

Ion Solvation. Wiley, Chichester 1985, S. 218f; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem. 100* (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; vgl. die jeweils sowie die in [1, 3] zit. Lit.

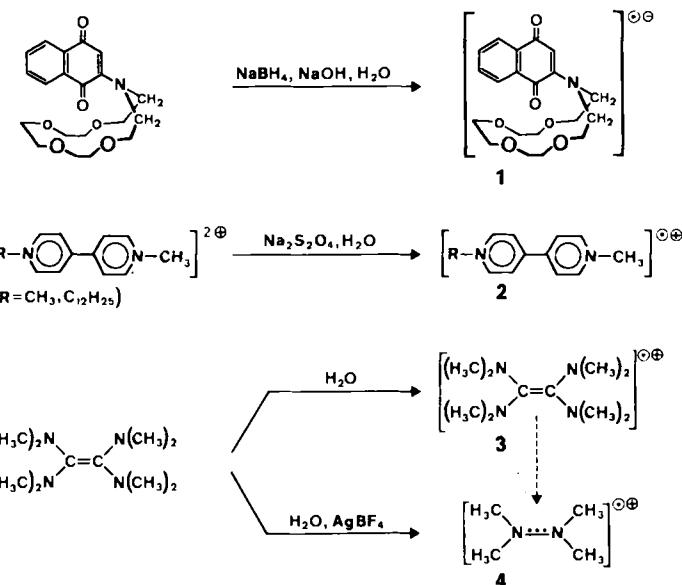
- [3] W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3402, zit. Lit.
- [4] *Arbeitsvorschrift* (vgl. H.-F. Herrmann, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1988): 76 mg (3.3 mmol) Na und 595 mg (3.3 mmol) sublimiertes Fluorenon werden bei 260 K unter Ar in eine Schlenk-Falle eingewogen; nach Evakuieren (Hochvakuum) werden 30 mL über Na/K-Legierung getrocknetes DME aufkondensiert. Nach Aktivierung durch Ultraschall (in kurzen Abständen fünfmal je 5 s) und 3 d Reaktionszeit wird *n*-Hexan (2 mL) einkondensiert und im Kryostaten mit 5°/h auf 230 K abgekühlt. Die innerhalb von 20 h gewachsenen, luftempfindlichen schwarzroten Nadeln von **2** (Zers. > 413 K) werden wie folgt charakterisiert: Laut Titration der nach Hydrolyse einer eingewogenen Probe entstandenen Natronlauge lässt sich ein Formelgewicht von 366 abschätzen (ber. für Fluorenon-Na-2DME: 383). Quenchen der (unter DME-Verlust) getrockneten Kristalle mit O₂-gesättigtem CDCl₃ und Integration der NMR-Signalintensitäten liefert ein Verhältnis Fluorenon:DME = 1 : > 1.3. Ein Festkörper-ESR-Spektrum ($g = 2.0034$) belegt im Vergleich mit Literaturangaben für Lösungen [3] ($g = 2.00343$), daß der Kristall Fluorenon-Radikal anionen enthält. Dies geht auch aus der relativ zu Fluorenon erniedrigten IR-Frequenz $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$ (1600 cm^{-1}) oder dem Absorptionsspektrum im Sichtbaren ($\bar{\nu}_{\text{max}} = 19000 \text{ cm}^{-1}$) hervor.
- [5] Umfangreiche Literaturrecherchen nach den Strukturen weiterer Radikal anionen-Salze ergaben: In [TCNQ⁰Rb⁰] (A. Hoekstra, T. Spoelder, A. Vos, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 14) sind die Tetracyanochinodimethan-Radikal anionen übereinander gestapelt. In [Biphenyl]⁰K⁰ oder [Biphenyl]⁰Rb⁰ (J. J. Mooij, A. A. K. Klaassen, E. de Boer, H. M. L. Degens, T. E. M. van den Hark, J. H. Noordik, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 680; J. H. Noordik, J. Schreurs, R. O. Gouid, J. J. Mooij, E. de Boer, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1105) sind die von Polyethern umhüllten Gegenkationen von den Radikal anionen separiert. Vermutlich ist die hier vorgestellte Struktur (Abb. 1) daher die erste, in der Wechselwirkungen zwischen einem Radikal anion und seinem Gegenkation sichtbar werden.
- [6] 2, Röntgenstrukturanalyse (180 K): Raumgruppe *P1*, $Z=1$, $a=962.4(15)$, $b=1071.3(15)$, $c=1114.8(13)$ pm, $\alpha=93.4(1)$, $\beta=96.6(1)$, $\gamma=112.4(1)$ °, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.68 \text{ cm}^{-1}$. Siemens AED 2, $2\theta \leq 52^\circ$, 4299 Reflexe, davon 3470 mit $I > 2\sigma(I)$. Direkte Methoden, Na/C/O-Lagen anisotrop, H-Lagen isotrop verfeinert. $R_1=0.047$, $R_2=0.050$. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53118, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Ergänzende Angaben über Abstände [pm] und Winkel [°] (vgl. Abb. 1): Na-O2 252.4, Na-O3 245.1, Na-O4 245.3, Na-O5 247.1, Na-C9 320.2, Na-C10 371.9, Na-C13 436.3, C-C in DME 148.9 bis 150.8, C-O in DME 141.5 bis 143.1, C9-C10 145.1, C10-C11 145.1, C11-C12 145.2, Sechsringe restliche Abstände 137.6 bis 140.8; O1-Na-O3 108.5, O1'-Na-O3 93.4, O1-Na-O4 94.5, O1'-Na-O4 115.8, C10-C9-C13 106.0, O1-C9-C10 126.4, O1-C9-C13 127.5, restliche Winkel im Fünfring 107.4 bis 109.2, Winkel im Sechsring 119.1 bis 120.9.
- [7] a) H. R. Luss, D. G. Smith, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 884. Andere Unterschiede betreffen den unter Winkelkonstanten entzerrten Fünfring ($d_{CC}(\text{Fluorenon}) = 139.0$ bis 148.6 pm; $d_{CC}(\text{Fluorenon}^{\bullet\bullet}) = 142.5$ bis 147.5 pm); b) B. Bogdanović, C. Krüger, B. Wermecke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 844; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 817. Das untersuchte Salz
- $[(\text{Ph}_2\text{CO}^{\bullet\bullet})\text{Li}^{\bullet}(\text{thf})]\text{Li}^{\bullet}(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_2$
- zeigt ebenfalls einen planaren, gestauchten Li_2O_2 -Vierring, jedoch mit gleichen LiO -Bindungslängen.
- [8] a) N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 32; b) S. W. Mao, K. Nakamura, N. Hirota, *ibid.* 96 (1974) 5341; c) M. Guerra, P. Palmieri, G. F. Pedulli, *Chem. Phys.* 33 (1978) 45. Vgl. die jeweils sowie die in [2, 3] zit. Lit. Eine hierzu wie von der Kristallstruktur (Abb. 1) abweichende D_{2h} -Anordnung postulieren H. van Willigen, C. F. Mulks, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 2135.
- [9] Vgl. z. B.: J. March: *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York 1985, S. 1110f. Die Umsetzung von Fluorenon mit Na liefert in 95% Ausbeute das Pinacol (W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 1179).
- [10] Beispielsweise erreicht das 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzosemichinon/K⁰-Kontaktionenpaar nach temperaturabhängigen ESR-Messungen den „slow exchange“-Bereich bei 223 K (P. Hänel, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1987; vgl. H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammler, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch, H.-P. Wolf in H. Sakurai (Hrsg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester 1985, S. 59f). Eine MNDO-Hyperflächen-Studie (R. Dammler, *ibid.* S. 67) liefert eine hiermit übereinstimmende Aktivierungsenthalpie von 30 kJ/mol und für den Abstand von K⁰ über der Radikal anion-Molekülebene am Fluktuationssattelpunkt 400 pm.

ENDOR-Spektroskopie in Wasser: Reduktionen und Oxidationen organischer Verbindungen**

Von Hans Bock* und Bernhard Hierholzer

Dr. Wolf-Dieter Luz zum 60. Geburtstag gewidmet

Für Erzeugung, Nachweis und Isolierung^[1] von Radikal anionen und ihren Salzen sind häufig wasserfreie Lösungen vorteilhaft, während biologische Redox-Vorgänge meist in Wasser stattfinden^[2]. Eine Erweiterung der hochauflösenden ENDOR-Spektroskopie^[3], der zur Strukturaufklärung



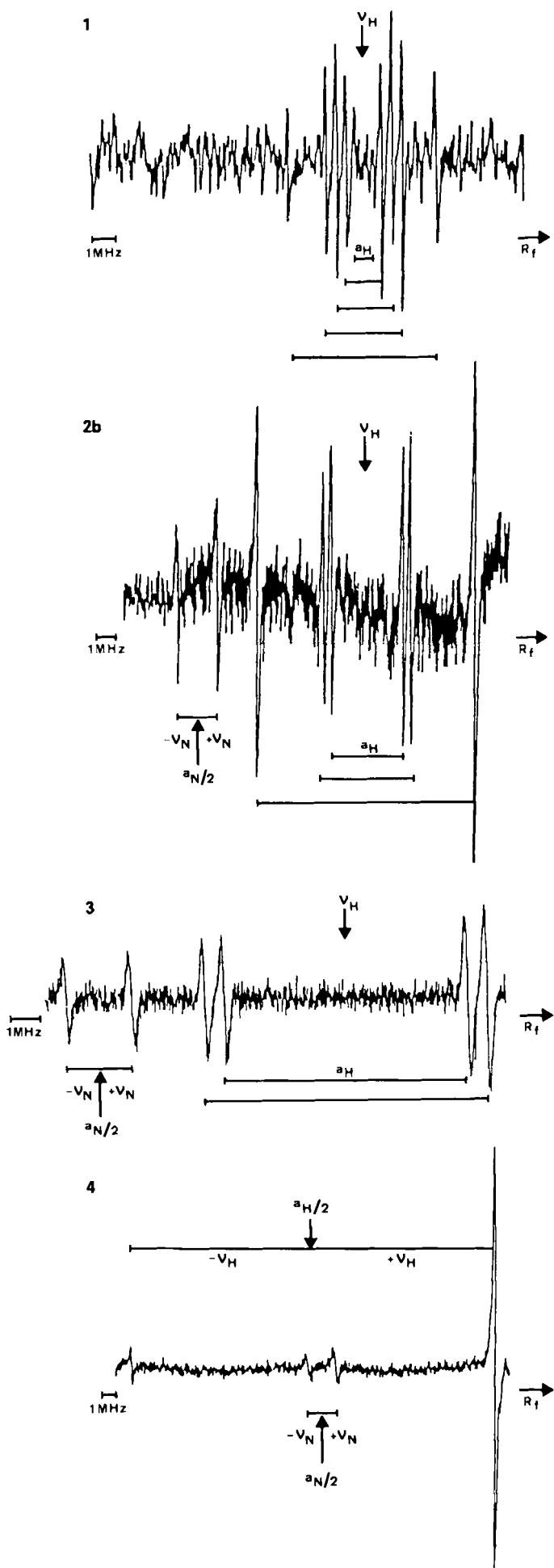
paramagnetischer Verbindungen in flüssiger Phase derzeit bestgeeigneten Meßtechnik, auf das wegen seiner temperaturabhängigen Eigenschaften hierfür nachteilige^[4] Medium Wasser ist daher wünschenswert. Durch die Wahl selektiver Einelektronentransfer-Reagentien und Arbeiten unter Sauerstoffausschluß ist es uns gelungen, die organischen Radikal anionen **1** bis **4** in wässrigen Lösungen durch ihre ENDOR-Spektren (Abb. 1) nachzuweisen und zu charakterisieren.

Experimentelle Voraussetzungen für die Registrierung von ENDOR-Spektren mit noch auswertbarem Signal/Rausch-Verhältnis (Scan-Anzahl > 10²) in wässrigen Lösungen sind Kapillarröhrchen gleichmäßiger Wandstärke mit Durchmessern < 1 mm sowie optimierte Konzentrationen der Redox-Komponenten von $\approx 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ^[5]. Zu den Umsetzungen in leitfähigkeitsreinem Wasser unter Argon und zur Zuordnung der ENDOR-Spektren von **1** bis **4** (Abb. 1) sei jeweils angemerkt:

- Im ENDOR-Spektrum des Radikal anions **1** (Abb. 1) fehlt die unter aprotischen Bedingungen beobachtbare ²³Na-Kopplung^[6]; die ¹H-Kopplungen der fünf Ringwasserstoffatome sind denen des aprotisch erzeugten Cs⁺-„Kontaktionenpaars“ vergleichbar. Hier liegt demnach ein „Solvans-separiertes“ Ionenpaar vor,

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

[**] Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 5. Mitteilung: [1].

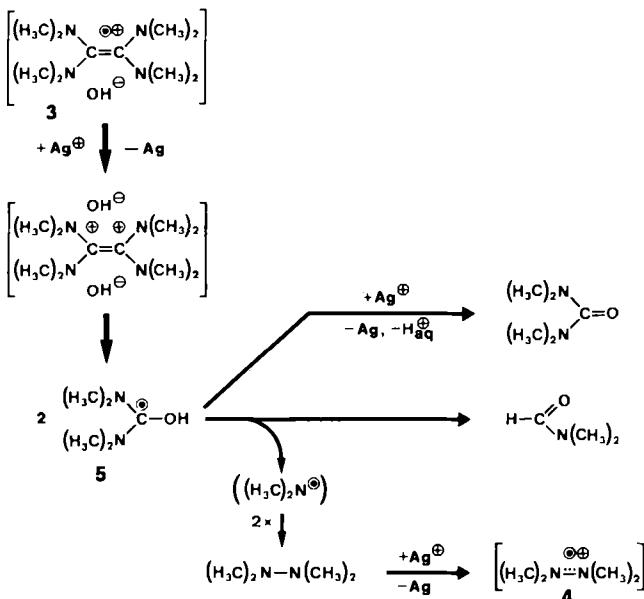


in welchem die von der flexiblen Monoazakrone umhüllten Gegenkationen $\text{Na}_{\text{aq}}^{\oplus}$ ($r \approx 270 \text{ pm}^{[6]}$) und Cs^{\oplus} ($r \approx 170 \text{ pm}^{[6]}$) im Naphthosemichinon-Radikal anion ähnliche π -Spinpopulationen bewirken. Hervorzuheben ist weiterhin, daß die häufig verwendete und ENDOR-Messungen beeinträchtigende Oxidation von Hydrochinonen mit O_2 in alkalischer Lösung hier durch eine Ein-elektronen-Reduktion mit NaBH_4 ersetzt wurde: So erzeugt, sollten sich auch Radikal anionen biologisch wichtiger Chinone ENDOR-spektroskopisch charakterisieren lassen.

- 2) Reduktion der Dikationen mit Dithionit liefert die Radikalkationen **2a** und **2b** von *N,N'*-Dimethyl- bzw. *N*-Dodecyl-*N'*-methylviologen. Ihre in wäßriger Lösung ermittelten und mit ESR-Literaturwerten übereinstimmenden ENDOR-Kopplungskonstanten^[7] sind gleich, obwohl bei der Messung des Dodecyl-Derivates **2b** (Abb. 1) Natrium-dodecylsulfat in hundertfachem Überschuß zugesetzt wurde. Trotzdem könnte die hierdurch belegte „ENDOR-Fähigkeit“ wäßriger micellarer Lösungen Ausgangspunkt sein, durch Zusätze geeigneter Salze Informationen über Aggregation und Permeabilität dieser dynamischen Systeme zu erhalten^[7].
- 3) Das elektronenreiche Tetrakis(dimethylamino)ethen weist ein negatives Oxidationspotential $< -0.6 \text{ V}^{[8]}$ auf und wird daher auch durch sauerstofffreies Wasser zum Radikalkation **3** oxidiert. Die ENDOR-Kopplungskonstanten von **3**^[8] stimmen mit ESR-Werten überein, die nach Reduktion des Dikations mit Zink in Acetonitril gemessen wurden^[8], und lassen sich mit einem ebenen C_2N_4 -Molekülgerüst interpretieren, in welchem Rotationen um die CN-Achsen sterisch behindert sind. Nach unseren ENDOR-Messungen (Abb. 1) beginnt die kontrovers diskutierte^[9] oxidative Hydrolyse von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ eindeutig mit einem Einelektronen-transfer unter Bildung des Radikalkations.
- 4) Bei AgBF_4 -Zusatz zur wäßrigen Lösung von **3** resultiert das ENDOR-Spektrum von **4** (Abb. 1 und ^[10]), das auch nach Oxidation von Tetramethylhydrazin mit AgBF_4 in Wasser registriert werden kann. Bei Aufarbeitung eines präparativen Ansatzes lassen sich zusätzlich Tetramethylharnstoff und Dimethylformamid isolieren^[15]. Diese Befunde legen für den Reaktionsverlauf die Ag^{\oplus} -Oxidation von **3** zum Dikation und dessen nucleophile Hydrolyse zu einer allen Folgeprodukten gemeinsamen instabilen Zwischenverbindung **5** nahe. Die Dimerisierung von Dimethylaminyl-Radikalen ist ebenso bekannt^[8] wie ihre alleinige Bildung bei γ -Bestrahlung von Tetramethylharnstoff in einer 4K-Matrix^[11].

Zusammenfassend belegen die vorgestellten ENDOR-Experimente in Wasser die Nutzbarkeit dieses physiologisch wichtigen Mediums für die hochauflösende Elektron/Kern-Doppelresonanz-Meßtechnik und den Nutzen der hiermit zugänglichen Informationen über Elektronen-transfer-Reaktionen.

Abb. 1. ENDOR-Spektren in Wasser: Radikal anion **1** des Kronenether-Derivats $2-(1,4,7,10\text{-Tetraoxa-13-aza-13-cyclopentadecyl})-1,4\text{-naphthochinon}$ bei 270 K, Radikalkation **2b** ($\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$) von *N*-Dodecyl-*N'*-methylviologen (unter Zusatz von Natrium-dodecylsulfat in hundertfachem Überschuß) bei 282 K, Radikalkation **3** von Tetrakis(dimethylamino)ethen bei 277 K und Radikalkation **4** von Tetramethylhydrazin bei 270 K (Erläuterung siehe Text).



Eingegangen am 18. April 1988 [Z 2706]

- [1] H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske, H. Goessmann, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 8, zit. Lit.
- [2] Vgl. z. B.: B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J. D. Watson: *Molekularbiologie der Zelle*, VCH, Weinheim 1986.
- [3] Vgl. die Übersicht von H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 173, zit. Lit. Schwierigkeiten von ENDOR-Messungen in H_2O werden S. 189 bzw. S. 190 diskutiert.
- [4] So begrenzt der hohe Schmelzpunkt von Wasser das ENDOR-„Meßfenster“ auf 0 bis 50°C, sein großes Dipolmoment bedingt erhebliche dielektrische Verluste, d. h. erfordert drastisch reduzierte Proben-Querschnitte, und seine geringe, nur schwach temperaturabhängige Viskosität behindert die Einstellung optimaler Rotationskorrelationszeiten τ_R [3].
- [5] Vgl. B. Hierholzer, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1988. Das in einer BIDEST-Quarzapparatur destillierte, bei 10^{-5} mbar mehrfach entgaste und unter Ar aufbewahrte Wasser wies eine Leitfähigkeit $< 10^{-7}$ Siemens cm^{-1} auf.
- [6] H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle, G. Hollmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 57. Die 1H -Kopplungskonstanten von 1 betragen:

M^\oplus LM	a_M [mT]	$a_{H,3}$ [mT]	$a_{H,6}$ [mT]	$a_{H,5}$ [mT]	$a_{H,8}$ [mT]	$a_{H,7}$ [mT]
$Na^\oplus H_2O$	—	0.248	0.129	0.092	0.058	0.034
$Na^\oplus THF$ [5]	0.024	0.404	0.087	0.055	—	0.037
$Cs^\oplus THF$ [5]	0.174	0.260	0.108	0.072	0.045	0.032

- Die angegebenen Kationenradien entstammen: *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., de Gruyter, Berlin 1985.
- [7] Die ENDOR-Kopplungskonstanten von **2a** und **2b** stimmen mit den ESR-Werten überein (H. Fischer (Hrsg.): *Landolt-Börnstein. Gruppe 2. Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, Bd. I, Springer, Berlin 1965):

Methode	a_N [mT]	$a_{H,2}$ [mT]	$a_{H,3}$ [mT]	$a_{H,4}^{CH_3}$ [mT]
ENDOR	0.482	0.159	0.134	0.402
ESR	0.432	0.157	0.133	0.399

- Bezüglich ESR-Messungen an Micellen in gefrorenen Lösungen vgl. z. B.: E. Szajdzinska-Pietek, R. Maldonado, L. Kevan, R. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6467, zit. Lit.
- [8] Vgl. z. B. cyclovoltammetrische Messungen in DMF (H. Bock, D. Jaculi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 305). Die Kopplungskonstanten von 3 betragen (ESR-Werte: K. Kuwata, D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2197):

Methode	a_N [mT]	a_H [mT]	a_H [mT]
ENDOR	0.484	0.2725	0.3275
ESR	0.484	0.284	0.328

- [9] Vgl. z. B.: S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Amino Group*, Wiley, London 1968; N. Wiberg, J. W. Buchler, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3000, 3223.

- [10] ENDOR-Kopplungskonstanten von 4 (ESR-Wert: S. F. Nelson, G. R. Weismann, P. J. Hintz, D. Olp, M. R. Fahay, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2916):

Methode	a_N [mT]	a_H [mT]
ENDOR	1.340	1.290
ESR	1.340	1.270

Zur Struktur vgl. H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9, zit. Lit.

- [11] M. C. R. Symons, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 381; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 866.

Tris(thioxanthen-9-yliden)cyclopropan sowie dessen Radikalkation und Dikation**

Von *Toyonari Sugimoto, Yohji Misaki, Tohru Kajita, Toshio Nagatomi, Zen-ichi Yoshida** und *Jun Yamauchi**

Nimmt man für [3]Radialen die Symmetrie C_3 oder eine noch höhere an, dann hat dieser Kohlenwasserstoff aus einem dreigliedrigen Ring mit drei exocyclischen Doppelbindungen (Trimethylenyclopropan) ein Paar entarteter, voll besetzter HOMOs. Elektronenliefernde Substituenten an den exocyclischen Doppelbindungen erhöhen die Energie der HOMOs und damit die Oxidierbarkeit des [3]Radialens. Hat das resultierende Dikation einen Triplettgrundzustand, könnte das Molekül als Donorkomponente bei der Erzeugung organischer Ferromagnete des Donor-Acceptor-Typs^[1], die zur Zeit auf großes Interesse stoßen, dienen. Tris(diaminomethylen)cyclopropan wurde bereits von *Miller, Epstein* et al. als vielversprechender Donor vorgeschlagen^[2]. Trotz des großen Interesses an elektronenliefernden [3]Radialen ist unseres Wissens bisher keine Synthese beschrieben^[3]. Wir berichten hier über die Synthese von **1**, einem oxidierbaren [3]Radialen mit drei elektronenliefernden Thioxanthenylidengruppen, sowie über die ESR-spektroskopische Charakterisierung des Radikalations $1^{\bullet\bullet}$ und des Dikations $1^{2\bullet}$.

Eine Lösung von Thioxanthen^[4] in THF wurde bei $-70^\circ C$ mit einer äquimolaren Menge von *n*BuLi (1.6 M in Hexan) behandelt. Die so erhaltene dunkelrote Lösung von Lithiumthioxanthenid wurde mit 1/4 Moläquivalent Hexachlorcyclopropan^[5] und anschließend mit einem Moläquivalent *n*BuLi umgesetzt (Schema 1). Nach 30 min bei $-70^\circ C$ ließen wir die Mischung auf Raumtemperatur kommen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel; Dichlormethan/Hexan (1/4)) und Umkristallisation aus Dichlormethan/Aceton/Methanol erhielten wir **1** in 21% Ausbeute in Form blauer Kristalle (Fp = 269–

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

Dr. J. Yamauchi
College of Liberal Arts and Science, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur Japans gefördert (Grant Nr. 62604004).