

rigen Metallacyclus werden die Protonen an C1 und an C7 äquivalent; gleichzeitig kommt es zum Austausch von je zwei geminalen CH<sub>3</sub>-Gruppen sowie der CH<sub>2</sub>-Gruppen beider Dreiringe, während die C-Atome der Chelatbrücke inäquivalent bleiben (C1 und C10 behalten ihre P-Kopplungen).

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

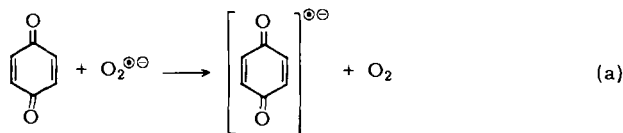
- [1] R. Benn, B. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatschenko, G. Wilke, *Z. Naturforsch. B*, im Druck; A. Döhning, P. W. Jolly, R. Mynott, K.-P. Schick, G. Wilke, *ibid.* 36 (1981) 1198.  
[2] G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1839.  
[3] P. Binger, A. Germer, *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: <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, T=193 K): δ = -15.1; <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, T=300 K, Auszug): δ(C1)=56.20 (J<sub>P</sub>=1.0), δ(C2)=115.86 (J<sub>P</sub>=3.1), δ(C3)=80.09 (J<sub>P</sub>=31.5), δ(C4)=17.92, δ(C7)=31.54, δ(C8)=114.61, δ(C9)=140.32, δ(C10)=13.72 (J<sub>P</sub>=15.8 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, T=300 K, Auszug): δ(H1a)=3.06, δ(H1b)=2.30, δ(H2)=4.48 (<sup>3</sup>J<sub>H,2</sub>=13.1), δ(H3)=3.09 (<sup>2</sup>J<sub>2,3</sub>=12.3), δ(H8)=4.87, δ(H9)=6.08 (<sup>3</sup>J<sub>H,9</sub>=9.8 Hz). - 8: <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, T=193 K): δ = 20.6 und 17.7 (J<sub>PP</sub>=13.1 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, T=193 K, Auszug): δ(C1)=99.46 (J<sub>P</sub>=8.0), δ(C2)=148.08 (J<sub>P</sub>=7.2), δ(C3)=38.66 (J<sub>P</sub>=98.6 und 6.0), δ(C10)=14.75 (J<sub>P</sub>=127.1 und 11.2 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, T=193 K, Auszug): <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub>=10.1 (cis) und 16.8 (trans), <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub>=9.5 Hz (cis). - 9: <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol, T=300 K): δ = 14.2 und 12.1 (J<sub>PP</sub>=11.6 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, T=193 K, Auszug): δ(C1)=25.70 (J<sub>P</sub>=90.5 und 6.9), δ(C10)=19.10 (J<sub>P</sub>=126.0 und 10.8 Hz); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, T=193 K, Auszug): δ(H2)=5.44, δ(H3)=4.05 (<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub>=11.8 (cis)), δ(H8)=5.04, δ(H9)=5.64 (<sup>3</sup>J<sub>8,9</sub>=10.4 Hz (cis)).

## Die Effizienz der physikalischen Löschung von Singulett-Sauerstoff mit Benzochinon-Derivaten\*\*

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

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag  
gewidmet

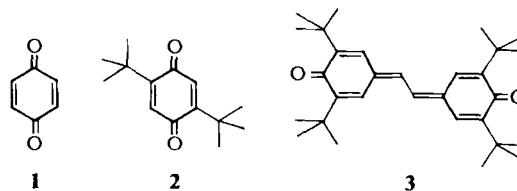
*p*-Benzochinon und einige Derivate werden von Hyperoxid („Superoxid“) leicht zu den entsprechenden Semichinon-Radikalanionen reduziert (a). Aufgrund der Absorption des Reduktionsprodukts im sichtbaren Spektralbereich eignet sich diese Reaktion sehr gut als Nachweis des Hyperoxids<sup>[1]</sup>.



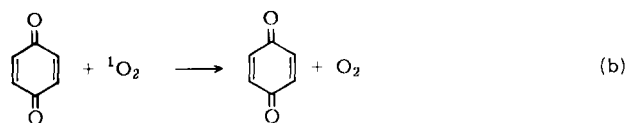
Bei der Ausarbeitung einer Analysenmethode zur parallelen Bestimmung von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid-Ion haben auch wir diese Reaktion angewendet<sup>[1]</sup>. Durch Hydrophobisierung des zu reduzierenden Benzochinons ließ sich zeigen, daß solvatisierte Elektronen nur unter bestimmten experimentellen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

phile/hydrophobe Grenzfläche von mit ionischen oberflächenaktiven Verbindungen gebildeten Mikroemulsionen durchdringen können. Eine analoge Transferreaktion von O<sub>2</sub><sup>••</sup> ist praktisch auszuschließen<sup>[1]</sup>.

Die parallele Analyse von Singulett-Sauerstoff und Hyperoxid-Ion erfordert, daß die hierzu verwendeten Reagentien 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<sup>[1]</sup>; wir berichten nun über die Effizienz der durch *p*-Benzochinon 1 oder 2,5-Di-*tert*-butyl-*p*-benzochinon 2 verursachten physikalischen Löschung von Singulett-Sauerstoff (b).



Wird eine luftgesättigte Lösung von Tetraphenylporphyrin (5 · 10<sup>-5</sup> M) in Tetrachlormethan mit monochromatischem Licht von λ = 546 nm (HgXe 1000 W, Monochromator) angeregt, so kann die Phosphoreszenz des erzeugten <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>-O<sub>2</sub> bei 1270 nm gemessen<sup>[2a]</sup> werden. Nach der Stern-Volmer-Gleichung (c) läßt sich aus Intensitätsmessungen in Abhängigkeit von der Konzentration eines zugegebenen Löschers das Produkt der Konstanten k<sub>q</sub>τ berechnen.

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

I<sub>0</sub> bedeutet die Signalintensität von Lösungen ohne Löscher, I die von Lösungen mit Löscher, k<sub>q</sub> die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der physikalischen Löschung (b) und τ die Lebensdauer des Singulett-Sauerstoffs in CCl<sub>4</sub> (3 · 10<sup>-2</sup> s<sup>[2b]</sup>). 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 Löschung berücksichtigt werden muß, gilt für I<sub>0</sub>/I = f([Q]) Gleichung (d)<sup>[3]</sup>, wobei wir V als Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung von Sauerstoff und Löscher interpretieren.

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

Diese Konstante wird so gewählt, daß (d) im Bereich von [Q] eine lineare Funktion ergibt (V = 2 M<sup>-1</sup>; Fig. 1). Die aus k<sub>q</sub>τ berechnete Konstante k<sub>q</sub> = 2900 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> für 1 ist um einen Faktor 10<sup>4</sup> kleiner als der von Koka und Song publizierte Wert (3.4 · 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>)<sup>[4a]</sup>.

Zur Prüfung unserer Meßmethode haben wir die Konstante k<sub>q</sub> eines physikalischen Löschers analoger chemischer Konstitution bestimmt, deren Wert im Bereich 10<sup>7</sup>–10<sup>8</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> liegt. Taimr und Prospisil fanden für das Bis-chinomethan 3 in Dichlormethan eine praktisch diffu-

[\*] 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.

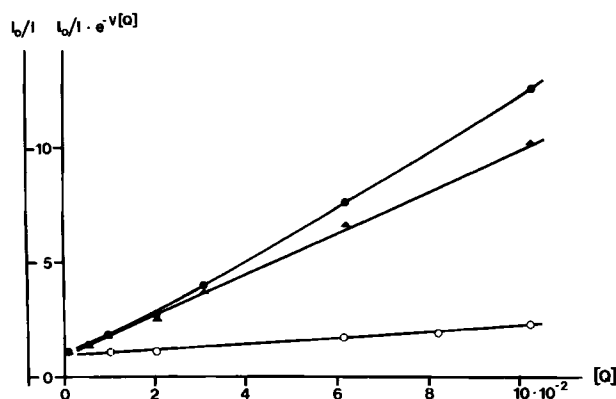


Fig. 1. Stern-Volmer-Funktion für die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff mit 1 (● (c), ▲ (d):  $k_q\tau=87\text{ M}^{-1}$ ) und mit 2 (○ (c):  $k_q\tau=12\text{ M}^{-1}$ ).

sionskontrollierte Löschung<sup>[4b]</sup>, nach unserer Messung beträgt die Geschwindigkeitskonstante der  $^1\text{O}_2$ -Lösung in  $\text{CCl}_4$   $2 \cdot 10^8\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$  (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<sup>[1]</sup>.

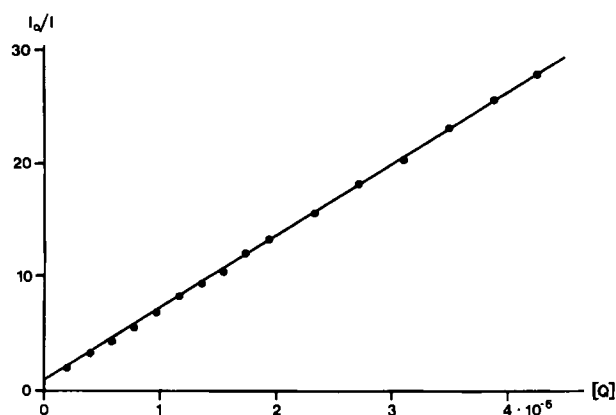


Fig. 2. Stern-Volmer-Funktion für die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff mit 3 ((c):  $k_q\tau=6.0 \cdot 10^6\text{ M}^{-1}$ ).

Die von Koka und Song angegebene Löschkonstante wird bereits im Anhang zur Publikation<sup>[4a]</sup> 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  $\text{O}_2^{\ominus\ominus}$  auf 1<sup>[1]</sup>. Da bei einer Sensibilisierung mit Bengalrosa (RB) die Erzeugung von Hyperoxid als Hauptreaktion ausgeschlossen werden kann<sup>[5]</sup>, 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. <sup>[4a]</sup>), 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<sup>[1]</sup> 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. Ramstein, 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.

## <sup>29</sup>Si-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<sup>[2]</sup>. Die für paramagnetische Molekülradikale  $\text{M}^{\ominus\oplus}$ ,  $\text{M}^{\oplus}$  und  $\text{M}^{\ominus\ominus}$  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 eingestrahnten, radikalspezifischen ESR-Übergangs<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>. Oft steht jedoch infolge „kritischer“ Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit nur ein schmales „Beobachtungsfenster“ für die häufig kurzlebigen Molekülradikale offen.

Im folgenden wird erstmalig über <sup>29</sup>Si-ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Messungen an alkylsilyl-substituierten Radikationen<sup>[5]</sup> mit natürlicher Isotopenhäufigkeit (4.70% <sup>29</sup>Si) berichtet und zugleich demonstriert, daß das selektive, sauerstoff-freie Oxidationssystem  $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ <sup>[5]</sup> den weiteren Vorteil aufweist, „ENDOR-fähig“ zu sein. Von den untersuchten Radikalkationen und Radikalanionen<sup>[5]</sup> (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 <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-Kerne insgesamt  $5 \times 5 \times 5 \times 37 + 2(5 \times 5 \times 5 \times 37) = 13\,875(!)$  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 Radikationen – 57. Mitteilung: W. Kaim, U. Lechner-Knoblach, 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.