

Elektronentransfer und Kontaktionen-Bildung, 42 [1,2] Cyclovoltammetrische und ESR/ENDOR-Untersuchungen der Einelektronen-Reduktion von Diphenochinonen

Electron Transfer and Contact Ion Pair Formation, 42 [1,2]

Cyclovoltammetric and ESR/ENDOR Investigations of the One-Electron Reduction of Diphenochinones

Andreas John, Hans Bock*

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

Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

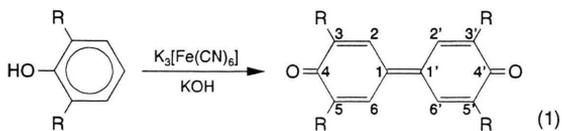
Z. Naturforsch. **50 b**, 1699–1716(1995); eingegangen am 13. März 1995

One-Electron Reduction of Diphenochinones, Cyclovoltammetry, ESR/ENDOR Spectra, Contact Ion Pairs and Triples

Semiquinone radical anions are prototype compounds for contact ion pair formation with metal counter cations. In order to investigate the still open question whether bulky alkyl groups can sterically interfere, diphenochinone derivatives $O=C(RC=CH)_2C=C(HC=CR)_2C=O$ with $R = C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)_2$ and CH_3 have been selected and the following ESR/ENDOR results are obtained for the alkaline metal cations: The tetrakis(*tert*-butyl)-substituted radical anion only adds Li^{\oplus} and Na^{\oplus} , while K^{\oplus} forms no ion pair. The 3,3',5,5'-tetra(isopropyl)diphenochinone radical anion is accessible to all cations Me^{\oplus} , although Rb^{\oplus} and Cs^{\oplus} seem to be present solvent-separated in solution. The tetramethyl-substituted radical anion unfortunately polymerizes rapidly. Additional information concerns the ESR/ENDOR proof for ion triple radical cation formation $[Li^{\oplus} M^{\ominus} Li^{\oplus}]^{\oplus}$, or the difference in the coupling constants upon Me^{\oplus} docking at one $^{\ominus}O=C$ group, suggesting that about 87% of the spin density is located in the cation-free molecular half of the diphenochinone radical anion. Based on the wealth of ESR/ENDOR information, crystallization of the contact ion pairs and their structural characterization should be attempted.

Ausgangspunkte: Darstellung und Moleküleigenschaften von Diphenochinonen

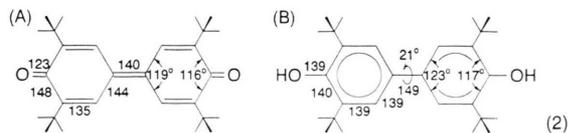
Semichinon-Radikalanionen sind bevorzugte Modell-Verbindungen zum Studium der Kontaktionen-Bildung in Lösung [3-8]. Zur Untersuchung sterischer Einflüsse bei der Metallkation-Komplexierung eignen sich die durch Oxidation 2,6-disubstituierter Phenole mit Sauerstoff oder Kaliumhexacyanoferrat(III) einfach zugänglichen [9] 3,3',5,5'-Tetraalkyldiphenochinone:



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

Diphenochinone lassen sich mit Alkalimetallen zu Semichinon-Radikalanionen reduzieren, in denen die Carbonylgruppen infolge ihrer hohen Elektronendichte erneut bevorzugte Kontaktstellen für die solvatisierten Gegenkationen [3-8] sind. Vorteilhaft sind hierbei die flankierenden Alkylreste, deren Größe sich nur unwesentlich auf die Elektronendichte-Verteilung im Grundgerüst auswirkt, aber die Komplexierungskonstante beeinflussen kann. Die beiden Radikalanion-Hälften sollten bei einseitiger Kontaktionenpaar-Bildung unterschiedliche Spin-Anteile aufweisen und daher in amphoteren Redoxsystemen wichtig sein [10].

Das Molekülgerüst von 3,3',5,5'-Tetrakis(*tert*-butyl)-diphenochinon (2:A) ist nach Einkristallstruktur-Analyse [11] völlig planar (Abstände [pm], Winkel [°]):



Wie aus (2:A) ersichtlich, ist die „C=C-Doppelbindung“ zwischen den beiden Diphenochinon-Hälften mit 140 pm verhältnismäßig lang und die benachbarten „C–C-Einfachbindungen“ sind mit 144 pm sehr kurz. Die Struktur des zugehörigen „CC-verknüpften Hydrochinons“ (2:B) [11] entspricht der für ein 4,4'-Dihydroxybiphenyl erwarteten, die Molekülhälften sind um 21° gegeneinander verdreht. Ursache hierfür dürften die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten sein, welche eine Schichtenanordnung im Gitter beeinträchtigen [12], denn sowohl das unsubstituierte 4,4'-Dihydroxybiphenyl [11] als auch unsubstituiertes Biphenyl [13] sind im Kristall planar.

Cyclovoltammetrische Messungen an 3,3',5,5'-Tetraalkyldiphenosemichinonen

Alle untersuchten Tetraalkyldiphenochinone (Tab. I: R = C(CH₃)₃, CH(CH₃)₂, CH₃) werden in aprotischer Acetonitril-Lösung in zwei reversiblen Einelektronen-Schritten zu ihren Dianionen reduziert (Abb. 1); demgegenüber wird im Oxidationsbereich bis +2 V kein Peak beobachtet. Die gemessenen Halbstufen-Reduktionspotentiale (Tab. I) stimmen mit literaturbekannten Daten [14] überein.

Zu den CV-Daten (Tab. I) sei angemerkt: Die unerwartete Erniedrigung des ersten Halbstufenpotentials von Tetrakis(*tert*-butyl)diphenochinon bei Wechsel des Lösungsmittels Acetonitril zu DMF um etwa 150 mV ist, da Wasserspuren wegen des konstanten zweiten Halbstufenpotentials als Ursache auszuschließen sind, auf einen spezifischen Solvationseffekt zurückzuführen [14]. Für die Disproportionierung des Radikalanions, $2M^{\ominus} \rightleftharpoons M + M^{\ominus\ominus}$, lassen sich aus den Differenzen der ersten und zweiten Halbstufenpotentiale nach $K_{\text{Disp}} = nF/RT \exp(E_0^{\text{II}} - E_0^{\text{I}})$ [15] Disproportionierungs-Konstanten K_{Disp} der Semichinone berechnen, welche vom Tetrakis(*tert*-butyl)-Derivat mit $K_{\text{Disp}} \approx 2 \cdot 10^{-7}$ zum Tetramethyl-Derivat mit $K_{\text{Disp}} \approx 1 \cdot 10^{-5}$ um über das Hundertfache zunehmen. Hierzu tragen die vier *tert*-Butyl-Substituenten, welche eine stärkere Donatorwirkung als Methylgruppen ausüben,

vermutlich über eine Destabilisierung des Dianions wesentlich bei.

Nach Zusatz von Alkalkation-tetraphenylboraten zeigen die untersuchten Diphenochinone unterschiedliches Reduktionsverhalten. Im Cyclovoltammogramm des Tetrakis(*tert*-butyl)-Derivates (Abb. 1:A) findet sich nach Zusatz von $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ infolge Kontaktionenpaarbildung [3-8] nur noch eine quasireversible Welle, während mit $\text{Na}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (Abb. 1: B) noch zwei erniedrigte, quasireversible Halbstufen-Reduktionspotentiale meßbar sind. Die mit $\Delta E_{1/2}^{\text{RedI}} = +10$ mV nur geringe Absenkung läßt darauf schließen [16], daß an maximal 50% der Radikalanionen ein Kation angelagert wurde. Die wesentlich stärkere Veränderung des zweiten Halbstufen-Reduktionspotentials von $\Delta E_{1/2}^{\text{RedII}} = +150$ mV könnte durch das Lösungsmittel Acetonitril bedingt sein [14]. Ein KClO_4 -Zusatz (Tab. I) läßt die Reduktionspotentiale innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert: Offensichtlich verhindert die Abschirmung durch die *tert*-Butyl-Reste eine Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen und dem Kaliumkation.

Die Cyclovoltammogramme der Diphenochinone mit kleineren Alkyl-Substituenten (Abb. 1: Rechts) zeigen nach Zugabe von $\text{Na}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ein andersartiges Reduktionsverhalten: Bei den Tetra(isopropyl)- und 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyl-Derivaten erfolgt die erste Einelektronen-Reduktion jeweils quasireversibel (Tab. I) und das Potential ist gegenüber der Messung ohne Alkalimetall-Kationen erneut um $\Delta E_{1/2}^{\text{RedI}} = 10$ mV erniedrigt. Nach Erreichen des zweiten Reduktionspotentials bildet sich anstelle der zweiten Reoxidationswelle ein sehr starker Rückpeak aus (Abb. 1: Rechts). Dieses Verhalten legt einen der Abscheidung von Metallen [17] vergleichbaren Elektrodenvorgang nahe: Möglicherweise erfolgt eine anodische Polymerisation, bei der Carbanionen die Radikalanionen als Träger der Kettenreaktion überwiegend ablösen [18] und sich daher der starke anodische Rückpeak erst nach Überschreiten der zweiten Reduktionsstufe ausprägt. Für derartige Reaktionen sind – wie bei der Dimerisierung von Heteroaromaten nachgewiesen wurde [18] – Metallsalze eine wesentliche Voraussetzung.

Das Cyclovoltammogramm von Tetramethyldiphenochinon [2] zeigt mit Zusatz von

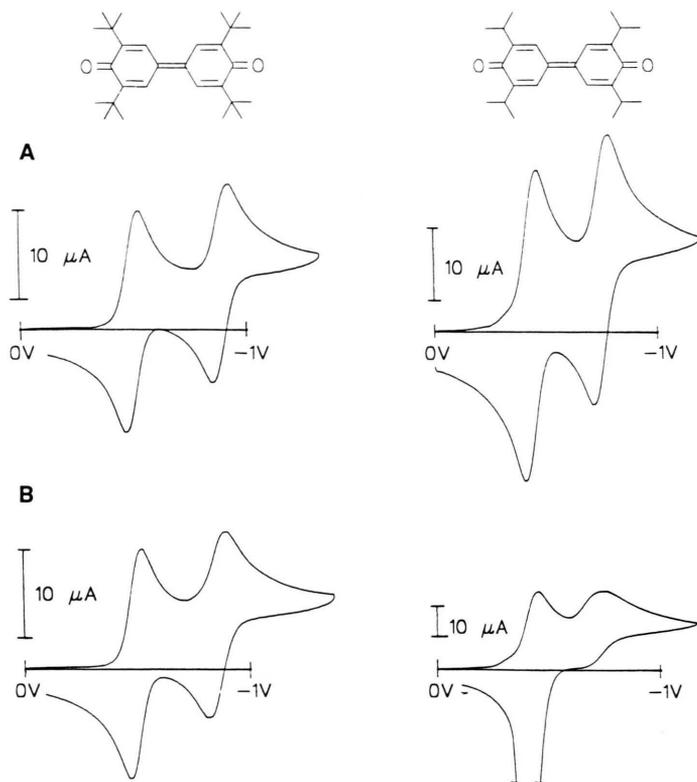
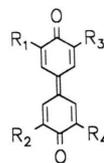


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von Tetrakis(*tert*-butyl)- und Tetra(isopropyl)diphenochinon in Acetonitril/0,1m $(C_4H_{11})_4N^{\oplus}PF_6^{\ominus}$: ohne (A) sowie nach Zusatz von $Na^{\oplus}[B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$ (B).

R	LM	$E_{1/2}^{RedI}$ [V]	ΔE [mV]	$E_{1/2}^{RedII}$	ΔE [mV]
C(CH ₃) ₃	H ₃ CCN	-0,495	59	-0,890	78
	+ LiB(C ₆ H ₅) ₄	-0,455	117	—	—
	+ NaB(C ₆ H ₅) ₄	-0,485	69	-0,740	127
	+ KClO ₄	-0,500	60	-0,895	65
	DMF	-0,340	70	-0,870	100
	+ LiClO ₄	-0,370	91	-0,630	338
	+ NaClO ₄	-0,375	90	-0,755	142
	+ KClO ₄	-0,385	91	-0,885	109
CH(CH ₃) ₂	H ₃ CCN	-0,440	59	-0,750	65
	+ NaB(C ₆ H ₅) ₄	-0,430	72	(-0,700)	98
CH ₃	H ₃ CCN	-0,435	59	-0,725	60
	+ NaB(C ₆ H ₅) ₄	-0,340	258	—	—
R _{1,3} : C(CH ₃) ₂ R _{2,4} : CH ₃	H ₃ CCN	-0,460	59	-0,765	66
	+ NaB(C ₆ H ₅) ₄	-0,450	60	(-0,695)	81



Tab. I. Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{Red}$ [V] der untersuchten Diphenochinone (298K, H₃CCN/0,1m $(C_4H_{11})_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$, GCE vs. SCE, \bar{v} = 100 mV/s), teils nach zusätzlichen Alkalikationsalz-Zugaben (Werte in Klammern: Folgereaktionen nach der ersten Reduktionsstufe; vgl. Text).

$Na^{\oplus}[B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$ bereits nach Überschreiten des ersten Reduktionspotentials einen ausgeprägten Reoxidationspeak, der auf Folgereaktionen hinweist.

Die cyclovoltammetrischen Ergebnisse mit oder ohne Alkalisalzzugaben (Tab. I) lassen für die Ra-

dikalanionen von Tetra(isopropyl)-sowie von 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenochinon Kontaktionenpaar-Bildung erwarten. Das tetramethyl-substituierte Diphenosemichinon zersetzt sich bei Zusatz von $Na^{\oplus}[B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$. Die meisten alkylierten

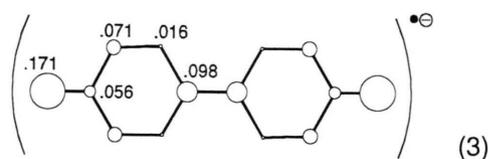
Diphenochinon-Dianionen polymerisieren vermutlich in Gegenwart von Alkalimetallsalzen, einzig das Tetrakis(*tert*-butyl)-diphenochinon läßt keinerlei Nebenreaktionen erkennen. Die vorstehenden elektrochemischen Befunde sind Ausgangspunkt umfangreicher ESR/ENDOR-spektroskopischer Untersuchungen.

ESR/ENDOR-Untersuchungen an Tetraalkyldiphenosemichinon-Radikalanionen

Tetrakis(*tert*-butyl)-diphenosemichinon-Radikalanion

Nach den vorausgegangenen cyclovoltammetrischen Untersuchungen (Abb. 1 und Tab. 1) ist dieses Radikalanion das stabilste aller hier untersuchten Derivate. Es läßt sich in aprotischer THF-Lösung unter Zusatz von [2.2.2]-Kryptand durch Reduktion an einem Kaliummetallspiegel erzeugen.

Das ESR-Spektrum (Abb. 2:A) zeigt das erwartete Quintett-Signalmuster der vier Ringwasserstoffe mit der Kopplungskonstanten $a_{H, Ring} = -0,046$ mT, welche mit dem literaturbekannten Wert in Acetonitril [14] übereinstimmt und sich mit der Spindichte (3 : 0,016) aus einer HMO/ McLachlan-Rechnung (vgl. Exp. Teil, $h_O = 1,1$, $k_{CO} = 1,15$, $\lambda = 1,2$) und dem literaturüblichen Parameter $Q = -2,7$ mT über die McConnell-Gleichung [19], $a_H = Q \cdot \rho_C = -0,044$ mT, numerisch nahezu reproduzieren läßt.



Im ENDOR-Spektrum (Abb. 2: C) wird auch die Kopplung $a_{H, C(CH_3)_3} = +0,004$ mT der *tert*-Butyl-Wasserstoffe aufgelöst. Die entgegengesetzten Vorzeichen der beiden Kopplungen sind einem General Triple-Spektrum (Abb. 2: D) entnommen. Die am Rande des ESR-Spektrums auftretenden Satelliten lassen sich durch Annahme einer ^{13}C -Kopplung $a_{^{13}C} = 0,175$ mT der zwölf Methylgruppen an den *tert*-Butyl-Substituenten simulieren (Abb. 2: B). Eine ^{13}C -Kopplung vergleichbarer Größe, $a_{^{13}C} = 0,178$ mT, wird für die Methylgruppen der 2,6-(*tert*-Butyl)-Substituenten in 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)-phenolat-Radikal gemessen [19].

Die ersten der noch unbekanntenen Kontaktionenpaare von Diphenosemichinon-Radikalanionen konnten durch Reduktion von Tetrakis(*tert*-butyl)-diphenochinon mit Lithium- oder Natriummetall erzeugt werden. Die ESR-Signalmuster (Abb. 3 und

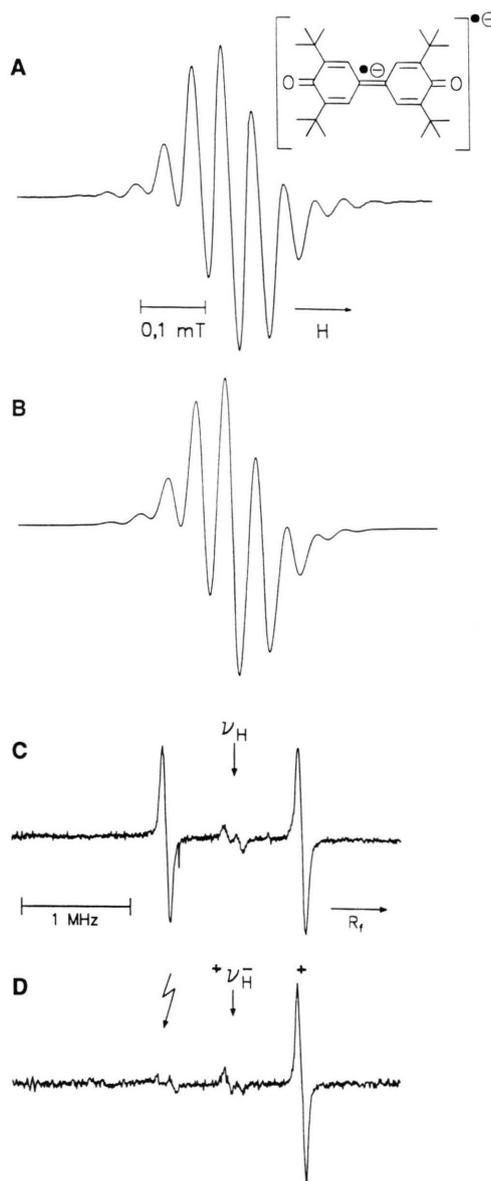
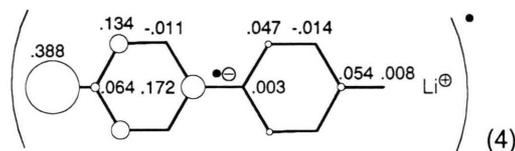


Abb. 2. Radikalanion von Tetrakis(*tert*-butyl)-diphenosemichinon, erzeugt durch Reduktion an einem Kaliummetall-Spiegel in aprotischer THF-Lösung mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz bei 180 K: (A) ESR-Spektrum und (B) seine Simulation sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektrum.

4: A) der gelbgrünen Lösungen bestehen aus Tripletts von Triplets, welche für die Kontaktionenpaare die erwarteten unterschiedlichen Molekülhälften mit verschiedenen ^1H -Kopplungen bestätigen. Die dem ENDOR-Spektrum (Abb. 3 und 4: C) entnehmbaren Alkalimetall-Kopplungen, $a_{\text{Li}} = 0,007$ mT und $a_{\text{Na}} = 0,011$ mT, liegen unter der Linienbreite der ESR-Spektren und sind daher in diesen wie auch

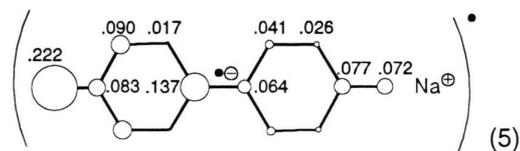
die ^1H -Kopplungen der *tert*-Butyl-Gruppen nicht aufgelöst.

Für das Li^{\oplus} -Kontaktionenpaar gelingt die Zuordnung der ^1H -Kopplungskonstanten mit Hilfe der General Triple-Spektren (Abb. 3 und 4: D) sowie aus den Spindichten aus einer HMO/McLachlan-Rechnung (4), in welcher die Störung durch Ionenpaarbildung mit einem an der Kontaktstelle mit der effektiven Kernladung des Gegenkations zunehmenden Sauerstoff-Coulomb-Integral h_{O} simuliert werden kann [20]: Mit den Parametern $h_{\text{O}}(\text{Li}) = 1,82$ für die Kontaktstelle und $h_{\text{O}}' = 1,01$ für das Kation-freie Sauerstoffzentrum (vgl. Exp. Teil) wird für die beiden Ringwasserstoffe in der Li^{\oplus} -Kontaktionenpaar-Molekülhälfte ein mit der experimentellen Kopplungskonstante $-0,134$ mT (Tab. II) übereinstimmender Wert von $a_{\text{H}} = -0,127$ mT berechnet.



Die Kopplung $a_{\text{H}'} = +0,030$ mT der beiden Ringwasserstoffe der anderen Molekülhälfte weist nach der HMO/McLachlan-Rechnung (4) und in Übereinstimmung mit dem General Triple-Spektrum ein positives Vorzeichen auf, die $^7\text{Li}^{\oplus}$ -Kopplung daher ein negatives.

Im Na^{\oplus} -Kontaktionenpaar von Tetrakis(*tert*-butyl)diphenosemichinon sind die Vorzeichen der beiden größten ^1H -Kopplungen $a_{\text{H}} = -0,110$ mT und $a_{\text{H}'} = -0,045$ mT nach dem General Triple-Spektrum gleich (Tab. II). Das ENDOR-Spektrum läßt zusätzlich die Natrium-Kopplung sowie die beiden ^1H -Hyperfein-Aufspaltungen $a_{\text{H},\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 0,010$ mT und $a_{\text{H},\text{C}(\text{CH}_3)_3} = 0,004$ mT der *tert*-Butyl-Gruppen erkennen. Mit einem erniedrigtem Sauerstoff-Coulomb-Integral $h_{\text{O}}(\text{Na}) = 1,4$ für die Kontaktstelle werden folgende HMO/McLachlan-Spindichten berechnet:



Die hieraus abschätzbaren Kopplungskonstanten $a_{\text{H}} = -0,110$ mT und $a_{\text{H}'} = -0,045$ mT reproduzieren

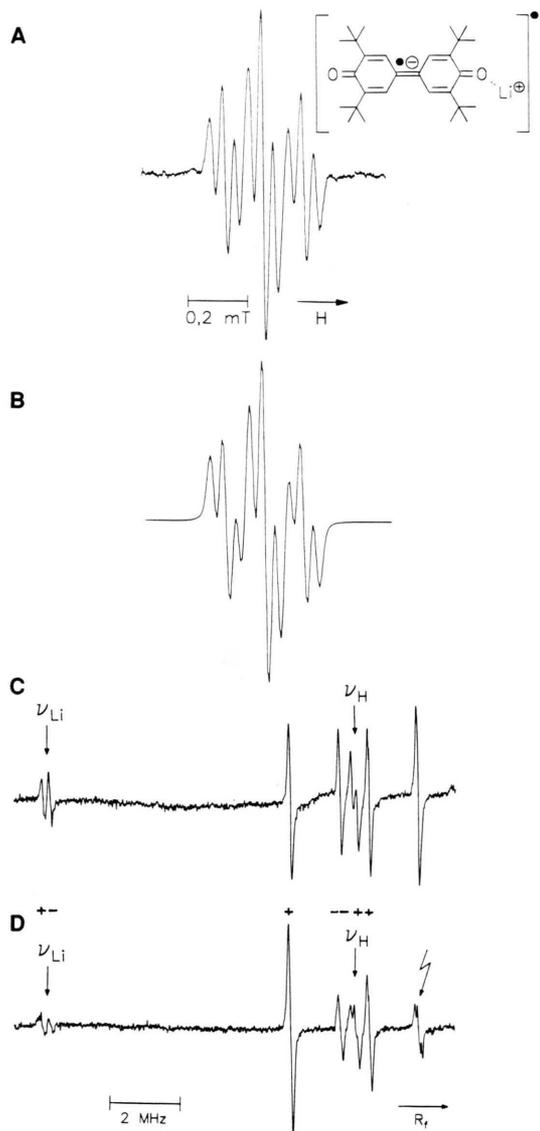
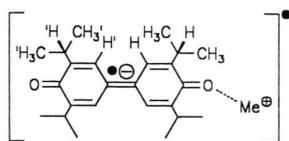
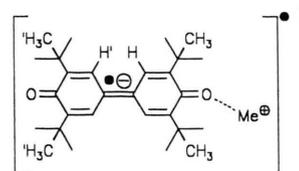


Abb. 3. Li^{\oplus} -Kontaktionenpaar von Tetrakis(*tert*-butyl)diphenosemichinon- Radikalanion in THF: (A) ESR-Spektrum bei 280 K und (B) seine Simulation sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektren bei 200 K.

Me [⊕]	LM	g	T [K]	a _{H'}	a _H	a _(CH₃)	a _{(CH₃)'}	a _{Me}
K [⊕] /[2.2.2]	THF	2,0041	180	-0,046		+0,004		
			200	0,046		0,004		
			220	0,045		0,004		
Li [⊕]	THF	2,0041	180	0,028	0,133		0,005	0,008
			200	+0,031	-0,134		+0,006	-0,007
			220	0,033	0,136		0,006	0,006
			240	0,036	0,138		0,007	0,008
Na [⊕]	THF	2,0041	180	0,046	0,108	0,004		0,013
			200	-0,045	-0,110	0,004	0,010	+0,011
	MTHF	2,0041	220	0,046	0,112	0,004	0,012	0,009
			200	0,022	0,123	0,005		—

Tab. II. Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten a_x [mT] von Tetrakis-(*tert*-butyl)-diphenosemichinon-Radikalanion und seinen Alkalimetallkation-Ionenpaaren.



Tab. III. Temperaturabhängige Kopplungskonstanten mT von Tetra(isopropyl)-diphenosemichinon-Radikalanion erzeugt mit Kalium / [2.2.2]-Kryptand in THF oder DME, seinen Kontaktionenpaaren mit Alkalimetall-Kationen und seinem Lithium-Kontaktionentripel erzeugt mit Li-Pulver in THF-Lösung unter Zusatz von Li[⊕][B[⊖](C₆H₅)₄].

Me [⊕]	LM	g	T [K]	a _{H'}	a _H	a _{H(CH)}	a _{H(CH)'}	a _{H(CH₃)'}	a _{Me}
K [⊕] /[2.2.2]	THF	2,0040	180	0,047				0,133	
			200	-0,047				+0,131	
			220	0,046				0,129	
K [⊕] /[2.2.2]	DME	2,0042	200	-0,046				+0,131	
			220	0,045				0,130	
			240	0,045				0,126	
Li [⊕]	THF	2,0040	180	+0,027	-0,137	+0,042	+0,209	—	+0,009
			200	0,030	0,138	0,038	0,208	0,004	0,007
			220	0,035	0,139	0,035	0,208	—	0,008
Li [⊕] ₂	THF	2,0038	180	0,079			0,098		0,027
			200	0,078			0,096		0,030
			220	-0,077			+0,095		+0,031
			230	0,078			0,094		0,033
			240	0,078			0,093		
			260	0,078			0,090		
Na [⊕]	THF	2,0041	170		0,108	0,081	0,183		0,013
			180	0,007	0,110	0,069	0,184		0,012
			200	0,007	-0,112	+0,065	+0,184		+0,012
			220	0,011	0,114	0,061	0,185		0,012
Rb [⊕]	THF	2,0041	170	0,010	0,088	0,083	0,172		
			180	0,008	0,097	0,081	0,172		
			190	0,008	0,098	0,079	0,172		
			200	—	0,098	0,078	0,171		
Cs [⊕]	THF	2,0041	170	0,010	0,088	0,107	0,173		
			180	0,008	0,086	0,105	0,173		

die gemessenen (Tab. II). Die Natrium-Kopplung $a_{\text{Na}} = +0,011$ mT weist nach dem General Triple-Spektrum ein positives Vorzeichen auf.

Bei der Reduktion von Tetrakis(*tert*-butyl)diphenochinon an einem Kaliummetall-Spiegel entsteht das „freie“ Radikalanion, dessen ESR- und ENDOR-Spektren deckungsgleich mit denen des durch Kaliummetall/[2.2.2]-Kryptand-Umsetzung erzeugten sind (Abb. 2). Offensichtlich ist der Raumbedarf des K^{\oplus} -Gegenkations, dessen Volumen etwa 10^7 pm³ beträgt, zu groß, um noch an eine der durch zwei *tert*-Butyl-Gruppen flankierten Carbonylgruppen koordinieren zu können. Das Natrium-Kation mit einem ungefähr ein Drittel kleinerem Volumen von $3,6 \cdot 10^6$ pm³ findet nach den ESR/ENDOR-²³Na-Signalen demgegenüber noch ausreichend Platz. Für die Lithium-Koordination an zweifach *tert*-Butyl-flankierte Sauerstoffzentren liegen Strukturbeweise vor [21, 22]. So enthält das kristalline 2,6-Di(*tert*-butyl)phenolat-Lithium-Bis(diethyletherat) [22] Dimere mit dreifach koordinierten Li^{\oplus} -Kationen, welche aus der CO- π -Knotenebene zwischen 58 und 165 pm ausgelenkt sind. Im Lithium-Kontaktionenpaar des Tetrakis(*tert*-butyl)diphenosemichinon-Radikalanions $[\text{M}^{\ominus} \text{Li}^{\oplus}]^{\ominus}$ sollte entsprechend der negativen ⁷Li-Kopplung (Tab. II) und den literaturbewährten Hirota-Regeln [23, 24] das Li^{\oplus} -Gegenkation in der Carbonyl- π -Knotenebene liegen, das Na^{\oplus} in $[\text{M}^{\ominus} \text{Na}^{\oplus}]^{\ominus}$ dagegen wegen seiner positiven ²³Na-Kopplung außerhalb derselben, eine Annahme, die für [Fluorenon[⊖] Na[⊕] (DME)₂]₂ durch Strukturbestimmung [23, 24] bewiesen worden ist.

Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanion

Tetra(isopropyl)diphenochinon läßt sich in THF-Lösung mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz an einem Kaliummetall-Spiegel zu seinem Radikalanion reduzieren. Sein ESR-Signalmuster (Abb. 4:A) besteht erwartungsgemäß aus einem Quintett von Quintetts und kann mit den aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 4:C) abgelesenen Kopplungskonstanten $a_{\text{H},1} = 0,131$ mT und $a_{\text{H},2} = 0,047$ mT zufriedenstellend simuliert werden (Abb. 4:B).

Die kleinere der beiden ¹H-Hyperfein-Aufspaltungen (Tab. III) des Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanions stimmt betragsmäßig mit der negativen Ringwasserstoff-Kopplung des

Tetrakis(*tert*-butyl)-Derivates überein, und die größere Kopplung wird daher den vier Methin-

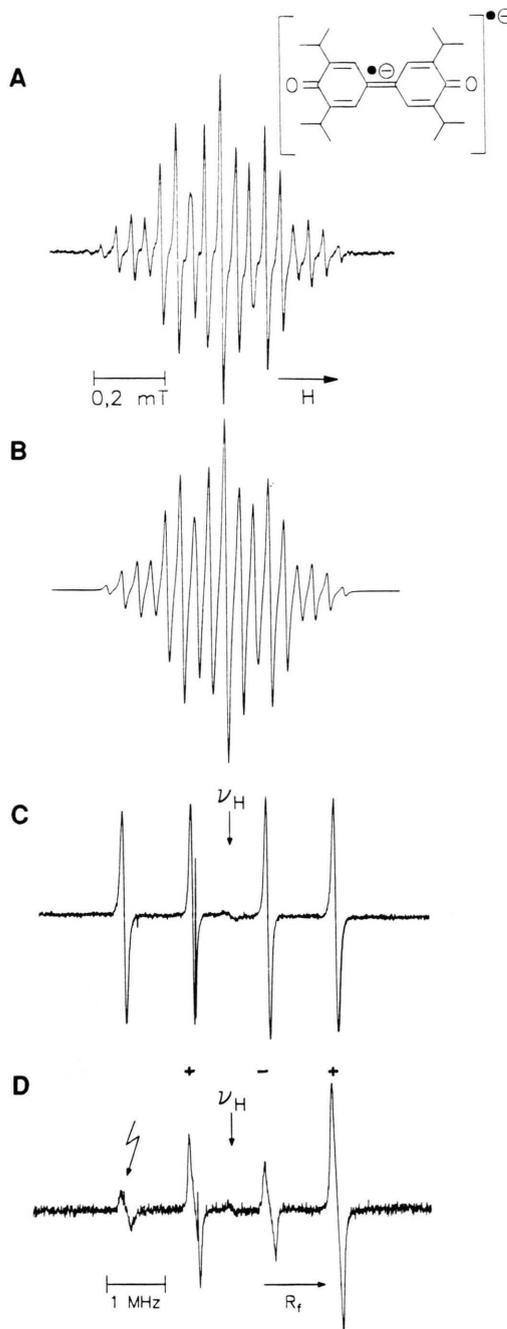
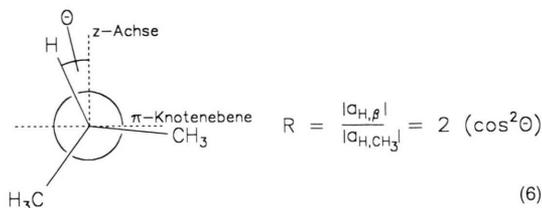


Abb. 4. Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanion bei 200 K in THF: (A) ESR-Spektrum und (B) seine Simulation sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektrum.

Wasserstoffen der Isopropyl-Substituenten zugeordnet, deren positives Vorzeichen dem General Triple-Spektrum (Abb. 4:D) zu entnehmen ist.

Ein Vergleich mit dem Radikalanion von Tetramethyldiphenochinon (Abb. 8) erlaubt die „Beweglichkeit“ der Isopropylgruppe in Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanion über den sogenannten „R-Wert“ 25,26 als Maß für die behinderte Rotation von R_2CH -Gruppen abzuschätzen:



Mit den 1H -Kopplungskonstanten $|a_{H,\beta}| = 0,131$ mT (Tab. III) und $|a_{H,CH_3}| = 0,191$ mT (Abb. 8) wird für Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanion $R = 0,69$ errechnet, was innerhalb des R-Wertebereiches für CHR_2 -Gruppen (von $R = 0,5$ für eingefrorene Gleichgewichts-Konformationen mit $\Theta = 90^\circ$ bis $R = 1$ für freie Rotation) einer eingeschränkten Beweglichkeit der $(H_3C)_2HC$ -Substituenten entspricht.

Reduktionen von Tetra(isopropyl)diphenochinon in THF-Lösungen mit Alkalimetallen (Exp. Teil) erzeugen jeweils die Kontaktionenpaar-Radikale $[M^{\ominus} Me^{\oplus}]^{\bullet}$ des Semichinon-Radikalanions M^{\ominus} (Abb. 5 und 6, Tab. III). In ihren ESR-Signalmustern verdoppelt sich aufgrund der nun verschiedenartigen Molekülhälften die Anzahl der 1H -Kopplungen des „freien“ Radikalanions (Tab. III).

Die ESR/ENDOR-Daten der Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Alkalisalze (Tab. III) werden vorteilhaft mit Hilfe der HMO/McLachlan-Spindichte-Berechnungen für die unsubstituierten Modellverbindungen (3), (4) und (5) diskutiert: Danach sollten die der Li^{\oplus} -kontaktlosen Carbonylgruppe beidseits benachbarten, isopropyl-substituierten Kohlenstoffzentren $C3'$ und $C5'$ die höchste Spindichte aufweisen, gefolgt von den gleichartigen Zentren $C2$ und $C6$ in der anderen Molekülhälfte. Die größte positive Kopplungskonstante von $+0,208$ mT ist daher den Methin-Wasserstoffen der Isopropylgruppen an $C3'$ und $C5'$ zuzuweisen und sollte gemäß der Heller-McConnell-Gleichung [19], $a_{H,\beta} = (B_0 + B_2(8 \cos^2\Theta))\rho_C$, zusätzlich zur Spindichte ρ_C vom Verdrehungswinkel Θ

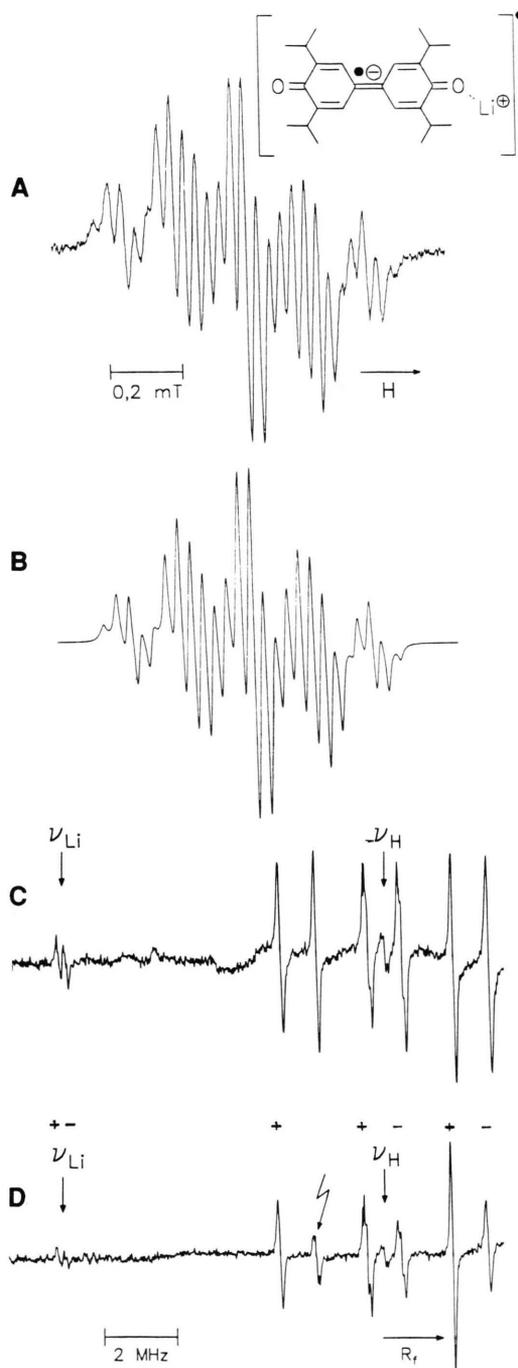


Abb. 5. Kontaktionenpaar $[\text{Tetra(isopropyl)diphenosemichinon}^{\ominus} Li^{\oplus}]^{\bullet}$ in THF bei 200 K: (A) ESR-Spektrum und (B) dessen Simulation, sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektren.

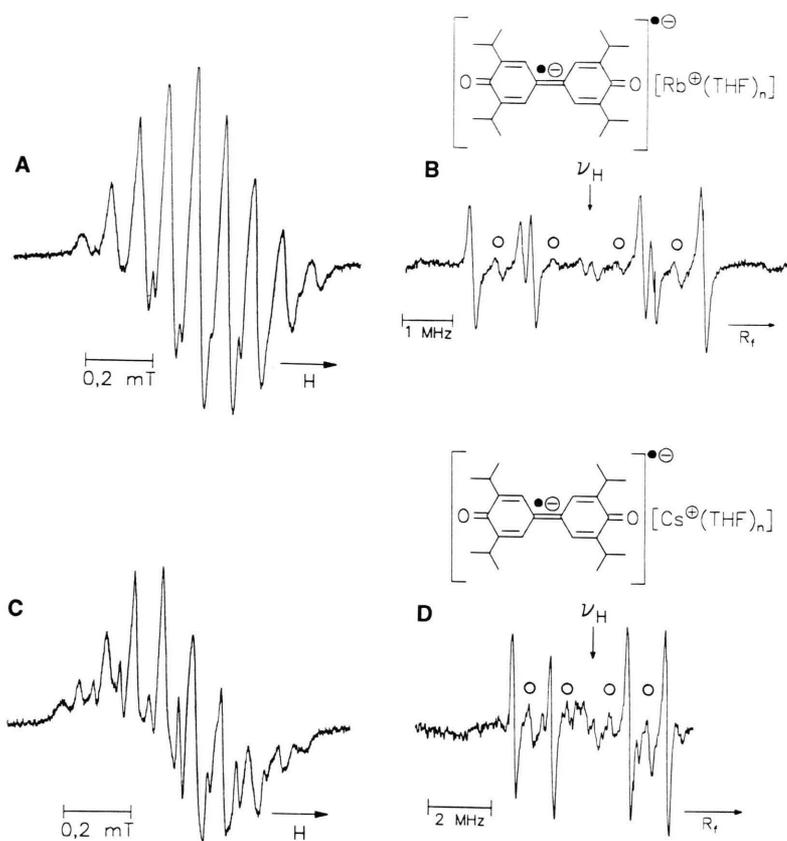


Abb. 6. Lösungsmittel-getrennte Ionenpaare [Tetra(isopropyl)diphenosemichinon^{•⊖}] [Rb[⊕]_{solv.}] und [Tetra(isopropyl)diphenosemichinon^{•⊖}] [Cs[⊕]_{solv.}] in THF bei 180 K: (A und C) ESR- sowie (B und D) ENDOR-Spektren (○: Kopplungen der „freien“ Radikalanionen).

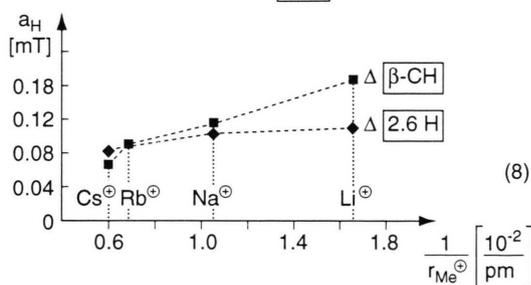
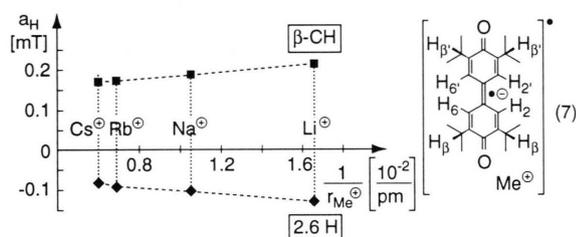
(vgl. (6)) abhängen. Die zweitgrößte Kopplung im tetra(isopropyl)-substituierten Li-Kontaktionenpaar [M[⊖] Li[⊕]][•] ist den Wasserstoffen am Kontaktcarbonyl-Ring zuzuordnen und mit $-0,138$ mT (Tab. III: 200 K) erwartungsgemäß vergleichbar groß wie im Tetrakis(*tert*-butyl)-Derivat (Tab. II: -134 mT, 200 K). Die drittgrößte Kopplung $a_{\text{H}} = +0,038$ mT dürfte hiernach von den Methin-Wasserstoffen der Kontaktstellen-nahen Isopropyl-Substituenten stammen und die viertgrößte von $0,030$ mT durch die beiden restlichen Ringwasserstoffe bedingt sein. Das General Triple-Spektrum (Abb. 5:D) belegt, daß im Radikal [M[⊖] Li[⊕]][•] alle Wasserstoffe außer H2 und H6 positive ¹H-Kopplungskonstanten aufweisen (Tab. III).

Die anhand der Spindichte-Berechnungen (4) und (5) getroffene Zuordnung des ESR/ENDOR-Kopplungsmusters (Tab. III) ist Ausgangspunkt für die Diskussion der aus Tetra(isopropyl)diphenochinon an Natrium-, Rubidium- und Caesium-Metallspiegeln erzeugten Reduktionsprodukte: Kri-

terien für eine Kontaktionenpaar-Bildung sind sowohl ESR/ENDOR-spektroskopisch detektierbare Metall-Kopplungen, als auch die Inäquivalenz vorher identischer Wasserstoffe. Beide werden nur bei den Lithium- oder Natrium-Reduktionen von Tetra(isopropyl)diphenochinon beobachtet (Tab. III). Im Gegensatz hierzu führen die Umsetzungen von Tetra(isopropyl)diphenochinon an Rubidium- oder Caesium-Metallspiegeln zwar zu ¹H-Kopplungs-Inäquivalenz der Molekülhälften, jedoch nicht zu erkennbaren Metall-Kopplungen. Das unsymmetrische ESR-Signalmuster (Abb. 6: A und C) deutet vielmehr ein gleichzeitiges Vorliegen verschiedenartiger paramagnetischer Spezies in Lösung an und behindert die Simulation der ESR-Spektren. Hiermit übereinstimmend finden sich in den zugehörigen ENDOR-Spektren (Abb. 6: B und D) mehr ¹H-Signale als für eine Sorte von Ionenpaar zu erwarten: Die mit „○“ markierten intensitätsschwachen Peaks entsprechen den Resonanzen des „freien“ Radikalanions (Abb. 4), und ihre Intensitäten nehmen

von Rb^{\oplus} zu Cs^{\oplus} sowie mit abnehmender Temperatur zu, während alle intensiven ^1H -Signale zu solvensgetrennten Kontaktionenpaaren des Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanions $[\text{M}^{\ominus}\text{Me}_{\text{solv}}^{\oplus}]^*$ gehören. Die fehlenden Metallkopplungen, das gleichzeitig registrierte ENDOR-Signalmuster von unkomplexiertem Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanion (Abb. 6: \circ), sowie die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Signalintensitäten (Tab. III) belegen somit, daß in den THF-Lösungen der Rb^{\oplus} - und Cs^{\oplus} -Radikalanion-Salze Gleichgewichte, $[\text{M}^{\ominus}] + [\text{Me}^{\oplus}(\text{THF})_n] \rightleftharpoons [\text{M}^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}(\text{THF})_{n-m}]^* + m \text{THF}$, zwischen dem „freien“ Radikalanion und seinen solvens-separierten Ionenpaaren oder deren Aggregaten [23] vorliegen.

Möglicherweise sind die mehrdimensionalen Gleichgewichts-Netzwerke in aprotischen Redox-Lösungen [27-29] um solche mit schwachen Wechselwirkungen zu ergänzen: Werden die ^1H -Kopplungskonstanten der Ringwasserstoffe in 2,6-Position oder der β -Methin-Wasserstoffe der Isopropylsubstituenten (Tab. III) gegen die effektiven Ionenladungen $1/r_{\text{Me}^{\oplus}}$ [3, 4] aufgetragen, so werden schwach ausgeprägte Regressionen erkennbar.



Noch deutlicher tritt die Abhängigkeit vom effektiven Ionenpotential hervor, wenn die Differenzen Δ der ^1H -Kopplungskonstanten zwischen den beiden Molekülhälften aufgetragen werden (8). Mit Vorbehalt läßt sich daher diskutieren, ob zwischen den hier anhand fehlender Alkalikation-Kopplungen für Rb^{\oplus} und Cs^{\oplus} nicht nachweisbaren Kontaktionenpaaren $[\text{M}^{\ominus}\text{Me}^{\oplus}]_{\text{solv.}}$ im gemeinsamen

Lösungsmittel-Käfig und den spektroskopisch sichtbaren Komponenten $[\text{M}^{\ominus}]$ (Abb 6: B und D) und $[\text{Me}^{\oplus}(\text{THF})_n]$ nicht noch eine, durch schwache Wechselwirkungen gekennzeichnete Solvat-Komplex-Zwischenstufe $\{\text{M}^{\ominus}\cdots\text{Me}^{\oplus}(\text{THF})_{n-x}\}^*$ vorhanden ist, in welcher das Radikalanion M^{\ominus} von den Gegenkationen geringfügig beeinflusst wird.

Nach dem durch General Triple-Messung bestimmten positiven Vorzeichen der $^7\text{Li}^{\oplus}$ -Kopplung (Tab. III) und dessen Diskussion anhand der Hirota-Regeln [23, 24] muß das Li^{\oplus} -Kation außerhalb der Carbonyl- π -Knotenebene des Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanions liegen. Dieser, vom Tetrakis(*tert*-butyl)-Ionenpaar (Tab. II) abweichende Befund könnte durch eine „Konkurrenz“ der Methin-Wasserstoffe der Isopropyl-Substituenten bedingt sein, welche in der Gleichgewichts-Konformation ebenfalls eine Position in der Knotenebene des π -Systems bevorzugen [30], während die H_3C -Gruppen im *tert*-Butyl-Derivat bei sterisch günstiger Anordnung den „Andock-Platz“ $>\text{C}=\text{O}^{\delta\ominus}$ für das Li^{\oplus} -Kation frei lassen sollten. Für die Rb^{\oplus} - und Cs^{\oplus} -Wechselwirkungen (vgl. (7) und (8)) sei nochmals auf die Annahme eines möglichen Zwischen-Komplexes $\{\text{M}^{\ominus}\cdots\text{Me}^{\oplus}(\text{THF})_{n-x}\}^*$ vor der Kontaktionen-Bildung hingewiesen, der auch angesichts der flankierenden, raumfüllenden Isopropyl-Substituenten eine schwache Coulomb-Wechselwirkung $\text{M}^{\ominus}\cdots\text{Me}^{\oplus}$ nicht ausschließen würde.

Ergänzend sei hier über die Lithiummetall-Reduktion von Tetra(isopropyl)diphenochinon unter Zusatz eines Überschusses des THF-löslichen Salzes $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ berichtet, welche zum Kontaktionentripel-Radikalkation $[\text{Li}^{\oplus}\text{M}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}]^{\oplus}$ führt (Abb. 7).

Wie aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 7:B) ersichtlich, spiegeln die beiden ^1H -Signalpaare die Symmetrie eines beidseits Li^{\oplus} -komplexierten Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanions wider. Die zusätzlich meßbare $^7\text{Lithium}$ -Kopplung $a_{\text{Li}} = 0,030 \text{ mT}$ weist wie beim einfachen Kontaktionenpaar (Abb. 5) auf ein positives Vorzeichen (Tab. III) auf: Nach den Hirota-Regeln [24] muß daher auch hier das Li^{\oplus} -Kation aus der π -Knotenebene ausgelenkt sein. Die betragsmäßig größere Kopplungskonstante der Methin-Wasserstoffe $a_{\text{H},\beta} = 0,096 \text{ mT}$ besitzt ein den Ringwasserstoff-Kopplungen $a_{\text{H},\text{Ring}} = -0,078 \text{ mT}$ entgegengesetztes positives Vorzeichen (Abb. 7:D).

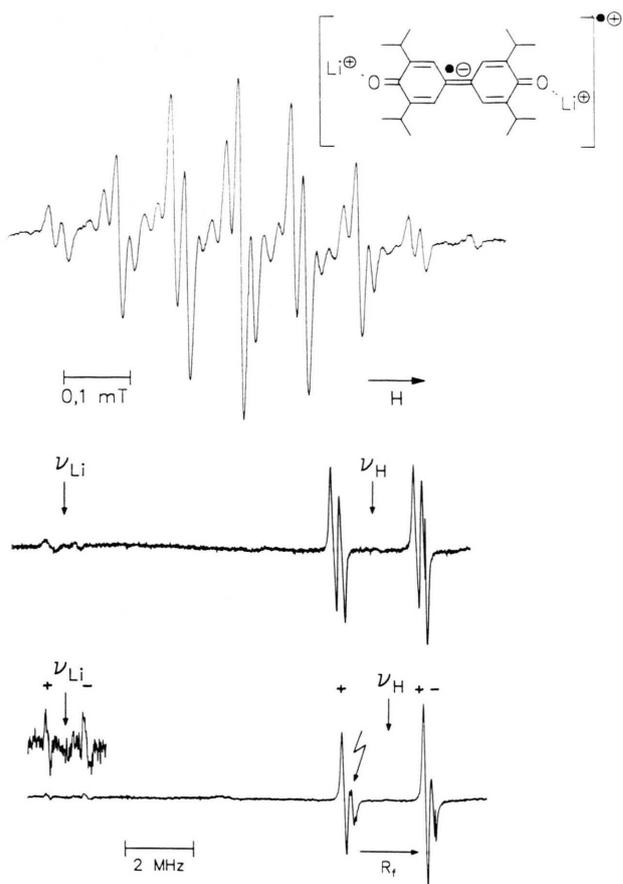


Abb. 7. Kontaktionentripel-Radikalanion [Tetra(isopropyl)diphenosemichinon $^{\ominus}(\text{Li}^{\oplus})_2]^{\oplus}$, erzeugt durch Lithiummetall-Reduktion unter Zusatz von $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in THF bei 200 K: (A) ESR-, (B) ENDOR- und (C) General Triple-Spektren.

Beim analogen Versuch, durch Natrium-Reduktion unter Zusatz von $\text{Na}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ das Dinatrium-Kontaktionentripel [Tetra(isopropyl)diphenosemichinon $^{\ominus}(\text{Na}^{\oplus})_2]^{\oplus}$ zu erzeugen, läßt sich nur das ESR/ENDOR-spektroskopisch bereits charakterisierte Natrium-Kontaktionenpaar (Tab. III) nachweisen.

Tetramethyldiphenosemichinon-Radikalanion

Dieses einfachste Tetraalkyl-Derivat liefert bei Reduktion am Kaliummetall-Spiegel in THF- oder DME-Lösung mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz das instabilste Diphenosemichinon-Radikalanion.

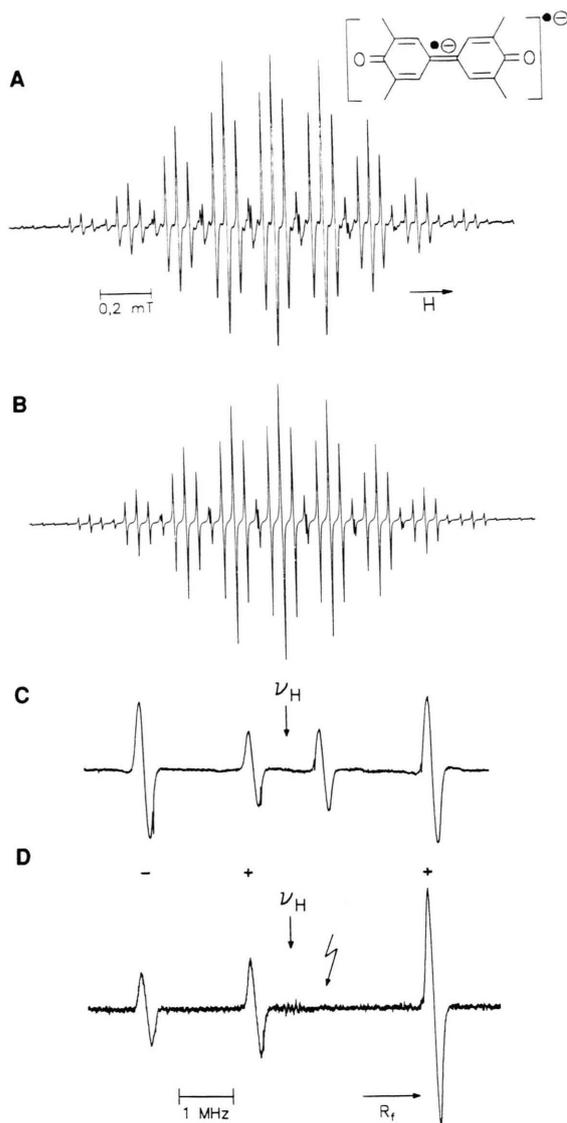


Abb. 8. Tetramethyldiphenosemichinon-Radikalanion bei 200 K in THF: (A) ESR-Spektrum und (B) dessen Simulation, sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektren.

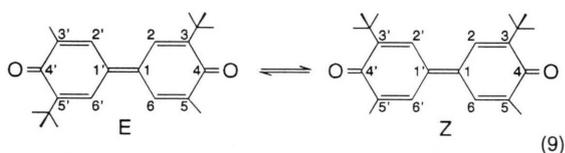
Das ENDOR-Spektrum (Abb. 8: C) enthält im Gegensatz zum linienreichen ESR-Spektrum (Abb. 8: A) nur zwei ^1H -Signalpaare, deren Zuordnung durch die ESR-Simulation (Abb. 8: B) zweifelsfrei gelingt: Hiernach ist die größere der beiden Kopplungskonstanten $a_{\text{H},\text{CH}_3} = +0,191$ mT die der zwölf Methylwasserstoffe, eine Zuordnung, welche durch die berechneten HMO/McLachlan-Spindichten (3) der zugehörigen Kohlenstoffzentren

weiterhin bestätigt wird. Die Kopplungskonstante der Ringwasserstoffe $a_{H, Ring} = -0,046$ mT gleicht denen der Tetrakis(*tert*-butyl)- und Tetra(isopropyl)-Derivate (Tab. II und III).

Übereinstimmend mit den cyclovoltammetrischen Untersuchungen (Tab. I) kommt es bei der Reduktion von Tetramethyldiphenochinon mit Alkalimetall-Spiegeln auch in verdünnten Lösungen ($\sim 2 \cdot 10^{-5}$ molar) sofort zu Folgereaktionen, die einen grünen Überzug auf dem Metallspiegel zurücklassen. Die entstehenden Lösungen enthalten zwar noch paramagnetische Verbindungen, jedoch lassen sich deren „Ein-Linien“-ESR-Signale in ENDOR-Experimenten nicht sättigen. Bei Reduktion mit Kaliummetall/[2.2.2]-Kryptand unter Zusatz von $Na^{\oplus}[B^{\ominus}(C_6H_5)_4]$ kann eine Kontaktionenpaar-Bildung von Tetramethyldiphenosemichinon-Radikalanion ESR-spektroskopisch ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

3,3'-Di(*tert*-butyl)- 5,5'-dimethyldiphenosemichinon-Radikalanion

Dieses beidseits unsymmetrisch alkyl-substituierte Derivat bietet bei Reduktion und Ionenpaarbildung zusätzlich die Möglichkeit einer E/Z-Isomerie:



Die beiden Isomeren der Neutralverbindung weisen nur einen geringen Energieunterschied $\Delta G_{310K}^0 \approx 1$ kJ/mol [31] auf, jedoch beträgt die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die zentrale Doppelbindung $\Delta G^\ddagger \approx 79$ kJ/mol [31]. Zwischen E- und Z-Isomer stellt sich in Lösung bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht ein; als Rotations-Übergangszustand wird ein angeregter Singulettzustand vorgeschlagen [31]. Das Isomerengemisch wird mit Kaliummetall in THF unter Zusatz von [2.2.2]-Kryptand reduziert und ESR/ENDOR-spektroskopisch untersucht.

Das ENDOR-Spektrum von 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon-Radikalanion (Abb. 9: C) enthält nur vier Signalpaare. Die mit den ENDOR-Kopplungen zufriedenstellend durchführ-

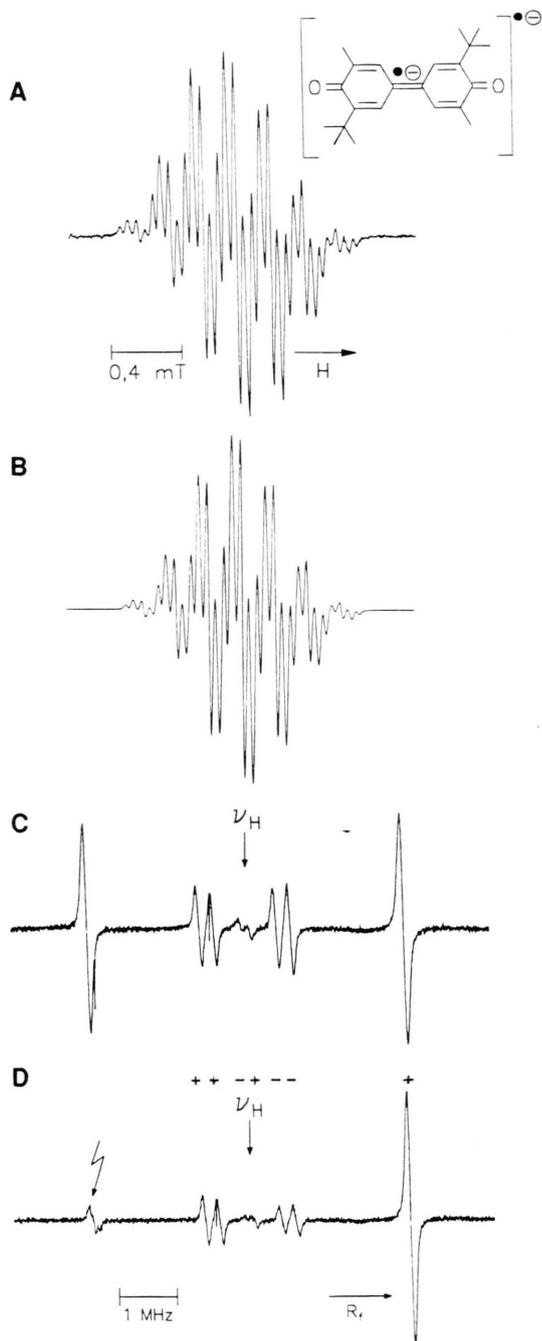
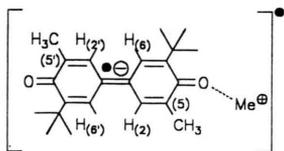


Abb. 9. Radikalanion von 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon in THF: (A) ESR-Spektrum (200 K) und (B) dessen Simulation, sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektren (180K).



Tab. IV. Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten mT des Radikal-anions von 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon und seinen Alkali-metall-Kontaktionen-Komplexen.

Me^{\oplus}	LM	g	T [K]	$a_{H(2)'}$	$a_{H(2)}$	$a_{H(6)'}$	$a_{H(6)}$	$a_{H(CH_3)}$	$a_{H(CH_3)'}$	$a_{H(CR_3)'}$
$K^{\oplus}/[2.2.2]$	THF	2,0042	180	- 0,056		- 0,038		+ 0,195		+ 0,006
			200	0,055		0,038		0,196		0,005
			220	0,055		0,037		0,196		0,005
Li^{\oplus}	THF	2,0041	180	0,036	- 0,143	0,017	- 0,130	+ 0,059	+ 0,319*	0,005
			200	0,038	0,144	0,020	0,131	0,057	0,326	0,005
			220	0,041	0,145	0,023	0,132	0,055	0,331	0,006
Na^{\oplus}	THF	2,0041	170	—	0,118	—	0,104	0,098	—	—
			180	0,013	- 0,118	—	- 0,105	+ 0,097	+ 0,283	0,005
			200	+ 0,017	- 0,120	—	- 0,107	+ 0,093	+ 0,288	+ 0,006
			220	0,019	0,121	—	0,108	0,091	0,293	0,006
Li^{\oplus}_2	THF	2,0040	180	0,087		0,071		0,162		0,005
			200	- 0,087		- 0,071		+ 0,162		+ 0,004
			220	0,086		0,071		0,163		0,004

bare Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 9: B) legt nahe, daß die größte positive Kopplungskonstante $a_{H,CH_3} = + 0,195$ mT den Methylgruppen und die kleinste positive, $a_{C(CH_3)_3} = + 0,005$ mT, den *tert*-Butyl-Substituenten zuzuordnen ist (Tab. IV). Nach dem General Triple-Spektrum (Abb. 9: D) weisen die beiden übrigen Kopplungen $a_{H,2} = -0,055$ mT und $a_{H,3}$ mT negatives Vorzeichen auf und sind daher Ringwasserstoffen zuzuweisen.

Bei Reduktion der THF-Lösung mit Lithium- oder Natriummethall bilden sich die Li^{\oplus} - oder Na^{\oplus} -Radikal-anionenpaare des 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinons. Trotz der auf C_1 verminderten Symmetrie und der hierdurch bedingten Vielzahl inäquivalenter Wasserstoffe sind in den ENDOR-Spektren (Abb. 10: C und D) alle erwarteten 1H -Resonanzen aufgelöst (Tab. IV). Ihre Zuordnung erfolgt anhand der berechneten HMO/McLachlan-Spindichten (4) und (5), ausgehend von den bereits zugewiesenen Signalmustern der *tert*-Butyl- (Tab. II) und Isopropyl-Derivate (Tab. III), der erzielbaren Übereinstimmung bei der Simulation der ESR-Spektren (Abb. 10: B) und unter Berücksichtigung der Vorzeichen aus den General Triple-Spektren (Abb. 10: E). Hiernach verursachen die Wasserstoffe der Methylgruppe an

C_5' (vgl. (9) sowie Tab. IV) am Beispiel des Li^{\oplus} -Kontaktionenpaares die größte, positive Kopplung $a_{H,CH_3} = + 0,326$ mT, gefolgt von den Ringwasserstoffen an C_2 und C_6 mit $a_H = -0,144$ mT und $a_H = -0,131$ mT, welche negative Vorzeichen aufweisen. Die nächstkleinere und erneut positive Kopplungskonstante $a_{H,CH_3} = + 0,057$ mT gehört zu der H_3C -Gruppe an C_5 des Kontaktstellen-Ringes. Für die intensitätsschwachen Hyperfein-Aufspaltungen lassen sich keine General Triple-Vorzeichen ermitteln, doch sollten analog zu den anderen Diphenosemichinonen (Tab. II und III) im Li^{\oplus} -Kontaktionenpaar sowohl die Kopplungen der C_2' - und C_6' -Ringwasserstoffe $a_H = 0,038$ mT und $a_H = 0,020$ mT als auch die der *tert*-Butyl-Gruppe an C_3' von 0,005 mT ein positives Vorzeichen aufweisen (Tab. IV).

In den Lithium- und Natriummethall-Reduktionslösungen lassen sich ESR-spektroskopisch keine Metall-Kopplungen detektieren. Die unterschiedlichen 1H -Kopplungen der beiden Molekülhälften (Tab. IV) beweisen jedoch, daß zwischen Alkali-metall-Kationen und Chinon-Sauerstoffzentren eine Wechselwirkung $\{M^{\oplus} \cdots Me^{\oplus}\}$ besteht. Wie bei den solvens-separierten Cs^{\oplus} - und Rb^{\oplus} -Tetra-(isopropyl)diphenosemichinon-Ionenpaaren zeigen die ENDOR-Spektren (Abb. 10 D: „o“) Signa-

le geringer Intensität des „freien“ Radikalions, welche ein Gleichgewicht mit dem solvens-separierten Ionenpaar belegen. Dieses wird vermutlich wegen der mit steigender Temperatur abnehmenden Kation-Solvatation [24] zugunsten des Ionenpaares verschoben, denn oberhalb 200 K verschwinden im ENDOR-Spektrum des „Kontaktionenpaares“ (Abb. 10: D) die Resonanzen des „freien“ Radikalions.

In dem durch Natriummethall-Reduktion erzeugten Na^\oplus -Radikalionenpaar von 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon ist die größte ENDOR-Kopplung bis 190 K (Abb. 10: C) aufgespalten, während oberhalb 200 K auch bei kleiner Modulationsamplitude des R_f -Feldes nur ein Signalpaar resultiert (Abb. 10: D). Aus der zugehörigen Koaleszenztemperatur läßt sich als freie Aktivierungsenergie für die Rotation um die zentrale Bindung $\Delta G^\ddagger \approx 28 \text{ kJ mol}^{-1}$ abschätzen [19, 32]. Angemerkt sei, daß das strukturell verwandte *tert*-Butylgalvinoxyl [19] in Toluol bei 240 K mit $\Delta G^\ddagger \approx 29 \text{ kJ mol}^{-1}$ einen vergleichbaren Wert aufweist. Die Differenz $\Delta \Delta G^\ddagger > 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ zwischen Neutralverbindung und Radikal-anion entspricht einer erheblich geschwächten zentralen C=C-Bindung. Alle übrigen ^1H -Kopplungen des 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon-Radikalions spalten auch bei tiefen Temperaturen nicht auf, und die Zuordnung des ESR-Spektrums (Abb. 10: A) läßt sich wie die des Lithium-Reduktionsproduktes durch eine vorzüglich übereinstimmende Simulation (Abb. 10: B) bestätigen.

Bei der Reduktion mit Lithiummetall unter Zusatz von $\text{Li}^\oplus[\text{B}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ entsteht das Radikal-Ionentripel von $[3,3'\text{-Di}(\textit{tert}\text{-butyl})\text{-5,5'\text{-dimethyldiphenosemichinon}^{\ominus}(\text{Li}_{\text{solv.}}^\oplus)_2]^\oplus$. Sein ESR-Signalmuster (Abb. 11: A) unterscheidet sich deutlich von dem des „freien“ Radikalions (Abb. 9: A), jedoch belegen die vier ENDOR-Kopplungskonstanten symmetrische Spinverteilung. Ihre Reihenfolge sowie ihre Vorzeichen (Tab. IV) sind denen des 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon-Radikalions vergleichbar und ermöglichen die Simulation des ESR-Spektrums (Abb. 11: B). Eine Lithium-Kopplung wird nicht beobachtet.

Mit Natriummethall läßt sich unter Zusatz von $\text{Na}^\oplus[\text{B}^\ominus(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zur THF-Lösung kein Dinatrium-Kontaktionentripel-Radikalkation erzeugen:

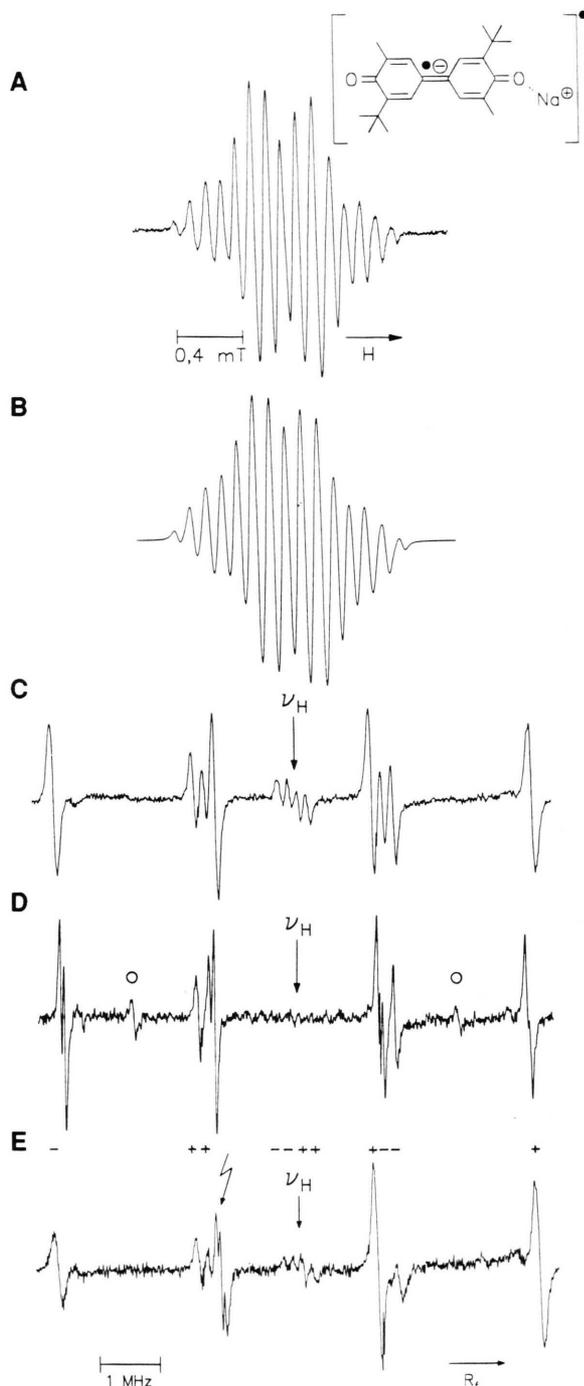


Abb. 10. Solvens-separiertes Kontaktionenpaar $[3,3'\text{-Di}(\textit{tert}\text{-butyl})\text{-5,5'\text{-dimethyldiphenosemichinon}^{\ominus}][\text{Na}^\oplus(\text{THF})_n]$ bei 200 K in THF: (A) ESR-Spektrum und (B) dessen Simulation sowie (C) 180 K- und (D) 200 K-ENDOR- und (E) General Triple-Spektren (o: ENDOR-Signale des „freien“ Radikalions).

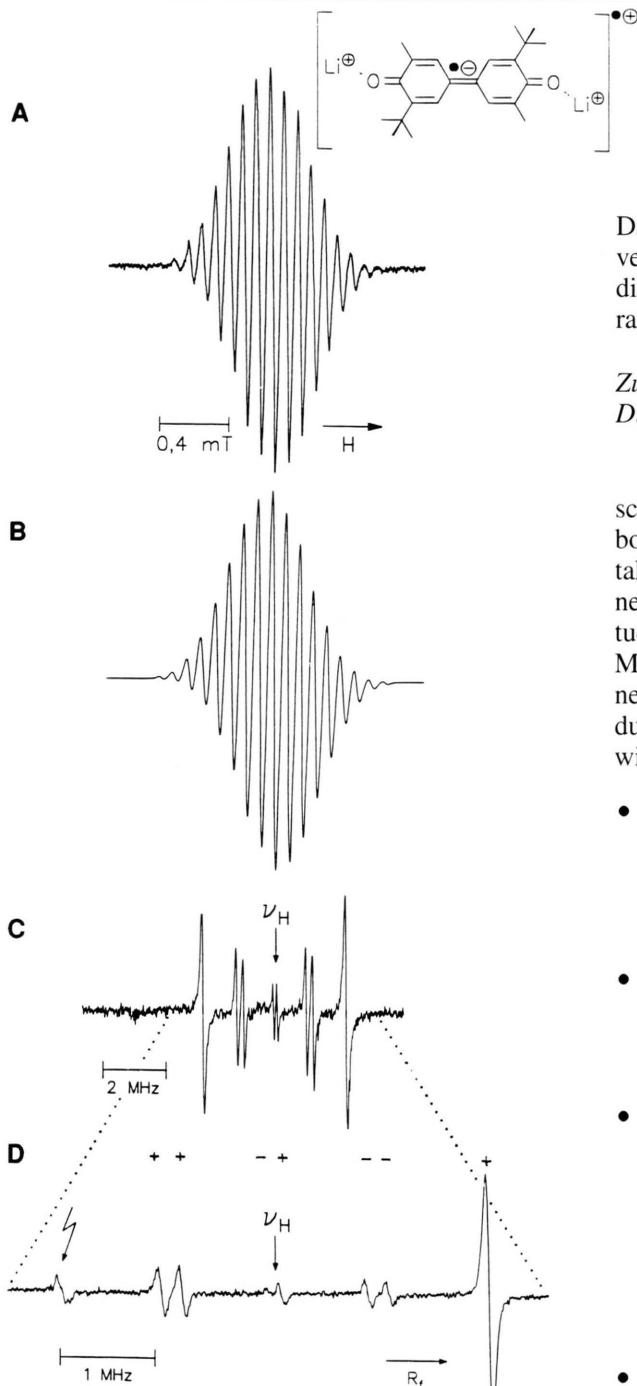


Abb. 11. Kontaktionentripel-Radikalkation $[3,3'\text{-Di}(\text{tert-butyl})\text{-}5,5'\text{-dimethyldiphenosemichinon}^{\bullet-}(\text{Li}^{\oplus}_{\text{solv.}})_2]^{\oplus\oplus}$, erzeugt durch Lithiummetall-Reduktion unter Zusatz von $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}^{\ominus}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in THF bei 200 K: (A) ESR-Spektrum und (B) dessen Simulation, sowie (C) ENDOR- und (D) General Triple-Spektren.

Das registrierte ENDOR-Spektrum weist das solvens-getrennte Ionenpaar $[3,3'\text{-Di}(\text{tert-butyl})\text{-}5,5'\text{-dimethyldiphenochinon}^{\bullet-}][\text{Na}^{\oplus}_{\text{solv.}}]$ als einziges paramagnetisches Produkt aus.

Zusammenfassung der Untersuchungen an Diphenosemichinon-Radikalanionen

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den sterischen Einfluß unterschiedlich großer, zu einer Carbonylgruppe benachbarter Alkylreste auf die Kontaktionenpaar-Bildung zu untersuchen. Hierfür eignen sich die mit zahlreichen verschiedenen Substituenten leicht zugänglichen Diphenochinone. ESR-Messungen an den solvens-getrennten Radikalanionen belegen, daß die Elektronendichte-Verteilung durch die Alkylierung nur unwesentlich beeinflußt wird. Folgende Ergebnisse seien hervorgehoben:

- *tert*-Butyl-Gruppen in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe erlauben die Koordinierung von Li^{\oplus} - oder Na^{\oplus} -Gegenkationen, während das etwa dreimal größere Volumen der K^{\oplus} -Kationen eine Assoziation verhindert.
- Alle Alkalikationen bilden mit 3,3',5,5'-Tetra(isopropyl)diphenosemichinon-Radikalanion Ionenpaare, bei Rb^{\oplus} sowie Cs^{\oplus} entstehen jedoch vermutlich nur solvens-getrennte.
- Das Tetramethyl-Derivat polymerisiert bei der Reduktion mit Alkalimetallen und erlaubt daher keinerlei Rückschlüsse: Literaturbekannte Kontaktionenpaare des Tetramethyl- π -benzosemichinon-Radikalanions [8] belegen jedoch, daß bei Methylresten in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe die Koordinierung von Alkalimetall-Kationen möglich ist.
- Für das Radikalanion von 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenochinon müssen diese „ein-dimensionalen“ Modellvorstellungen erweitert werden: Die Carbonylgruppen sind zwar „nur“ von Methyl-Substituenten flankiert, jedoch bilden sich mit Li^{\oplus} oder Na^{\oplus} ausschließlich solvens-separierte Ionenpaare. Möglicherweise

treten unter den ESR/ENDOR-Meßbedingungen spezielle Aggregationsphänomene auf.

- Die Differenz Δa_{H} zwischen vorher äquivalenten Kopplungskonstanten eignet sich als Indikator für die Ionenpaar-Bildung [33]: Für die Kontaktionenpaare [3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenochinon $^{\ominus}$] [Li $^{\oplus}$ (THF) $_n$] und [Tetramethyl- π -benzosemichinon $^{\ominus}$ Li $^{\oplus}$ (THF) $_n$] $^{\oplus}$ betragen diese Differenzen $\Delta a_{\text{H}_{\text{max}}}$ (220 K) = 0,276 mT sowie $\Delta a_{\text{H}_{\text{max}}}$ (213 K) = 0,198 mT [8] und zeigen an, daß im Diphenosemichinon-Radikalanion die Spinverteilung wesentlich stärker gestört ist und sich etwa 87% der Spindichte in der Li $^{\oplus}$ -freien Molekülhälfte des Diphenosemichinon-Gerüsts befinden.
- Eine Kationen-Dynamik zwischen den beiden äquivalenten Carbonylgruppen der Diphenosemichinone, welche bei Semichinonen häufig an alternierenden Linienbreiten im ESR-Spektrum zu erkennen ist [34], wird bei den hier untersuchten Diphenochinonen nicht beobachtet.
- Die π -Delokalisation zwischen den beiden Molekülhälften der Diphenosemichinon-Radikalanionen sinkt gegenüber der Neutralverbindung: Experimentell läßt sich in 3,3'-Di(*tert*-butyl)-5,5'-dimethyldiphenosemichinon-Radikalanion eine Rotationsbarriere von 28 kJ·mol $^{-1}$ abschätzen, welche relativ zur Neutralverbindung um 50 kJ mol $^{-1}$ niedriger ist.

Die hier vorgestellten ESR/ENDOR-Ergebnisse, durch die des weiteren auch Tripelionen-Radikalkationen [Li $^{\oplus}$ M $^{\ominus}$ Li $^{\oplus}$] $^{\oplus}$ nachgewiesen wurden, lassen sich als experimentelle Vorstudie zu Kristallisationsversuchen werten, die in zahlreichen Fällen bereits erfolgreich verliefen und die Messungen in Lösung voll bestätigen [23, 27, 35, 36].

Experimenteller Teil

3,3',5,5'-Tetrakis(tert-butyl)diphenochinon [9]: Zu einer kräftig gerührten Lösung von 2,1 g (10 mmol) 2,6-Di(*tert*-butyl)phenol in 25 ml *tert*-Butanol werden 2,0 g (36 mmol) KOH in 3 ml Wasser zugegeben. Aus der sich augenblicklich gelbfärbenden Lösung scheidet sich nach 30 min Durchleiten von Sauerstoff ein brauner Niederschlag ab. Nach Zugabe von 25 ml Wasser wird das ausgefallene 3,3',5,5'-Tetrakis(*tert*-butyl)diphenochinon abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp.: 246 °C (Lit. [9]: 246 °C).

Massenspektrum: Molpeak bei $m/z = 408$. Elementaranalyse: C: 82,3 (ber. 82,3); H: 10,0 (ber. 9,9). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,71 (s, 4H), 1,37 (s, 36H). IR (KBr, cm^{-1}): 2440, 2400, 2350, 1630, 1600, 1560, 1475, 1450, 1380, 1355, 1335, 1285, 1260, 1090, 1040, 930, 895, 880, 840, 815.

3,3',5,5'-Tetra(isopropyl)diphenochinon [37]: Zutropfen einer Lösung aus 24,7 g (75 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 2,0 g (50 mmol) NaOH in 150 ml Wasser zu 4,46 g (25 mmol) 2,6-Di(isopropyl)phenol in 50 ml Ethanol führt zu Orangefärbung und Ausfallen eines orange-gelben Niederschlages. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur hat sich ein rotbrauner Niederschlag abgeschieden, welcher abgesaugt, in CHCl_3 aufgenommen und nach Einengen des Filtrates rotes 3,3',5,5'-Tetra(isopropyl)diphenochinon ergibt. Umkristallisation aus Ethanol liefert 1,7 g (5 mmol; 39%) mit Schmp. 192-193 °C (Lit. 14 : 194-200 °C). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,67 (s, 4H); 3,25 (Heptett, 4H, $J = 6,9$ Hz); 1,22 (d, 24 H, $J = 6,9$ Hz).

3,3',5,5'-Tetramethyl- sowie *3,3'-Di(tert-butyl)-5,5'-dimethyldiphenochinon* lassen sich analog aus 2,6-Dimethyl- oder 2-(*tert*-Butyl)-6-methylphenol gewinnen [37].

3,3',5,5'-Tetramethyldiphenochinon hinterbleibt rein nach Soxhlett-Extraktion des bei der $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Oxidation anfallenden Niederschlages mit Diethylether. *3,3',5,5'-Tetramethyldiphenochinon*: Massenspektrum: Molpeak bei $m/z = 240$. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,72 (s, 4H); 2,16 (s, 12H). IR (KBr, cm^{-1}): 2940, 2910, 1635, 1590, 1560, 1425, 1370, 1350, 1275, 1220, 1050, 940, 915, 830, 780.

3,3'-Di(tert-butyl)-5,5'-dimethyldiphenochinon: $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 7,73 (d, 2H, $J = 2,7$ Hz); 7,68 (m, 2H); 2,15 (d, 6H, $J = 1,1$ Hz); 1,38 (s, 18H). IR (KBr, cm^{-1}): 2940, 2900, 2850, 1620, 1585, 1475, 1450, 1425, 1355, 1260, 1195, 1140, 1040, 905, 865, 835, 795, 755.

Diphenochinon-Radikalanionen lassen sich durch Reaktion der in absolutem, entgastem Ether gelösten Neutralverbindungen mit Alkalimetallspiegeln direkt im ESR-Meßröhrchen erzeugen.

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

ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer VARIAN E 9 (Frequenz $\sim 9,4$ GHz, Feldstärke $\sim 0,33$ T, Modulation 100 kHz) aufgenommen. Die Meßtemperatur regelte eine Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT. Die Eichung zur g-Faktor-Bestimmung erfolgte in einer Doppelcavity durch Vergleichsmessung mit einer THF-Lösung des Perylen-Radikalanions ($g = 2,002656$). Der g-Faktor wurde nach $g = g_0 (1 + \frac{\Delta B}{B})$ (g_0 : g-Faktor

des Perylen-Radikalanions, ΔB : Differenz der Spektrenmitten, B_0 : Feldstärke in der Mitte des Perylenspektrums) auf vier Dezimalstellen berechnet.

ENDOR- und General Triple-Spektren registrierte ein Spektrometer BRUKER ER 220D bei $\sim 9,1$ GHz und einer maximalen Leistung von 430 mW. Ein WAVETEK- R_f -Signalgenerator lieferte die für NMR-Übergänge nötigen Radiofrequenzen von 0,01 MHz - 30 MHz. Mit Hilfe einer Standardprobe von Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal in einer Microcavity sorgte ein Field/Frequency-Lock für die Korrektur von Feld- und Frequenzschwankungen. Die Steuerung des Spektrometers, die digitale

Spektren-Akkumulation sowie die Auswertung der Spektren erfolgte mit einer Rechneinheit ESP 300. Die Temperatureinheit BRUKER ER 4111 VT gewährleistet eine konstante Meßtemperatur.

HMO/McLachlan-Spindichte-Berechnungen sind auf einer VAX-Station 2000 der Digital Equipment Corp. mit folgenden Parametern durchgeführt worden (vgl. (3) - (5)): Diphenosemichinon-Radikalanion $h_{O} = 1,1$, $k_{CO} = 1,15$; Li^{\oplus} -Kontaktionenpaar $h_{O,Na} = 1,82$, $h_{O'} = 1,01$, $k_{CO} = 1,01$; Na^{\oplus} -Kontaktionenpaar $h_{O,Li} = 1,40$, $h_{O'} = 1,15$, $k_{CO} = 1,07$.

-
- [1] 41. Mitteilung: H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, A. John, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **78**, 866 (1995).
Zugleich 113. Mitteilung über Radikalanionen.
- [2] Teil der Dissertation A. John, Universität Frankfurt am Main (1994).
- [3] H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74, (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 57, (1984) und zit. Lit.
- [4] H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811, (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 791, (1987) und zit. Lit.
- [5] Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1659, (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1627, (1989) und zit. Lit.; H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H. P. Wolf, in *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry* (Ed. H. Sakurai), E. Horwood Lim., Chichester (1985), S. 45-73; vgl. auch H. Bock, *Nova Acta Leopoldina, Neue Folge* **264/59**, 93, (1985); *L'actualité Chimique* **1986/3**, 33 oder *Polyhedron* **7**, 2429, (1988).
- [6] H. Bock, H. F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7622, (1989) sowie *New. J. Chem.* **16**, 29, (1992).
- [7] H. Bock, P. Hänel, H. F. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **47b**, 533, (1992).
- [8] J. A. Pedersen, *CRC Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols*, CRC Press, Boca Raton (1985).
- [9] M. S. Kharasch, B. S. Joshi, *J. Org. Chem.* **22**, 1439 (1957).
- [10] K. Takahashi, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 5483, (1989).
- [11] M. A. Khan, A. Osman, D. G. Tuck, *Acta Crystallogr. C* **42**, 1399, (1986) sowie M. A. Jackish, F. R. Fronczek, C. C. Geiger, P. S. Hale, W. H. Daly, L. G. Butler, *Acta Crystallogr. C* **46**, 919 (1990).
- [12] H. Bock, S. Nick, C. Näther, W. Bensch, *Europ. J. Chem.* **1**, ... (1995).
- [13] G. P. Charbonneau, Y. Delugeard, *Acta Crystallogr.* **B33**, 1586 (1977).
- [14] J. Petráněk, J. Pilár, O. Ryba, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **35**, 2571 (1970).
- [15] D. Jaculi, Dissertation, Universität Frankfurt am Main [1989].
- [16] B. Hierholzer, Dissertation, Universität Frankfurt am Main [1988].
- [17] R. Baur, Dissertation, Universität Frankfurt am Main [1990].
- [18] Vgl. hierzu M. Szwarc, *Progr. Phys. Org. Chem.* **6**, 323 (1968).
- [19] H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH-Verlagsges., Weinheim (1988) und zit. Lit.
- [20] T. Takeshita, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6421 (1971).
- [21] G. Kociok-Kohn, J. Pickardt, H. Schumann, *Acta Crystallogr.* **47**, 2649 (1991) oder B. Cetinkaya, I. Gumrukcu, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2086 (1980).
- [22] J. C. Huffman, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *J. Cryst. Spectrosc.* **14**, 541 (1984).
- [23] H. Bock, H. F. Herrmann, D. Fenske, H. Goesmann, *Angew. Chem.* **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1067 (1988).

- [24] W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83**, 3402 (1979) und zit. Lit.
- [25] H. Bock, *Angew. Chem.* **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1627 (1989).
- [26] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15**, 9 (1982) und zit. Lit., vgl. D. H. Geske, T. M. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2806 (1967) sowie E. W. Stone, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **37**, 1326 (1962).
- [27] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **104**, 564 (1992); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **31**, 550 (1992) und zit. Lit.
- [28] H. Bock, *LEOPOLDINA* **38**, 221 (1993) und zit. Lit.
- [29] H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 6907 (1992); vgl. auch [6].
- [30] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1983).
- [31] A. Rieker, H. Kessler, *Chem. Ber.* **102**, 2147 (1969).
- [32] H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
- [33] R. D. Allendoerfer, R. J. Papez, *J. Phys. Chem.* **76**, 1012 (1972).
- [34] J. R. Bolton, J. E. Wertz, *Electron Spin Resonance*, Chapman and Hall, New York (1986).
- [35] H. Bock, A. John, C. Näther, *J. C. S. Chem. Commun.* 1939 (1994) und H. Bock, A. John, M. Kleine, C. Näther, J. W. Bats, *Z. Naturforsch.* **49b**, 529 (1994).
- [36] H. Bock, A. John, C. Näther, K. Ruppert, *Helv. Chim. Acta* **77**, 1505 (1994).
- [37] C. G. Haynes, A. H. Turner, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 2823 (1956).