					
200	0,017	0,011	0,017		0,047
Li/NaBPh ₄ /THF (g = 2,0051)					
260	0,017	0,012	0,017	-0,016	+0,009
280			0,013	0,013	0,010
Li/CsBPh ₄ /THF (g = 2,0051)					
180	0,016	0,011	0,016	0,026	0,045
200	0,016	0,011	0,016	0,024	0,043
220	0,016	0,010	0,016	0,021	0,040
K/2.2.2/THF (g = 2,0052)					
180	0,017	0,012	0,019		
200	-0,016	+0,012	-0,019		
220	0,016	0,012	0,020		

bekanntenen Solvatationsenthalpien [38] können nur Kationen Li^\oplus Kationen Na^\oplus verdrängen.

Die Kontakttripelionen-Radikalkationen mit verschiedenen Metallkationen $[Li^\oplus M^\ominus Me^\oplus]^\ominus$ zeigen im Temperaturverhalten der 1H -Kopplungen, der Gegenkation-Abhängigkeit oder der Ver-

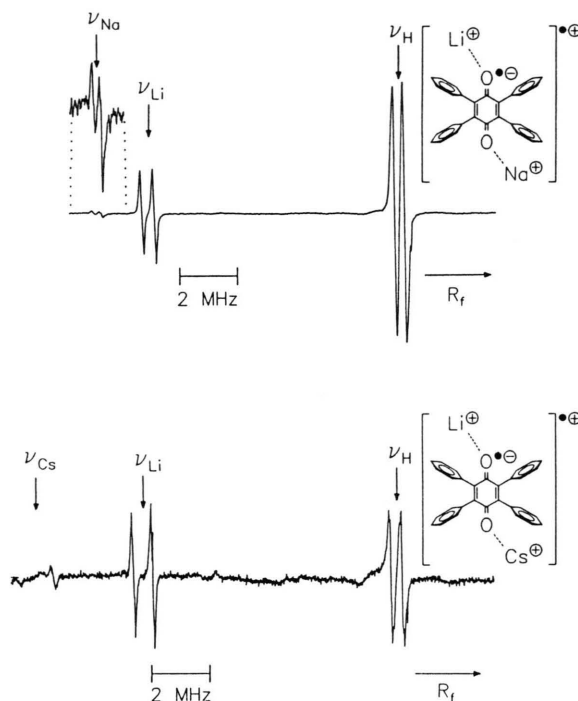


Abb. 9. ENDOR-Spektren der Kontakttripelion-Radikal-Kationen mit verschiedenen Metallkationen: $[Li^\oplus$ Tetrphenyl-*p*-benzochinon $^\ominus Na^\oplus]^\ominus$ bei 260 K und $[Li^\oplus$ Tetrphenyl-*p*-benzochinon $^\ominus Cs^\oplus]^\ominus$ bei 200 K in THF.

änderung der Metall-Spindichten mit der effektiven Ionenladung Analogien zu den jeweiligen Kontakt-Ionenpaaren (Tab. II). Die Lithium-Kopplung besitzt ein negatives, die Natrium- und die Cesium-Kopplung wiederum positives Vorzeichen.

Am Natrium-Kontaktionen-Paar von 2,6-Diphenyl-*p*-benzochinon-Radikalanion wird abschließend untersucht, inwieweit die Phenylsubstituenten die Alkalimetall-Kation-Koordination räumlich behindern: Das ESR-Spektrum (g = 2,0053) des durch Reduktion mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand in THF erzeugten Radikalanions zeigt bei 200 K ein 1H -Triplet mit 0,247 mT, welches den beiden Semichinon-Ringwasserstoffen zuzuordnen ist. Die benachbarten Phenylsubstituenten führen zu weiterer Hyperfein-Aufspaltung dieses Triplets. Durch Simulation des ESR-Spektrums werden die aus dem ENDOR-Spektrum entnommenen 1H -Kopplungskonstanten in der Reihenfolge $|a_{H_p}| = 0,036$ mT > $|a_{H_o}| = 0,026$ mT > $|a_{H_m}| = 0,015$ mT zugeordnet, welche die für Tetra-

phenyl-*p*-benzosemichinon-Radikalanion gefundene bestätigt.

Die Natriummetall-Reduktion von 2,6-Diphenyl-*p*-benzochinon führt zu einem, dem „freien“ Radikalanion vergleichbaren ESR-Signal (Abb. 10); jedoch belegt die zusätzlich im ENDOR-Spektrum (Abb. 10) aufgefundene Natrium-Kopplung $a_{\text{Na}} = 0,013 \text{ mT}$ die Bildung eines Na^{\oplus} -Kontaktionenpaares. In diesem sind relativ zum unkomplexierten Radikalanion die ^1H -Kopplungen des Chinonringes auf $a_{\text{H}_{3,5}} = 0,183 \text{ mT}$ gesunken und die der Phenylringe auf $|a_{\text{H}_p}| = |a_{\text{H}_o}| = 0,032 \text{ mT}$ und $|a_{\text{H}_m}| = 0,019 \text{ mT}$ angestiegen: Das Na^{\oplus} -Kation muß daher an der phenylfreien Molekülhälfte des Semichinon-Radikalanions komplexiert sein und wird durch die Phenylsubstituenten

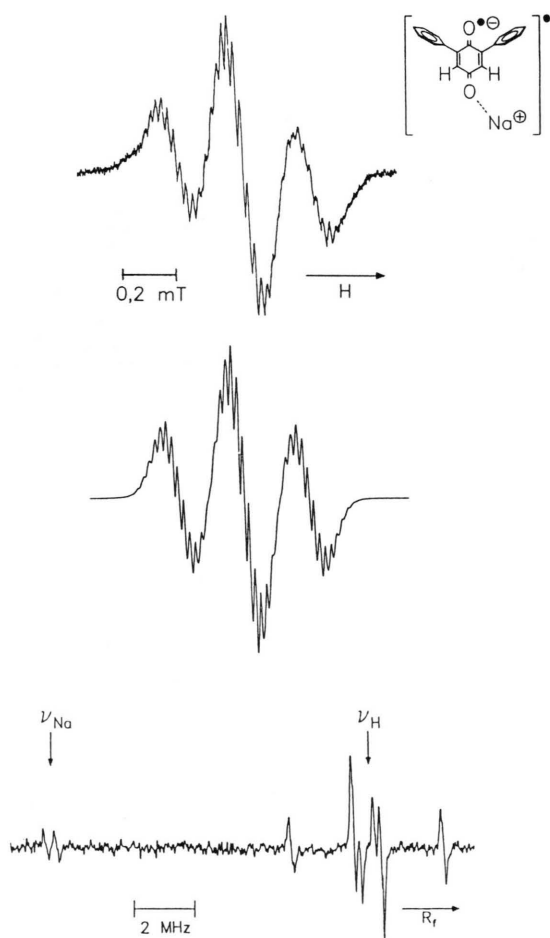


Abb. 10. ESR-Spektrum einschließlich Simulation und ENDOR-Spektrum von [2,6-Diphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Na^{\oplus}] bei 200 K in THF.

nicht wie in der Kristallstruktur von 1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,4-diyl-dinatrium [38] über eine intramolekulare Allyl-Koordination stabilisiert.

Isolierung und Kristallstruktur des Radikalanion-Salzes [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Na^{\oplus} (Tetrahydropyran) $_2$] $^{\ominus}$

Nach Reduktion der Tetrahydropyran-Lösung von Tetraphenyl-*p*-benzochinon an einem bei 10^{-4} mbar erzeugten Natriumspiegel wachsen innerhalb von einer Woche dunkelrote Quader des Radikalanion-Salzes (vgl. Exp. Teil).

Das Kristallgitter (Abb. 11: A) ist durch gewinkelte Polymerstränge entlang der kristallographischen x -Achse gekennzeichnet, in denen die Semichinon-Radikalanionen durch zweifach ethersolvatisierte Natrium-Kationen beidseits verknüpft sind. Die beiden an ein Kation koordinierten Radikalanionen weisen zwischen ihren

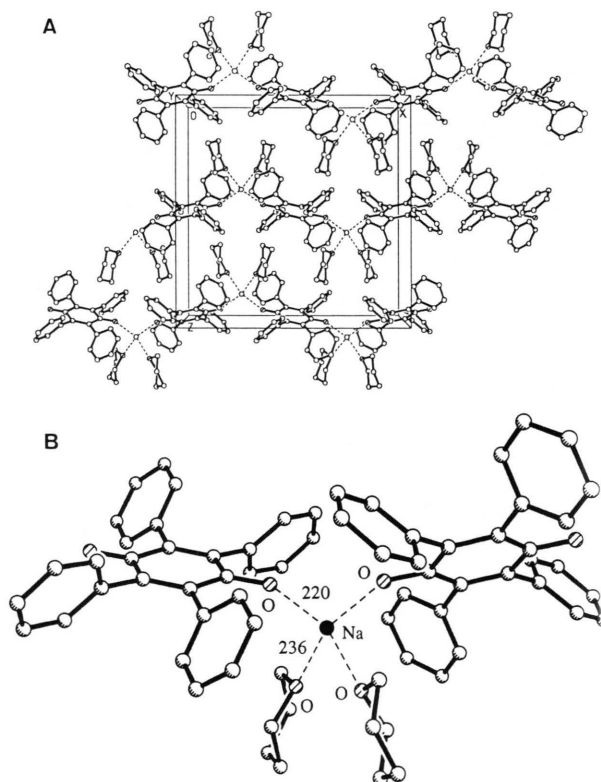


Abb. 11. Kristallstruktur von [Tetraphenyl-*p*-benzochinon $^{\ominus}$ Na^{\oplus} (Tetrahydropyran) $_2$] $^{\ominus}$ bei 200 K: (A) Einheitszelle und (B) Koordination des Natrium-Kations (●: Na^{\oplus} ; ○: O).

Semichinon-Ebenen Torsionswinkel von 52° auf (Abb. 11: B), wodurch die Phenylsubstituenten entlang eines Stranges jeweils „auf Lücke“ stehen. Die schwache Wellung der Stränge läßt sich durch die 158° -Winkel zwischen den Längsachsen des Semichinon-Radikalanions charakterisieren. Die Tetrahydropyran-Solvatliganden ragen jeweils wechselseitig in die Hohlräume zwischen den Strängen.

Die Kontaktabstände zwischen Natrium-Kation und den beiden negativ geladenen Sauerstoffzentren der Semichinone sind mit 220 pm um 16 pm kürzer als die zu den beiden Tetrahydropyran-Sauerstoffen. Die Carbonylgruppe und das Na^\oplus -Kation bilden einen Winkel $\angle \text{C}=\text{O}\cdots\text{Na}$ von 151° . Der Abstand zwischen Na^\oplus und der Knotenebene π_{CO} beträgt 62 pm und bestätigt die nach den Hirota-Regeln [34] aus dem positiven Vorzeichen seiner Kopplungskonstanten gezogene Schlußfolgerung bezüglich der Kontaktionenpaar-Struktur.

Kristallstrukturen von Semichinon-Natrium-Salzen sind bislang unbekannt und zum Vergleich wird $[\text{Fluorenon}^{\ominus} \text{Na}^\oplus(\text{DME})_2]_2$ [40] herangezogen. Das Fluorenon-Molekül weist nur eine hervorgehobene Kontaktstelle auf, und daher entstehen anstelle der unendlichen Ketten in $[\text{Tetraphenyl-}p\text{-benzochinon}^{\ominus} \text{Na}^\oplus(\text{Tetrahydropyran})_2]$ jeweils Dimere, deren Natrium-Koordinationszahl durch zwei DME-Moleküle auf sechs erhöht ist. Die Kontaktabstände $\text{Na}\cdots\text{O}$ zu den beiden Fluorenon-Radikalanionen sind mit 228 pm und 240 pm länger als im hier beschriebenen *p*-Benzochinon-Derivat, und das Kation ist aus der Knotenebene π_{CO} nur um 28 pm ausgelenkt.

Ein Strukturvergleich von Tetraphenyl-*p*-benzochinon und seinem Radikalanion (Abb. 1 und 12; Tab. I und IV) läßt deutlich den beginnenden Übergang zum Hydrochinon erkennen: Die CC-Doppelbindung verlängert sich um 3 pm auf 138 pm, die CC-Einfachbindungen verkürzen sich um 3 pm auf 145 pm, und der zentrale Sechsring ist so weit eingeebnet, daß die maximale Abweichung aus der mittleren Ebene nur noch 1 pm beträgt. Am stärksten wirkt sich die Einelektronen-Einlagerung auf die CO-Bindungslänge aus, welche sich um 5 pm auf 127 pm vergrößert.

Vergleichbar große Strukturänderungen von $\Delta d_{\text{CO}} = 4$ pm; $\Delta d_{\text{CC}} = \pm 3\text{--}4$ pm werden bei Einelektronen-Einlagerung in 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon [40] zu seinem Radikalanion

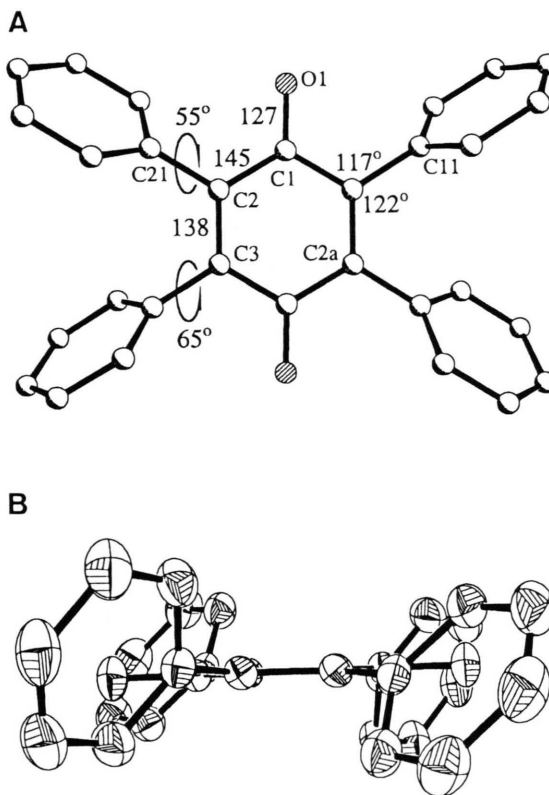


Abb. 12. Molekülstruktur von Tetraphenyl-*p*-benzochinon-Radikalanion: (A) Aufsicht mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln sowie (B) Seitenansicht. (Die Ellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.)

[13] beobachtet. Zusätzlich wird der *ipso*-Winkel an der Carbonylgruppe um 3° verkleinert, woraus sich auf eine zunehmende negative Partialladung seines Sauerstoffzentrums schließen läßt [37]. Die ungleichen Torsionswinkel der Phenylsubstituenten in Tetraphenyl-*p*-benzochinon und seinem Radikalanion sind dagegen vermutlich auf Gitterpackungseffekte zurückzuführen.

Zusatz von Tetramethylethyldiamin zur THF-Lösung verändert die Kristallisationsbedingungen derart, daß eine pseudopolymorphe Modifikation mit drei Tetrahydropyran-Solvatliganden (monoklin, $P2_1/c$, $Z = 4$) gezüchtet werden kann [41].

Experimenteller Teil

Tetraphenyl-*p*-benzochinon [18, 19]: Zu einer Lösung von 5,0 g (24 mmol) Benzalacetophenon und 5,0 g (24 mmol) Dibenzylketon in 50 ml abs.

Abstände			
O(1)–C(1)	127,1(2)	C(1)–C(2)	144,5(2)
C(1)–C(3 A)	144,7(2)	C(2)–C(3)	138,3(2)
C(2)–C(21)	149,2(2)	C(3)–C(11)	148,9(2)
C(3)–C(1 A)	144,7(2)		
Na(1)–O(1)	220,1(1)	Na(1)–O(2)	235,5(2)
Na(1)–O(1 A)	220,1(1)	Na(1)–O(2 A)	235,5(2)
Winkel			
O(1)–C(1)–C(2)	121,4(1)	O(1)–C(1)–C(3 A)	120,1(1)
C(2)–C(1)–C(3 A)	118,5(1)	C(1)–C(2)–C(3)	120,5(1)
C(1)–C(2)–C(21)	117,7(1)	C(3)–C(2)–C(21)	121,8(1)
C(2)–C(3)–C(11)	122,1(1)	C(2)–C(3)–C(1 A)	121,0(1)
C(11)–C(3)–C(1 A)	116,8(1)	C(3)–C(11)–C(12)	121,7(2)
C(3)–C(11)–C(16)	120,2(1)		
O(1)–Na(1)–O(2)	85,2(1)	O(1)–Na(1)–O(1 A)	110,3(1)
O(2)–Na(1)–O(1 A)	155,1(1)	O(1)–Na(1)–O(2 A)	155,1(1)
O(2)–Na(1)–O(2 A)	87,9(1)	O(1 A)–Na(1)–O(2 A)	85,2(1)
Na(1)–O(1)–C(1)	151,1(1)	Na(1)–O(2)–C(31)	118,6(1)
Na(1)–O(2)–C(35)	123,9(1)		
Torsionswinkel			
O1–C1–C2–C3	179,0(1)	O1–C1–C2–C21	–3,6(2)
C3 A–C1–C2–C3	–2,0(2)	C3 A–C1–C2–C21	175,4(1)
C1–C2–C3–C11	–174,8(1)	C1–C2–C3–C1 A	2,0(3)
C21–C2–C3–C11	7,9(2)	C21–C2–C3–C1 A	–175,3(1)
C1–C2–C21–C22	54,7(2)	C1–C2–C21–C26	–123,6(2)
C3–C2–C21–C22	–127,9(2)	C3–C2–C21–C26	53,7(2)
C2–C3–C11–C12	–118,4(2)	C2–C3–C11–C16	63,3(2)
C1 A–C3–C11–C12	64,7(2)	C1 A–C3–C11–C16	–113,6(2)
O2–NA1–O1–C1	59,1(2)	O1 A–NA1–O1–C1	–140,9(2)
O2 A–NA1–O1–C1	–15,2(3)	O1–NA1–O2–C31	41,1(1)
O1–NA1–O2–C35	–107,8(2)	O1 A–NA1–O2–C31	–89,1(2)
O1 A–NA1–O2–C35	122,0(2)	O2 A–NA1–O2–C31	–162,8(2)
O2 A–NA1–O2–C35	48,3(1)	NA1–O1–C1–C2	34,0(3)
NA1–O1–C1–C3 A	–144,9(2)	NA1–O2–C31–C32	146,1(2)
NA1–O2–C35–C34	–146,7(2)		

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Natriumsalzes von Tetraphenyl-*p*-benzochinon-Radikalanion.

Methanol wird unter Schutzgas 1 ml gesättigte Natriummethanolat-Lösung zugefügt. Nach einstündigem Rühren bei RT und anschließendem Kühlen im Eisbad fällt 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexandion als hellgelber Niederschlag aus, welcher abgesaugt und an der Ölpumpe getrocknet wird. Schmp.: 190 °C (Lit. [18]: 195–196 °C). Ausbeute: 9,0 g (22 mmol) = 90%.

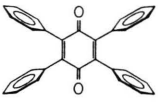
Ohne weitere Reinigung werden 5,05 g (12 mmol) 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,5-hexandion unter Schutzgas in 50 ml abs. Methanol suspendiert und mit 5 ml einer gesättigten Natriummethanolat-Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelgelb und wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf R.T. und Absaugen verbleibt ein hellgelber Niederschlag von 2,3,5,6-Tetraphenyl-2-cyclohexanon. Schmp.: 160 °C (Lit. [18]: 159–160 °C). Ausbeute: 4,0 g (10 mmol) = 83%.

Zur Suspension von 7,5 g (19 mmol) getrocknetem 2,3,5,6-Tetraphenyl-2-cyclohexanon in 200 ml 70-proz. Essigsäure wird 1 ml (38 mmol) Brom zugegeben und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird anschließend langsam mit 500 ml Wasser aufgefüllt, der entstandene hellgelbe Niederschlag von 2,3,5,6-Tetraphenylphenol abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 7,0 g (18 mmol) = 92%.

3,0 g (7,5 mmol) 2,3,5,6-Tetraphenylphenol werden unter Erhitzen in 150 ml 70-proz. Essigsäure gelöst. Nach Entfernen der Heizquelle wird eine gesättigte Lösung von 3,0 g (30 mmol) Chromtrioxid in 150 ml 70-proz. Essigsäure zugepropt und weitere 30 min zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich hierbei dunkelbraun bis schwarz. Nach dem Erkalten wird auf Eiswasser

gegossen, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol oder Essigester umkristallisiert. Dabei bilden sich orangefarbene Nadeln von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon. Ausbeute: 2 g (4,8 mmol) = 64%. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,23 (m, 12 H); 7,10 (m, 8 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , bis 160 ppm): δ 143,1; 132,8; 130,8; 128,3; 127,6. IR (KBr, cm^{-1}): 3075, 3050, 3010, 1645, 1595, 1485, 1440, 1300, 1280, 1140, 1085, 1055, 1025, 785, 770, 750, 730, 700.

Tab. V. Reduktionspotentiale von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon in Acetonitril/0,1 M $n\text{Bu}_4\text{N}^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus}$ (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mV s}^{-1}$, 298 K).

	$\text{CH}_3\text{CN}/$ 0,1M TBAP	$E_{1/2}^{\text{Red I}}$	ΔE	$E_{1/2}^{\text{Red II}}$	ΔE
		-0,54	60	-1,26	92
	+LiBPh ₄	$E_{pc} = -0,58$	irrev.	-	-
	+NaBPh ₄	-0,46	280	-	-

Züchtung der Einkristalle

Tetraphenyl-*p*-benzoquinon: Eine kaltgesättigte Lösung wird in Essigester vom ungelösten Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit einigen Tropfen Essigester verdünnt. Im Kühlschrank wachsen innerhalb einer Woche orangefarbene Nadeln.

[Tetraphenyl-*p*-benzoquinon $^{\ominus} \text{Na}^{\oplus}$ (Tetrahydropyran)₂]: Zu einem aus 10 mg (0,43 mmol) Natrium bei 10^{-4} mbar erzeugten Metallspiegel werden 100 mg (0,24 mmol) Tetraphenyl-*p*-benzoquinon und 24 ml Tetrahydropyran hinzugefügt. Die orangefarbene Lösung färbt sich langsam tiefrot, und nach 5–7 Tagen bilden sich dunkelrote Quader.

Einkristall-Strukturbestimmung von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon

Kristallformat $0,05 \times 0,1 \times 0,76 \text{ mm}$. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (m.w. = $412,49 \text{ g mol}^{-1}$). $a = 597,3(1) \text{ pm}$, $b = 1194,3(2) \text{ pm}$, $c = 1504,0(2) \text{ pm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 92,83(1)^\circ$, $V = 1071,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1,278 \text{ g cm}^{-3}$ (298 K), $\mu(\text{Cu}-\text{K}\alpha) = 5,8 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (No. 14 Int. Tab.), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 3516 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$, davon 1532 unabhängige mit $I > 0$. Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXS-90), $N = 1532$, $N_p = 186$, $R = 0,035$, $R_w = 0,043$, $w = 4F^2/(\sigma^2(I) + (0,03F^2)^2)$. C- und O-Lagen anisotrop, die aus einer Differenz-Fourier-Analyse stammenden H-Lagen isotrop

verfeinert. Eine empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS ergibt Korrekturfaktoren zwischen 0,92 und 1,08. Restelektronendichte = $0,14 \text{ e/\AA}^3$ [42].

Einkristall-Strukturbestimmung von Tetraphenyl-*p*-benzoquinon $^{\ominus} \text{Na}^{\oplus}$ (Tetrahydropyran)₂

Kristallformat $0,3 \times 0,4 \times 0,5 \text{ mm}$. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na} \times (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_2$ (m.w. = 607,7). $a = 1761,6(1) \text{ pm}$, $b = 1102,4(1) \text{ pm}$, $c = 1729,7(1) \text{ pm}$, $V = 3359,1 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1,202 \text{ g cm}^{-3}$ (200 K), $\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha) = 0,098 \text{ mm}^{-1}$, orthorhombisch, Raumgruppe Pcca (No. 54 Int. Tab.), Siemens AED-II-Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, 4442 Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$, davon 2251 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturaufklärung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2251$, $N_p = 220$, $R = 0,072$, $R_w = 0,049$, $w = 1/(\sigma^2(F) + (0,0001F^2))$. C-, O- und Na-Lagen anisotrop, die aus einer Differenz-Fourier-Analyse stammenden H-Lagen isotrop verfeinert. Von einer Absorptionskorrektur wurde aufgrund des kleinen Absorptionskoeffizienten ($\mu = 0,098 \text{ mm}^{-1}$) Abstand genommen. Restelektronendichte: max.: $0,23$; min: $-0,19 \text{ e/\AA}^3$, Goodness of fit: 1,9546. Das Molekül und das THP liegen um, das Natriumkation auf einer zweizähligen Achse [42].

ESR-Spektren werden mit einem VARIAN-E-9-Spektrometer (Frequenz $\sim 9,4 \text{ GHz}$, Feldstärke $\sim 0,33 \text{ T}$, 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 Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT.

ENDOR- und General-Triple-Spektren werden mit einem Spektrometer BRUKER ER 220 D bei $\sim 9,1 \text{ GHz}$ und einer maximalen Leistung von 430 mW registriert. Ein WAVETEK- R_f -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 erfolgen mit einer Rechneinheit ESP 300. Eine konstante Meßtemperatur gewährleistet die Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT.

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

Elektronenspektren werden auf einem BECKMAN DU-64 gemessen, die Steuerung des Gerätes erfolgt durch einen IBM Personal-Computer. Die Küvette ist an eine ESR-Meßkapillare angeschmolzen, so daß mit einer Apparatur Elektronen- und ESR-Spektren registriert werden können.

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

- [1] 32. Mitteilung: H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, C. Arad, A. John, *Angew. Chem.* **106**, 8 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 8 (1994). Zugleich 47. Mitteilung über ladungsgestörte und räumlich überfüllte Moleküle. – 46. Mitteilung: H. Bock, A. John, C. Näther, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, in Vorbereitung.
- [2] Teil der Dissertation A. John, Universität Frankfurt (1994).
- [3] J. Q. Chambers, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Bd. II, S. 737, Wiley-Interscience, New York (1974) und zit. Lit.
- [4] H. Shalev, D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2667 (1989).
- [5] D. D. Tanner, N. Deonarian, A. Kharrat, *Can. J. Chem.* **67**, 171 (1989).
- [6] M. Szwarc (Herausg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Bde. I + II, Wiley-Interscience, New York (1972) und zit. Lit.
- [7] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH-Verlagsges., Weinheim (1988) und zit. Lit.
- [8] 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, P. Dickmann, H. F. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **46b**, 326 (1991);
 f) H. Bock, H. F. Herrmann, *New J. Chem.* **16**, 29 (1992);
 g) H. Bock, P. Hänel, *Z. Naturforsch.* **47b**, 288 (1992);
 h) H. Bock, P. Hänel, H. F. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **47b**, 533 (1992);
 i) Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *Int. J. Quantum Chem.* **44**, 449 (1992).
- [9] A. D. Jordan, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *Nature* **327**, 508 (1989).
- [10] J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34**, 416 (1986).
- [11] M. Konno, H. Kobayashi, F. Marumo, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1987 (1973).
- [12] G. Zanotti, A. del Pra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 313 (1980).
- [13] G. Zanotti, A. del Pra, R. Bozio, *Acta Crystallogr. Sect. B.* **38**, 1225 (1982).
- [14] A. Marzotto, D. A. Clemente, L. Pasimeni, *J. Cryst. Spectrosc.* **18**, 545 (1988).
- [15] E. Gebert, A. H. Reis, J. S. Miller, *Am. Cryst. Assoc. Ser. 2*, **7**, 44 (1979).
- [16] J. S. Miller, P. J. Krusic, D. A. Dixon, W. M. Reiff, J. H. Zhang, E. C. Anderson, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4459 (1986).
- [17] J. A. Pedersen, *CRC Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols*, CRC Press, Boca Raton (1985).
- [18] P. Yates, J. E. Hyre, *J. Org. Chem.* **27**, 4101 (1962).
- [19] W. Ried, E. König, *Liebigs Ann. Chem.* **757**, 153 (1972).
- [20] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
- [21] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, Materials Science Monograph 54*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [22] J. Bernstein, M. D. Cohen, L. Leiserowitz, in S. Patai (Herausg.): *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, Bd. I, S. 37, Wiley-Interscience, London (1974).
- [23] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **103**, 1194 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1180 (1991).
- [24] G. Klopman, N. Doddapaneni, *J. Phys. Chem.* **78**, 1820 (1974).
- [25] S. Berger, A. Rieker, *Tetrahedron* **28**, 3123 (1972).
- [26] C. Vazquez, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Org. Chem.* **58**, 65 (1993).
- [27] H. Bock, P. Hänel, W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, *Tetrahedron Lett.* **26**, 42 (1985).
- [28] T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **15**, 153 (1977).
- [29] R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga, K. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4278 (1977).
- [30] K. Grein, B. Kirste, H. Kurreck, *Chem. Ber.* **114**, 254 (1981).
- [31] R. Biehl, K. P. Dinse, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **10**, 605 (1971).
- [32] M. Plato, R. Biehl, K. Möbius, K. P. Dinse, *Z. Naturforsch.* **31a**, 169 (1976).
- [33] W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83**, 3402 (1979) und zit. Lit.
- [34] S. Konishi, S. Niizuma, H. Kokobun, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 164 (1980).
- [35] K. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7846 (1980).
- [36] G. F. Pedulli, A. Alberti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1976**, 137.

- [37] 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**, 560 (1992).
- [38] H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas, W. Bensch, W. Hönle, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **103**, 1197 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 1183 (1991).
- [39] H. Bock, H. F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1067 (1988).
- [40] G. Zanotti, R. Bardi, A. del Pra, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 168 (1980).
- [41] H. Bock, A. John, C. Näther, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, in Vorbereitung.
- [42] Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57923, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.