

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^[4b], nach unserer Messung beträgt die Geschwindigkeitskonstante der $^1\text{O}_2$ -Löschung 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].

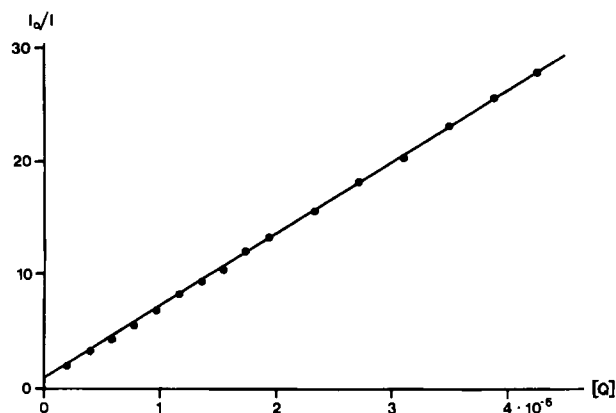


Fig. 2. Stern-Volmer-Funktion für die physikalische Löschung von Singulett-Sauerstoff mit 3 ((c): $k_q\tau=6.0 \cdot 10^6\text{ M}^{-1}$).

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 $\text{O}_2^{\ominus\ominus}$ 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 Triplettlöschung (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. 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.

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

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

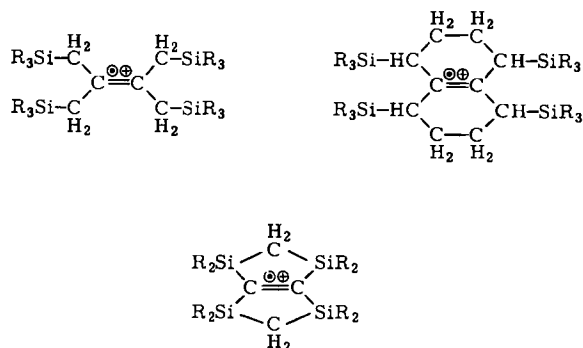
Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

NMR-Doppelresonanz-Methoden haben für diamagnetische Moleküle einen – im Sinne des Wortes – mehrdimensionalen Bereich wertvoller Informationen erschlossen^[2]. Die für paramagnetische Molekülradikale $\text{M}^{\ominus\oplus}$, 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 eingestrahlten, radikalspezifischen 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 Radikationen^[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 Radikalanionen^[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 $5 \times 5 \times 5 \times 37 + 2(5 \times 5 \times 5 \times 37) = 13\,875(!)$ 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.



tes dynamisches Verhalten^[6]. Dominiert wird das ESR-Spektrum (Fig. 1:A) durch das Quintett-Signal der vier H(CSiR₃)-Protonen; die beidseitig flankierenden Satelliten stammen aus dem entsprechenden Quintett eines Radikals mit einem ²⁹Si-Kern, das in $4.70 \cdot 4 = 18.8\%$ natürlicher Häufigkeit anwesend ist. Strahlt man in das ¹H-Hauptsignal ein, so resultiert das ¹H-ENDOR-Spektrum (Fig. 1:B), bei Sättigung des Satellitensignals das ²⁹Si(+¹H)-ENDOR-Spektrum (Fig. 1:C).

Bei Vergleich der Spektren (Fig. 1) werden die Vorteile von ¹H- und ²⁹Si-ENDOR-Experimenten gegenüber konventionellen ESR-Messungen offensichtlich:

- 1) Im ENDOR-Experiment liefert jeder Satz äquivalenter Kerne nur ein Signal-Paar: Aus dem „Siebenunddreißigt“ der Trimethylsilyl-Protonen wird ein „Linienpaar“; die insgesamt 13875 ESR-Signale des C₂₂H₄₈Si₄-Radikalkations werden zu 5 ENDOR-Linienpaaren reduziert (Fig. 1: B und C), die den vier Protonensorten und ²⁹Si entsprechen. Der Auflösungsgewinn ESR → ENDOR beträgt mehrere Größenordnungen.
- 2) Die ENDOR-Technik ermöglicht, die Hyperfein-Kopplungskonstanten auch dann noch zu ermitteln, wenn das ESR-Spektrum nur unvollständig (Fig. 1: A) oder gar nicht aufgelöst ist. Aus der „Hyperfein-Information“ – nunmehr einschließlich der aus ²⁹Si-ENDOR-Messungen erhaltenen (Fig. 1: C) – kann die Spinverteilung selbst für große siliciumorganische Radikale niedriger Symmetrie entnommen werden.
- 3) Im Falle kleiner ²⁹Si-Kopplungen oder schlecht aufgelöster ESR-Satellitenspektren sollten sich diese im ENDOR-Experiment durch systematische Positionsänderungen des externen Magnetfeldes im ESR-Spektrum auffinden lassen (Fig. 1: A und C). Als wichtige Zusatzinformation können die relativen Vorzeichen der ¹H- und der ²⁹Si-Kopplungen durch TRIPLE-Resonanz-Messungen bestimmt werden (Legende Fig. 1 und Supplement). Da der ²⁹Si-Kern ein negatives magnetisches Moment hat, entspricht die hier nachgewiesene positive s-Spindichte am Si-Zentrum einer negativen ²⁹Si-Kopplung.
- 4) Die mit ENDOR-Technik einfach und eindeutig meßbaren Hyperfein-Kopplungen lassen sich in Abhängigkeit von experimentellen Parametern wie Lösungsmittel oder Temperatur verfolgen: So nehmen im Tetrakis(trimethylsilyl)octahydronaphthalin-Radikalkation mit steigender Temperatur a_{Si} , ab und a_{H}^{CH} zu, woraus für die Moleküldynamik folgt, daß im zeitlichen Mittel und entgegen dem Raumbedarf die H(CSiR₃)-Protonen häufiger in axialer, die Hyperkonjugation begünstigender Stellung anzutreffen sind.
- 5) ENDOR-Linienamplituden und -breiten und ihre Abhängigkeit von experimentellen Parametern liefern zusätzliche Informationen zu Struktur und molekularer

Dynamik der untersuchten Radikale in Lösung (vgl. Supplement): So beträgt für einen optimalen ²⁹Si-ENDOR-Effekt die Rotationskorrelationszeit $\tau_R = 0.3$ ns bei einer Hyperfein-Anisotropie $TrA_{\text{Si}}^2 = 3 \text{ MHz}^2$.

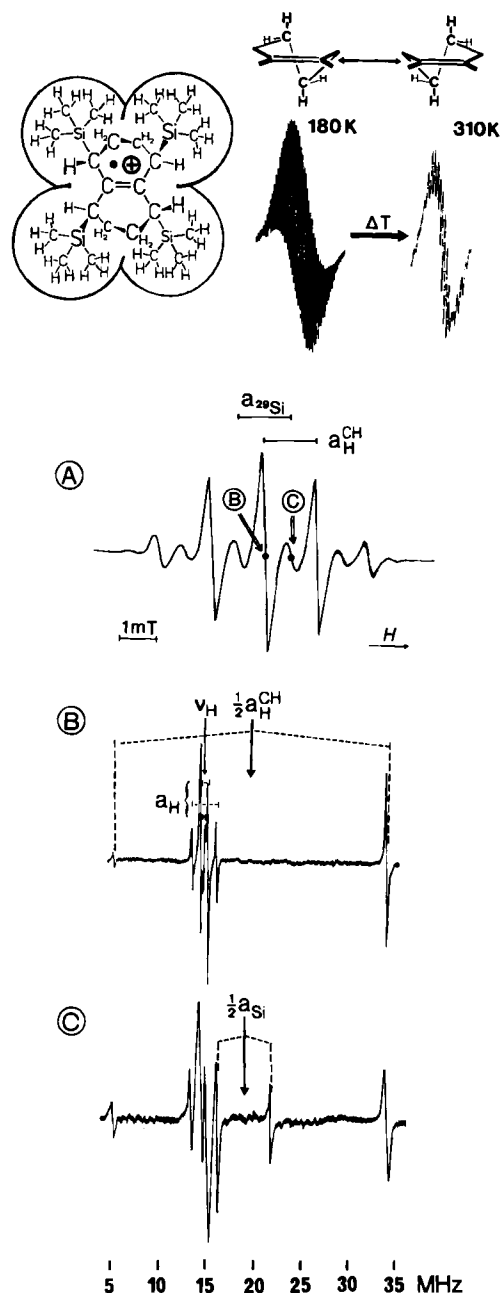


Fig. 1. ESR- und ENDOR-Spektren des mit $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ erzeugten Radikalkations von 1,4,5,8-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalin (Details der Aufnahmebedingungen vgl. Supplement). A) ESR-Spektren bei 200 K mit Ausschnitten der T-Abhängigkeit bei 180 K (Schwingung eingefroren) und 310 K (Schwingung aktiviert). B) ¹H-ENDOR-Spektrum bei 235 K: Alle Kopplungen sind aufgelöst (Vorzeichen aus TRIPLE-Resonanz-Messungen: $a_{\text{H}}^{\text{CH}} = +39 \text{ MHz} \approx 1.33 \text{ mT}(!)$, $a_{\text{H}}^{\text{H}} = +0.094$, $a_{\text{H}}^{\text{R}_3} = +0.026$, $a_{\text{H}}^{\text{H}} = -0.011 \text{ mT}$). C) ²⁹Si-ENDOR-Spektrum ($a_{\text{Si}} = -37.8 \text{ MHz} \approx 1.33 \text{ mT}$).

Zusammenfassend sei angemerkt, daß der ENDOR-Effekt der ²⁹Si-Kerne im hier studierten Radikalkation dem der Protonen ähnlich ist. Meßprobleme könnten dann auftreten, wenn das Radikal nur einen Si-Kern enthält, oder wenn die π -Spindichte am Si-Zentrum groß ist. In anderen Fällen sollten ENDOR- und TRIPLE-Resonanz-Experimente an ²⁹Si-Kernen in natürlicher Häufigkeit die Meß-

technik wesentlich erweitern und allgemein zu besserem Verständnis der Struktur und Dynamik von Radikalkationen beitragen, die insbesondere von π -Systemen mit R_3SiCH_2 -Donorsubstituenten zahlreich zugänglich sind^[5].

Eingegangen am 29. Juni 1983 [Z 435]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1088–1105

- [2] Vgl. z. B. H. Kessler, D. Ziessow, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 488 und zit. Lit.; K. Roth, R. Richarz, *ibid.* 30 (1982) 1014.
[3] K. Möbius, M. Plato, W. Lubitz, *Phys. Rep.* 87 (1982) 171; H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
[4] M. Plato, W. Lubitz, K. Möbius, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1202.
[5] H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
[6] H. Bock, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4429.

NEUE BÜCHER

Comprehensive Organometallic Chemistry. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds. Neun Bände. Editors G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel. Pergamon Press, Oxford 1982. Insgesamt ca. 8500 S., geb. £ 1075.00.

Volume 1

Der erste Band (754 Seiten) dieses außergewöhnlichen Werkes behandelt die Organoelementverbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems. Auch wenn die spektakulärsten Fortschritte seit 1950 eher auf dem Gebiet der Übergangsmetalle zu verzeichnen sind, so hat auch die Chemie der Hauptgruppenelemente eine stürmische Entwicklung erfahren, die schon lange einer adäquaten modernen Darstellung bedurfte. Der Anspruch der Herausgeber auf eine umfassende Darstellung im gesetzten Rahmen ist zwar grundsätzlich unerfüllbar; reduziert auf den Umfang des vorliegenden Sammelwerks gelang allerdings eine hervorragende Leistung.

Die Beiträge zu Band 1 lieferten vierzehn Autoren, wovon die meisten zu den besonders aktiven Forschern auf den einschlägigen Teilgebieten gehören. Erstaunlicherweise resultierte dabei eine auch in stilistischer Hinsicht ziemlich homogene Gesamtleistung, wohl ein besonderes Verdienst der Herausgeber. Der Band beginnt mit einem instruktiven Kapitel von M. E. O'Neill und K. Wade (University of Durham): Structural and Bonding Relationships among Main Group Organometallic Compounds (42 Seiten, 207 Zitate). Anhand von Beispielen werden die für metallorganische Verbindungen von Hauptgruppenelementen wichtigsten Struktur- und Bindungstypen vorgestellt. Schwerpunkte hierbei sind einerseits die verbrückten Strukturen der oligomeren Organolithium- und Organoaluminium-Verbindungen sowie andererseits die für Carbaborane und Metallacarborane charakteristischen Polyederstrukturen. In den anschließenden Kapiteln wird über die Chemie der einzelnen Elemente berichtet: J. L. Wardell (University of Aberdeen): Alkali Metals (78 Seiten, 321 Zitate); N. A. Bell (Sheffield City Polytechnic): Beryllium (34, 260); W. E. Lindsell (Heriot-Watt University): Magnesium, Calcium, Strontium und Barium (98, 635); J. D. Odom (University of South Carolina): Non-cyclic Three and Four Coordinated Boron Compounds (58, 591); J. H. Morris (University of Strathclyde): Boron in Ring Systems (70, 484); G. E. Herberich (Technische Hochschule Aachen): Boron Ring Systems as Ligands to Metals (30, 90); T. Onak (California State University): Polyhedral Organoboranes (48, 247); R. N. Grimes (University of Virginia): Metallacarboranes and Metallaboranes (84, 260); L. J. Todd (Indiana University): Heterocarboranes (12, 71); J. Eisch (State University of New York): Aluminum (128,

742); D. G. Tuck (University of Windsor): Gallium und Indium (52, 282); H. Kurosawa (Osaka University): Thallium (29, 143). Jedes Kapitel wird von einer bis etwa 1980 reichenden Literaturliste abgeschlossen. Es handelt sich also um eine etwas willkürliche, jedoch gut brauchbare Gliederung mit sehr unterschiedlichen Gewichtungen. Ihrer Bedeutung entsprechend stehen die Verbindungen von Li, Mg, B und Al im Vordergrund. Dabei ist zusätzlich zu berücksichtigen, daß deren Verwendung in der Organischen Synthese den größten Teil von Band 7 füllt.

Die Beiträge befolgen kein einheitliches Schema, enthalten aber regelmäßig Abschnitte über Herstellung, Struktur und Reaktionen der betreffenden Verbindungen. Ausführlichere Syntheseinformationen wird man weiterhin den einschlägigen Bänden des „Houben-Weyl“ entnehmen; für die Organobor-Chemie liegt hier, wie auch beim „Gmelin“, eine zwar noch nicht abgeschlossene, doch aktualisierte Neuauflage vor. Besonders wertvoll in Band 1 von „Comprehensive Organometallic Chemistry“ – und dies gilt auch für die übrigen Bände – sind die Informationen zu Struktur- und Bindungsfragen. Zusammen mit dem äußerst nützlichen Registerband ist das Buch eine wahre Fundgrube und regt immer wieder zum Blättern und Lesen an. Der ausdrücklichen Absicht der Herausgeber, dadurch neue Ideen und weitere Entdeckungen zu initiieren, sollte reichlich Erfolg beschieden sein. Zielgruppe des vollständigen Sammelwerks sind in erster Linie die in der Grundlagenforschung arbeitenden Wissenschaftler. Darüber hinaus wird es für alle Chemiker und noch für lange Zeit eine erstklassige Informationsquelle sein. Seine erstrebenswerte Verbreitung ist bei einem Gesamtpreis von mehr als DM 5000. – allerdings unmöglich. Dringend zu wünschen bleibt deshalb die Abgabe auch in Einzelbänden.

Erwin Weiss

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
der Universität Hamburg

Volume 2

Im zweiten Band (1020 Seiten) des neunbändigen Werks sind dreizehn Kapitel über recht unterschiedliche Gebiete der elementorganischen Chemie zusammengestellt worden, so daß der Band für sich zunächst sehr heterogen erscheint. Hier kommt der Nachschlagewerkcharakter zum Ausdruck, der auf eine systematische Behandlung des Stoffes keine Rücksicht nimmt. Die Qualität und Eigenständigkeit der einzelnen Beiträge läßt diesen ersten Eindruck jedoch bald vergessen.

Die ersten vier Kapitel sind der Organosilicium-Chemie gewidmet: D. A. Armitage (University of London): Organosilanes (203 Seiten, 752 Zitate); T. J. Barton (Iowa State