

riegen Metallacyclus werden die Protonen an C1 und an C7 äquivalent; gleichzeitig kommt es zum Austausch von je zwei geminalen CH_3 -Gruppen sowie der CH_2 -Gruppen beider Dreiringe, während die C-Atome der Chelatbrücke inäquivalent bleiben (C1 und C10 behalten ihre P-Koppungen).

Eingegangen am 8. Juni,
ergänzt am 27. Juli 1983 [Z 416]

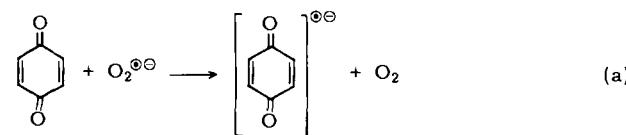
- [1] R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatschenko, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; A. Döhring, P. W. Jolly, R. Mynott, K.-P. Schick, G. Wilke, *ibid.* 36 (1981) 1198.
- [2] G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1839.
- [3] P. Binger, A. Germar, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3325; H. M. Büch, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1982.
- [4] H. Werner, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 155 und zit. Lit.
- [5] 7: ^{31}P -NMR (32 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, $T=193\text{ K}$): $\delta=-15.1$; ^{13}C -NMR (75 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, $T=300\text{ K}$, Auszug): $\delta(\text{C}1)=56.20$ ($J_{\text{p}}=1.0$), $\delta(\text{C}2)=115.86$ ($J_{\text{p}}=3.1$), $\delta(\text{C}3)=80.09$ ($J_{\text{p}}=31.5$), $\delta(\text{C}4)=17.92$, $\delta(\text{C}7)=31.54$, $\delta(\text{C}8)=114.61$, $\delta(\text{C}9)=140.32$, $\delta(\text{C}10)=13.72$ ($J_{\text{p}}=15.8$ Hz); ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, $T=300\text{ K}$, Auszug): $\delta(\text{H}1a)=3.06$, $\delta(\text{H}1b)=2.30$, $\delta(\text{H}2)=4.48$ ($J_{1b,2}=13.1$), $\delta(\text{H}3)=3.09$ ($J_{2,3}=12.3$), $\delta(\text{H}8)=4.87$, $\delta(\text{H}9)=6.08$ ($J_{8,9}=9.8$ Hz). - 8: ^{31}P -NMR (32 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, $T=193\text{ K}$): $\delta=20.6$ und 17.7 ($J_{\text{pp}}=13.1$ Hz); ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $T=193\text{ K}$, Auszug): $\delta(\text{C}1)=99.46$ ($J_{\text{p}}=8.0$), $\delta(\text{C}2)=148.08$ ($J_{\text{p}}=7.2$), $\delta(\text{C}3)=38.66$ ($J_{\text{p}}=98.6$ und 6.0), $\delta(\text{C}10)=14.75$ ($J_{\text{p}}=127.1$ und 11.2 Hz); ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $T=193\text{ K}$, Auszug): $\delta(\text{H}1,2)=10.1$ (*cis*) und 16.8 (*trans*), $\delta(\text{H}8)=9.5$ Hz (*cis*). - 9: ^{31}P -NMR (32 MHz, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$, $T=300\text{ K}$): $\delta=14.2$ und 12.1 ($J_{\text{pp}}=11.6$ Hz); ^{13}C -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $T=193\text{ K}$, Auszug): $\delta(\text{C}1)=25.70$ ($J_{\text{p}}=90.5$ und 6.9), $\delta(\text{C}10)=19.10$ ($J_{\text{p}}=126.0$ und 10.8 Hz); ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $T=193\text{ K}$, Auszug): $\delta(\text{H}2)=5.44$, $\delta(\text{H}3)=4.05$ ($J_{2,3}=11.8$ (*cis*)), $\delta(\text{H}8)=5.04$, $\delta(\text{H}9)=5.64$ ($J_{8,9}=10.4$ Hz (*cis*)).

Die Effizienz der physikalischen Lösung von Singulett-Sauerstoff mit Benzochinon-Derivaten**

Von Ernst Gassmann, Titus A. Jenny und André M. Braun*

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

p-Benzochinon und einige Derivate werden von Hyperoxid („Superoxid“) leicht zu den entsprechenden Semichinon-Radikalionen reduziert (a). Aufgrund der Absorption des Reduktionsprodukts im sichtbaren Spektralbereich eignet sich diese Reaktion sehr gut als Nachweis des Hyperoxids^[1].



Bei der Ausarbeitung einer Analysenmethode zur parallelen Bestimmung von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid-Ion haben auch wir diese Reaktion angewendet^[1]. Durch Hydrophobisierung des zu reduzierenden Benzochinons ließ sich zeigen, daß solvatisierte Elektronen nur unter bestimmten experimentellen Bedingungen die hydro-

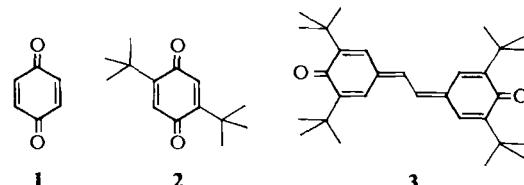
* Priv.-Doz. Dr. A. M. Braun, E. Gassmann
Institut de Chimie Physique,
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
Ecublens, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

Dr. T. A. Jenny
Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

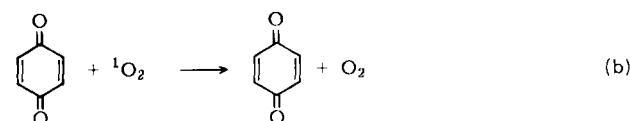
** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.027-0.81) unterstützt.

phile/hydrophobe Grenzfläche von mit ionischen oberflächenaktiven Verbindungen gebildeten Mikroemulsionen durchdringen können. Eine analoge Transferreaktion von $\text{O}_2^{\bullet\bullet}$ ist praktisch auszuschließen^[1].

Die parallele Analyse von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid-Ion erfordert, daß die hierzu verwendeten Reagenzien physikalisch und chemisch spezifisch sind. Für die Benzochinone **1** und **2** bedeutet dies, daß ihre chemische Reaktivität und ihre Eigenschaft als physikalische Löscher



gegenüber Singulett-Sauerstoff zu vernachlässigen sein müssen. Experimentelle Bedingungen, unter welchen die erstgenannte Forderung erfüllt ist, haben wir bereits beschrieben^[1]; wir berichten nun über die Effizienz der durch *p*-Benzochinon **1** oder 2,5-Di-*tert*-butyl-*p*-benzochinon **2** verursachten physikalischen Lösung von Singulett-Sauerstoff (b).



Wird eine luftgesättigte Lösung von Tetraphenylporphyrin ($5 \cdot 10^{-5}$ M) in Tetrachlormethan mit monochromatischem Licht von $\lambda = 546$ nm (HgXe 1000 W, Monochromator) angeregt, so kann die Phosphoreszenz des erzeugten $^1\Delta_g\text{-O}_2$ bei 1270 nm gemessen^[2a] werden. Nach der Stern-Volmer-Gleichung (c) läßt sich aus Intensitätsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration eines zugegebenen Löschers das Produkt der Konstanten $k_q\tau$ berechnen.

$$I_0/I = 1 + k_q\tau[Q] \quad (c)$$

I_0 bedeutet die Signalintensität von Lösungen ohne Löscher, I die von Lösungen mit Löscher, k_q die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der physikalischen Lösung (b) und τ die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs in CCl_4 ($3 \cdot 10^{-2}$ s^[2b]). Für relativ große Löscherkonzentrationen [Q] werden Abweichungen von der nach Gleichung (c) geforderten Linearität beobachtet (Fig. 1). Unter der Annahme, daß bei diesen Konzentrationen zusätzlich eine statische Lösung berücksichtigt werden muß, gilt für $I_0/I = f([Q])$ Gleichung (d)^[3], wobei wir V als Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung von Sauerstoff und Löscher interpretieren.

$$(I_0/I)e^{-V[Q]} = 1 + k_q\tau[Q] \quad (d)$$

Diese Konstante wird so gewählt, daß (d) im Bereich von [Q] eine lineare Funktion ergibt ($V=2\text{ M}^{-1}$; Fig. 1). Die aus $k_q\tau$ berechnete Konstante $k_q = 2900\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ für **1** ist um einen Faktor 10^4 kleiner als der von Koka und Song publizierte Wert ($3.4 \cdot 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$)^[4a].

Zur Prüfung unserer Meßmethode haben wir die Konstante k_q eines physikalischen Löschers analoger chemischer Konstitution bestimmt, deren Wert im Bereich $10^7\text{--}10^8\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ liegt. *Taimr* und *Prospisil* fanden für das Bis-chinomethan **3** in Dichlormethan eine praktisch diffu-

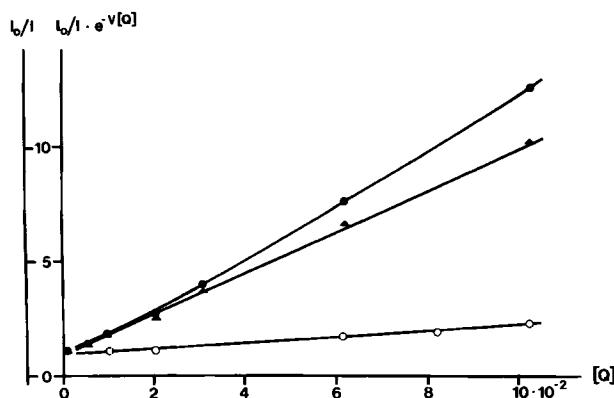


Fig. 1. Stern-Volmer-Funktion für die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff mit **1** (● (c), ▲ (d): $k_q\tau = 87 \text{ M}^{-1}$) und mit **2** (○ (e): $k_q\tau = 12 \text{ M}^{-1}$).

sionskontrollierte Löschung^[4b]; nach unserer Messung beträgt die Geschwindigkeitskonstante der ${}^1\text{O}_2$ -Lösung in CCl_4 $2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (vgl. Fig. 2). Im Bereich kleiner Löschkonstanten ist mit $400 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wiederum das hydrophobisierte Benzochinon **2** einzustufen (Fig. 1), das wir als spezifisches Reagens für Hyperoxid in der Ölphase von Mikroemulsionen verwenden^[1].

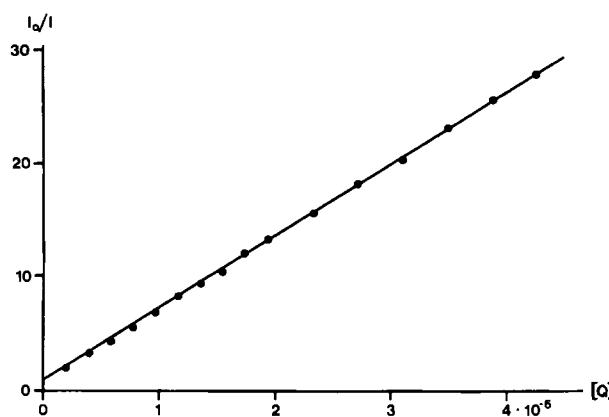
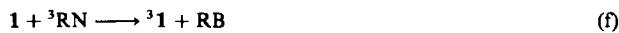


Fig. 2. Stern-Volmer-Funktion für die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff mit **3** ((c): $k_q\tau = 6.0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$).

Die von *Koka* und *Song* angegebene Löschkonstante wird bereits im Anhang zur Publikation^[4a] als Geschwindigkeitskonstante einer Elektronentransferreaktion interpretiert (*C. S. Foote, I. Kraljic*). Mit $3.4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegt sie im Bereich der von uns gefundenen Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers (a) von ${}^1\text{O}_2^{\bullet\bullet}$ auf **1**^[1]. Da bei einer Sensibilisierung mit Bengalrosa (RB) die Erzeugung von Hyperoxid als Hauptreaktion ausgeschlossen werden kann^[5], ist ein Elektronentransfer vom Sensibilisator auf **1** wahrscheinlich. Diese Reaktion (e) würde, wie von *Koka* und *Song* beobachtet, mit der Erzeugung von Singulett-Sauerstoff und daher auch mit der Photooxidation von Chlorophyll a konkurrieren. Eine direkte Triplett-lösung (f) ist hingegen aufgrund der Triplett-Energie von **1** auszuschließen ($E = 50 \text{ kcal/mol}$).



Unsere Daten bestätigen den Hinweis von *Foote* (vgl. ^[4a]), daß *p*-Benzochinon **1** nicht als physikalischer Löscher von

Singulett-Sauerstoff verwendet werden kann; die entsprechende Löschkonstante hat die gleiche Größenordnung wie die üblicher Lösungsmittel. Dasselbe gilt für das hydrophobisierte Derivat **2**. Somit ist die Spezifität dieser Reagentien für Hyperoxid^[1] experimentell bestätigt.

Eingegangen am 24. Juni,
in veränderter Fassung am 17. August 1983 [Z 428]

- [1] M.-T. Maurette, E. Oliveros, P. P. Infelta, K. Ramsteiner, A. M. Braun, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 722 und zit. Lit.
- [2] a) J. R. Hurst, J. D. McDonald, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2065; M. A. J. Rodgers, *Photochem. Photobiol.* 37 (1983) 99; b) T. A. Jenny, N. J. Turro, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2923.
- [3] M. R. Eftink, C. A. Ghiron, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 486.
- [4] a) P. Koka, P.-S. Song, *Photochem. Photobiol.* 28 (1978) 509; L. Taimr, J. Prospisil, *Angew. Chem. Makromol. Chem.* 52 (1976) 31.
- [5] V. S. Srinivasan, D. Podolski, N. J. Westrick, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6513.

²⁹Si-E(lectron)N(uclear)DO(uble)R(esonance)**

Von *Hans Bock**, *Bernhard Hierholzer*, *Harry Kurreck** und *Wolfgang Lubitz*

Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

NMR-Doppelresonanz-Methoden haben für diamagnetische Moleküle einen – im Sinne des Wortes – mehrdimensionalen Bereich wertvoller Informationen erschlossen^[2]. Die für paramagnetische Molekülradikale $M^{\bullet\bullet}$, M° und $M^{\circ\circ}$ bewährte ESR-Meßtechnik läßt sich zu einem Mehrfachresonanz-Verfahren erweitern, wenn die Elektron-Kern-Hyperfeinwechselwirkung nicht am „ungepaarten“ Elektron, sondern nunmehr an den einzelnen Kernen sondiert wird: Die NMR-Übergänge mißt man dabei über die Absorptionsänderung eines gleichzeitig eingestrahlten, radikalpezifischen ESR-Übergangs^[3]. In weiterer Analogie zur NMR-Spektroskopie sind zahlreiche Kerne mit Kernspin $I \neq 0$ für ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Messungen geeignet; der Einfluß der Kerneigenschaften auf den ENDOR-Effekt ist vorhersagbar^[4]. Oft steht jedoch infolge „kritischer“ Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit nur ein schmales „Beobachtungsfenster“ für die häufig kurzlebigen Molekülradikale offen.

Im folgenden wird erstmalig über ²⁹Si-ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Messungen an alkylsilyl-substituierten Radikalationen^[5] mit natürlicher Isotopenhäufigkeit (4.70% ²⁹Si) berichtet und zugleich demonstriert, daß das selektive, sauerstoff-freie Oxidationssystem $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ ^[5] den weiteren Vorteil aufweist, „ENDOR-fähig“ zu sein. Von den untersuchten Radikalkationen und Radikal-anionen^[5] (vgl. Supplement) sei hier das Radikalkation von 1,4,5,8-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin herausgegriffen, dessen ESR-Spektrum für ¹H- und ²⁹Si-Kerne insgesamt $5 \times 5 \times 5 \times 37 + 2(5 \times 5 \times 5 \times 37) = 13875$ (!) Signale enthält. Das sterisch abgeschirmte Radikalkation ist auch bei Raumtemperatur noch persistent und zeigt hier ein durch $(-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-)$ -Kippschwingungen beding-

[*] Prof. Dr. H. Bock, B. Hierholzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. H. Kurreck, Dr. W. Lubitz
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 2, D-1000 Berlin 33

[**] 58. Mitteilung über Radikalationen – 57. Mitteilung: W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel, H. Bock, *J. Org. Chem.*, im Druck; vgl. auch W. Lubitz, W. Broser, B. Kirste, H. Kurreck, K. Schubert, *Z. Naturforsch. A* 33 (1978) 1072.