

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ELEKTRONENTRANSFER UND IONENPAAR-BILDUNG 21^{1,2} REDUKTIONS-REAKTIONEN VON TETRAOXOTHIANTHREN-DERIVATEN

Ans Bock^a, Dieter Jaculi^a

^a Chemische Institute der Universität Frankfurt, Frankfurt

To cite this Article Bock, Ans and Jaculi, Dieter(1991) 'ELEKTRONENTRANSFER UND IONENPAAR-BILDUNG 21^{1,2} REDUKTIONS-REAKTIONEN VON TETRAOXOTHIANTHREN-DERIVATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 61: 3, 289 – 304

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108036810

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036810>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ELEKTRONENTRANSFER UND IONENPAAR-BILDUNG 21^{1,2} REDUKTIONS-REAKTIONEN VON TETRAOXOTHIANTHREN-DERIVATEN

HANS BOCK und DIETER JACULI

*Chemische Institute der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang,
D-6000 Frankfurt (M) 50*

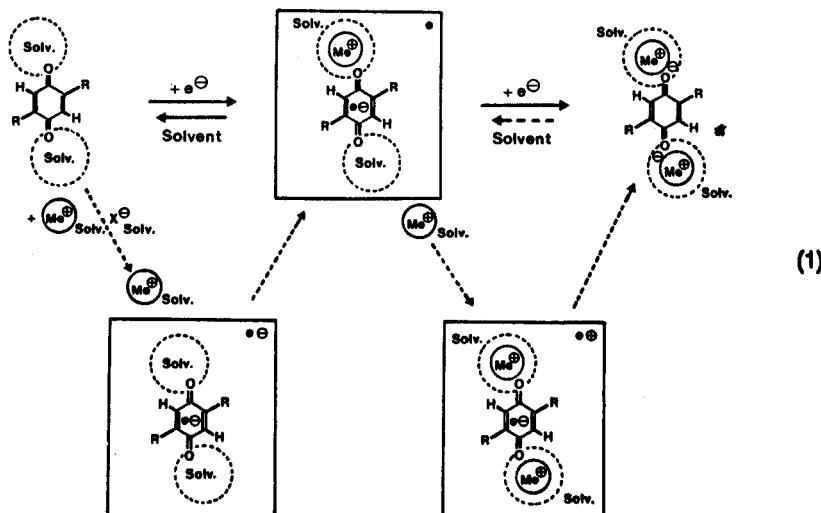
(Received February 4, 1991)

The thianthrene diquinone derivatives $R_2(C_6O_2)S_2(C_6O_2)R_2$ with $R_2 = (CH_3)_2, (CH)_4$ can accumulate up to four negative charges: their cyclovoltammograms in aprotic solution exhibit each two reversible and quasireversible halfwave reduction potentials. On exchange of the “innocent” tetrabutylammonium R_4N^{+} as conduction salt cation by “interactive” ones such as $Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{++}$ or Ba^{++} , drastic changes are observed. Especially in THF, the negative potentials are both lowered and less reversible due to the formation of contact ion pairs. Additional ESR/ENDOR experiments for the tetramethyl compound provide evidence for both its radical ion pair $[M^{\cdot\ominus}Li^{+}]^{\pm}$ and its triple ion radical cation $[M^{\cdot\ominus}Li_2^{+}]^{\pm}$.

Die Thianthrendichinon-Derivate $R_2(C_6O_2)S_2(C_6O_2)R_2$ mit $R_2 = (CH_3)_2, (CH)_4$ können bis zu vier negative Ladungen aufnehmen: Ihre Cyclovoltammogramme in aprotischer Lösung zeigen jeweils zwei reversible und zwei quasireversible Halbstufen-Reduktionspotentiale. Bei Austausch des “wechselwirkungsfreien” Tetrabutylammoniums R_4N^{+} als Leitsalz-Kation gegen “interaktive” wie $Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{++}$ oder Ba^{++} werden drastische Änderungen in THF beobachtet. Insbesondere in THF nehmen infolge Kontaktionenpaar-Bildung die negativen Potentiale ab und werden weniger reversibel. Zusätzliche ESR/ENDOR-Experimente für die Tetramethyl-Verbindung liefern Hinweise sowohl auf ihr Radikal-Ionenpaar $[M^{\cdot\ominus}Li^{+}]^{\pm}$ als auch auf ihr Tripelion-Radikalkation $[M^{\cdot\ominus}Li_2^{+}]^{\pm}$.

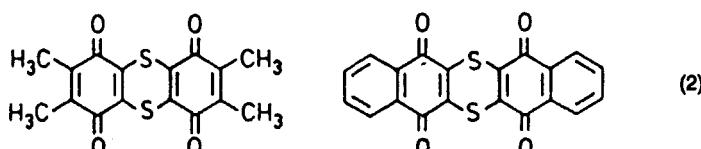
Key words: Thianthrene diquinones; cyclovoltammograms; radical ion pair; triple ion radical cation; ESR/ENDOR.

Chinone eignen sich als Modell-Verbindungen, um die Bildung von Ionenpaaren bei Einelektronen-Reduktion zu Semichinon-Radikal-anionen in aprotischen Salzlösungen zu untersuchen (vgl. Literatur 3: $R = Si(CH_3)_3$):



Nach dem ersten Einelektronenübergang zum Semichinon-Radikal anion $M^{\cdot -}$ lagern sich infolge Coulomb-Anziehung Metallkationen Me^{\oplus} wie insbesondere $Li_{\text{solv}}^{\oplus}$ aus ihren Solvat-Käfigen zum Radikal-Ionenpaar $[M^{\cdot -} Li^{\oplus}]_{\text{solv}}$ und zum Tripelion-Radikalkation $[M^{\cdot -} Li_2^{\oplus}]^{\cdot +}_{\text{solv}}$ an, welche in THF-Lösung zusätzlich zum Semichinon-Radikal anion ESR/ENDOR-spektroskopisch (1:□) nachweisbar sind.³ Im Tripelion ist das Produkt der zweiten Elektroneneinlagerung, das Dilithium-Salz des 1,4-Dihydroxybenzols $[M^{\bullet\bullet} Li^{\oplus}]$, bereits vorgebildet und das zugehörige Reduktionspotential wird daher gegenüber der Messung mit dem sterisch umhüllten, wechselwirkungsfreien Leitsalz-Kation $(H_9C_4)_4N^{\oplus}$ beträchtlich erniedrigt und irreversibel. Ausgehend von umfangreichen Literatur⁴ sowie eigenen⁵ Untersuchungen ist es unterdessen gelungen, Einkristalle eines dimeren Radikal-Kontaktionenpaars $[M^{\cdot -} Me^{\oplus}]_2$ zu züchten und seine Struktur bei tiefer Temperatur zu bestimmen.⁶ Die trotz extremer Substanz-Empfindlichkeit ebenfalls erfolgreichen Einkristall-Strukturbestimmungen von Dianion-Salzen $[M^{\bullet\bullet} Me_2^{\oplus}]$ geeigneter organischer Verbindungen⁷ lassen erhebliche Störungen der Bindungswinkel und -längen als Folge von Elektronentransfer und Kontaktionenpaar-Bildung erkennen.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen werden die Tetraoxothianthren-Derivate 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren und 1,4,6,9-Tetraoxo-dibenzo-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren⁸ ausgewählt:



Sie enthalten beidseits der gefalteten S···S-Molekülachse - die Stammverbindung Thianthren weist einen Interplanarwinkel $\gamma(\pi-S-\pi) = 129^\circ$ auf⁹ - zwei para-Benzochinon-Untereinheiten. Daher scheint eine vierfache Reduktion zum Tetraanion möglich und insbesondere lassen die strukturell fixierten Chelatzangen —S—CC=O mit einem abgeschätzten S···O-Abstand von etwa 290 pm erwarten, daß mit geeigneten Alkali- oder Erdalkali-Kationen energetisch günstige Kontaktionenpaar-Wechselwirkungen eintreten sollten.

CYCLOVOLTAMMETRISCHE MESSUNGEN

Die unter aprotischen Bedingungen (vgl. Experimenteller Teil) in THF mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-perchlorat (TBAP) als Leitsalz registrierten Cyclovoltammogramme (Abbildung 1) ergeben innerhalb des Meßbereiches für beide Tetraoxothianthren-Derivate jeweils zwei reversible und zwei quasireversible Halbstufen-Reduktionspotentiale (Tabelle I).

Wie ersichtlich (Abbildung 1 und Tabelle I) weisen die verschiedenartig substituierten Tetramethyl- und Dibenzo-tetraoxothianthrene vergleichbare und jeweils reversible Halbstufen-Reduktionspotentiale zum Radikal anion $M \rightarrow M^{\cdot -}$ und zum Dianion $M^{\cdot -} \rightarrow M^{\bullet\bullet}$ auf. Dieser Befund legt nahe, daß die beiden ersten Elektroneneinlagerungen in die beiden Benzochinon-Untereinheiten erfolgen. Zur

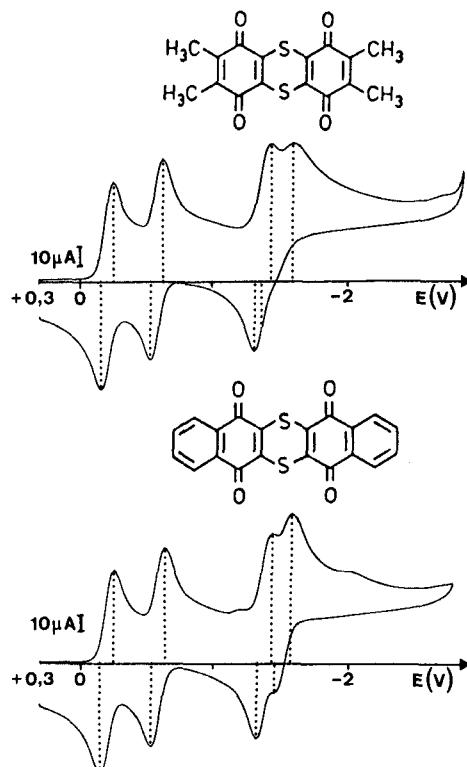


ABBILDUNG 1. Cyclovoltammogramme der Vierstufen-Reduktion von (A) 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren und (B) 1,4,6,9-Tetraoxo-dibenzo-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in THF/0.1 m TBAP (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mVs}^{-1}$, 295 K).

Erzeugung der Radikaltrianionen $M^{\bullet\bullet\bullet} \rightarrow M^{\bullet\bullet\bullet}$ bei -1.39 V ist eine um -0.8 V größere Potentialdifferenz erforderlich; die Tetraanionen $M^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ der 1,4,5,8-Tetrahydroxythianthren-Derivate entstehen dagegen bereits bei nur -0.15 V negativerem und ebenfalls quasireversiblem Potential (Abbildung 1). Bei Lösungsmittel-Wechsel von THF zu DMF sinken alle Reduktionspotentiale vermutlich infolge verbesserter Anionen-Solvatation geringfügig ab (Tabelle I), bleiben jedoch mit Ausnahme des 4. Potentials der Dibenz-Verbindung reversibel oder quasi-reversibel. Insgesamt werden somit chemische Folgereaktionen nicht beobachtet; ein Beleg sowohl für die thermodynamische Stabilität der Tetraoxothianthren-Reduktionsprodukte als auch für die Einhaltung aprotischer ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 1 \text{ ppm}$, vgl. Experimenteller Teil) Meßbedingungen.

Bei Austausch des infolge sterischer Umhüllung wechselwirkungsfreien Tetra(*n*-butyl)ammonium-Kations gegen Alkali- oder Erdalkali-Kationen ändern sich die Cyclovoltammogramme drastisch. Dies sei hier zunächst an Li^{\oplus} vorgeführt, das mit einem Ionenradius von nur 60 pm^{10} die höchste effektive Ionenladung $n^{\oplus}/r_{\text{Me}^{\oplus}}$ unter den Alkalikationen aufweist. Die Änderungen im Cyclovoltammogramm der Tetramethyl-Verbindung (Abbildung 1) mit steigender Konzentration von $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ und mit zunehmender Registriergeschwindigkeit sind daher besonders deutlich zu erkennen.

TABELLE I

Halbstufen-Reduktionspotentiale $E^{\text{Red}} [\text{V}]$ und Peakspitzen-Abstände $\Delta E_p [\text{mV}]$ für (A) 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren und (B) 1,4,6,9-Tetraoxo-dibenzo-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in DMF sowie THF mit Tetra(*n*-butyl)ammonium-, Alkali- und Erdalkali-Perchloraten als Leitsalzen (GCE vs. SCE; $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ oder (*): 50 mVs^{-1} ; 0.1 M Lösungen der Leitsalze; 295 K)

Kation LM		$E_{1/2}^{\text{I}}$	ΔE_p^{I}	$E_{1/2}^{\text{II}}$	ΔE_p^{II}	$E_{1/2}^{\text{III}}$	ΔE_p^{III}	$E_{1/2}^{\text{IV}}$	ΔE_p^{IV}
R_4N^{\oplus}	DMF *	-0.18	60	-0.56	60	-1.35	90	-1.53	100
	THF *	-0.20	60	-0.57	70	-1.39	110	-1.54	130
Li^{\oplus}	DMF	-0.17	70	-0.52	70	-0.71	150		
	THF	-0.05	70	-0.29	$2 e^{\ominus}?$	-	-		
Na^{\oplus}	DMF *	-0.17	60	-0.53	60	-0.92	Abscheidung		
	THF *	-0.17	80	≈ -0.4	irrev.	-	-		
K^{\oplus}	DMF	-0.18	70	-0.56	60	-1.06	Abscheidung		
Mg^{2+}	DMF	-0.18	60	-0.48	$2 e^{\ominus}?$				
Ba^{2+}	DMF	-0.21	60	-0.45	55	-0.66	Abscheidung		
R_4N^{\oplus}	DMF *	-0.17	70	-0.55	60	-1.39	80	≈ 1.5	irrev.
	THF *	-0.20	70	-0.58	60	-1.35	75	-1.46	80
Li^{\oplus}	DMF	-0.18	60	-0.50	60	-0.85	Abscheidung		
	THF	-0.09	120	≈ -0.5	Abscheidung				
Na^{\oplus}	DMF *	-0.18	60	-0.54	60	-1.05	Abscheidung		
K^{\oplus}	DMF	-0.18	60	-0.55	60	-1.16	Abscheidung		
Mg^{2+}	DMF	-0.17	70	-0.37	80	-0.68	irrev.		
Ba^{2+}	DMF	-0.17	60	-0.44	60	-0.78	Abscheidung		

Bereits bei Zugabe von 0.001 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ zur 0.1 m $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ -Leitsalzlösung in THF (Abbildung 2: A) verschwinden die Peaks der dritten und vierten Reduktionspotentiale. Diese Beobachtung ist vermutlich auf eine Elektrodenabscheidung des Dianion-Salzes zurückzuführen, die sich insbesondere durch das Auftreten eines "spitzen" anodischen Gegenpeaks (Abbildung 2: B) stützen lässt. Außerdem dem von -0.57 V auf -0.29 V erwartungsgemäß³ erniedrigten 2. Reduktionspotential (Tabelle I) wird bei vollständigem Austausch von $\text{R}_4\text{N}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ gegen $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ auch die erste Elektroneneinlagerung um -0.12 V erleichtert. Für die hiernach zu postulierende Bildung eines Li^{\oplus} -Chelatkomplexes $[\text{M}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}]_{\text{solv}}$ nach Reduktion zum Radikal anion $\text{M}^{\cdot\ominus}$ lässt sich nach $K_{\text{ass}} = \exp(\Delta E_{1/2}^{\text{Red}} \text{ I nF/RT})$ eine Assoziationskonstante $K_{\text{ass}} \approx 380$ bei Raumtemperatur abschätzen. Die Löslichkeit des hieraus bei der 2. Elektroneneinlagerung vermutlich zuerst entstehenden Dichinondianion-Salzes $[\text{M}^{\ominus\ominus}\text{Li}^{\oplus}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ ist vom Gegenanion des Leitsalzes $\text{Li}^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$ abhängig: Insbesondere mit $\text{X}^{\ominus} = \text{ClO}_4^{\ominus}$ wird eine Abscheidung noch deutlicher erkennbar (Abbildung 4) als mit $\text{X}^{\ominus} = \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ (Abbildung 2: B). Auch der Einfluss erhöhter Registriergeschwindigkeit stützt die zugrundegelegten Annah-

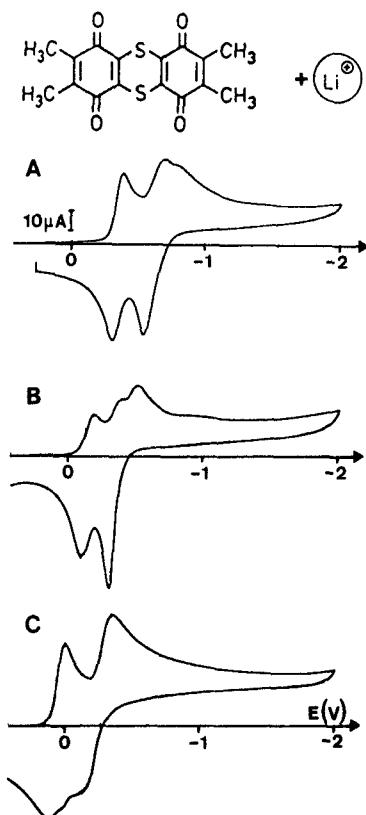


ABBILDUNG 2. Cyclovoltammogramme der Reduktion von 1,4,6,9-Tetraoxo-2,4,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in THF bei 295 K mit steigender Li^{\oplus} -Konzentration: (A) 0.1 m TBAP + 0.001 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$, (B) 0.05 m TBAP + 0.05 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ und (C) 0.1 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ (GCE vs. SCE, $\tilde{v} = 100 \text{ mVs}^{-1}$).

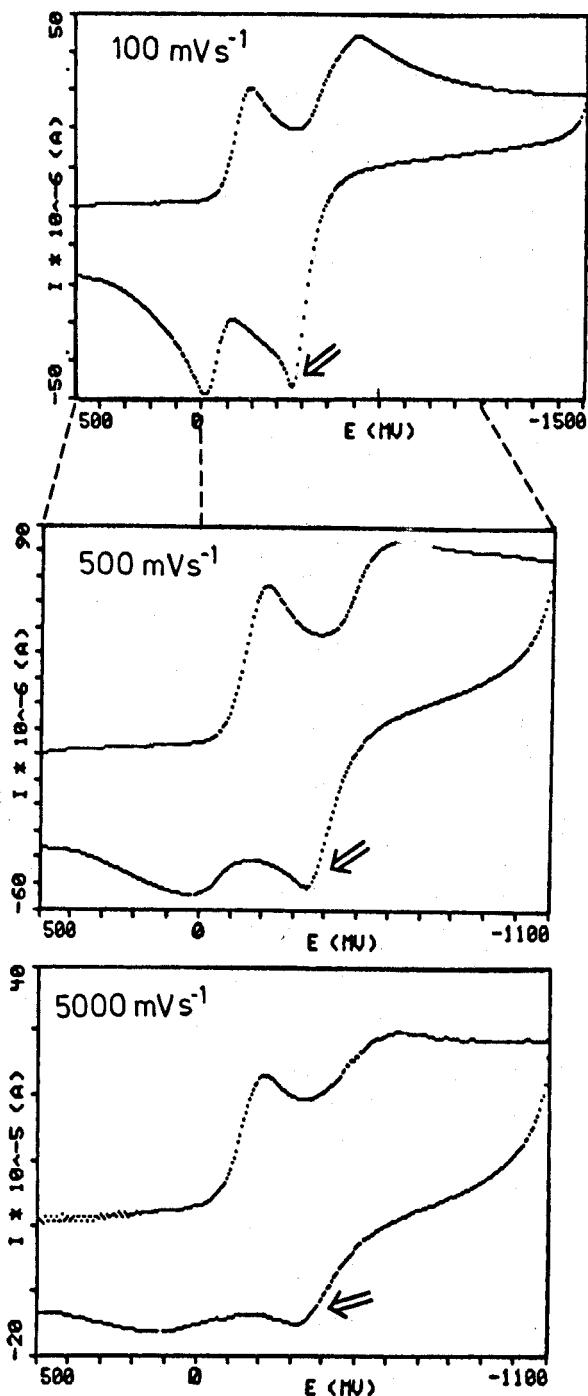


ABBILDUNG 3. Cyclovoltammogramme der Reduktion von 1,4,6,9-Tetraoxo-2,4,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in THF/0.1 M $\text{Li}^+ \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ (Bereich +0.5 V bis -1.1 V, GCE vs. SCE, 295 K) mit steigenden Vorschubgeschwindigkeiten $v = 100, 500$ und 5000 mVs^{-1} (\Leftarrow Wiederauflösungspeak, vgl. Text).

men: In den Cyclovoltammogrammen der Reduktion des Tetramethyl-tetraoxothianthrens in THF/0.1 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ erscheint der spitze "Wiederauflösungs"-Peak (Abbildung 3: \Leftarrow) mit steigender Vorschubgeschwindigkeit zunehmend weniger ausgeprägt.

Die zusätzlich zu Li^{\oplus} untersuchten Kationen Na^{\oplus} und K^{\oplus} (Abbildung 4) sowie $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$ und $\text{Ba}^{\oplus\oplus}$ (Abbildung 5) zeigen - wie an den Cyclovoltammogrammen für Dibenzotetraoxathianthren in DMF erläutert wird - ebenfalls Veränderungen infolge von Ionenpaar-Wechselwirkung.

Wie ersichtlich (Abbildung 4 und 5) verschwinden in allen Fällen die Peaks der 4. Reduktionsstufe zum Tetraanion; gleichzeitig wird mit Ausnahme von $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$ (Abbildung 5) ein intensiver anodischer Gegenpeak der 3. Reduktionsstufe sichtbar. Offensichtlich sind die entstehenden Trianion-Salze $[\text{M}^{\cdot \ominus\ominus\ominus}\text{Me}_n^{\oplus}]^{(3-n)\oplus}$ oder

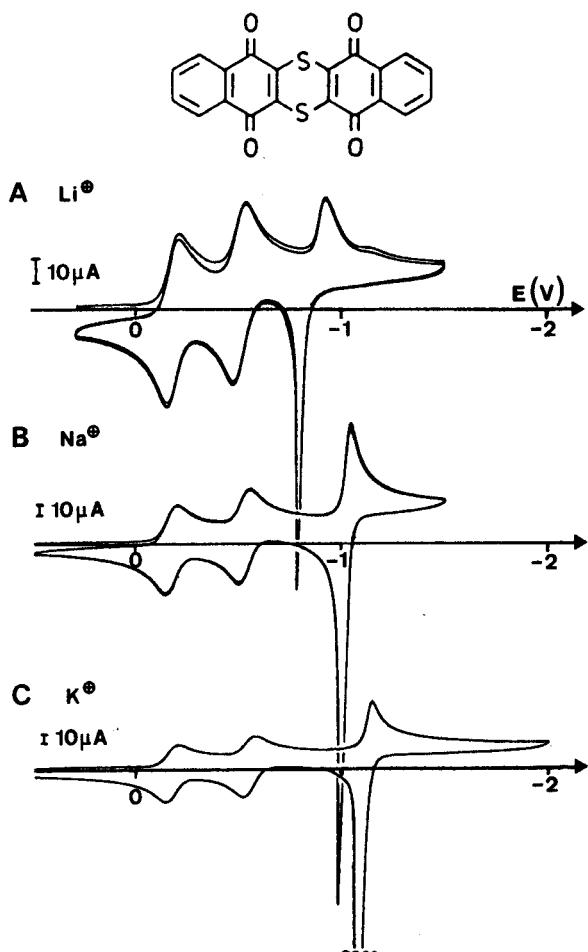


ABBILDUNG 4. Cyclovoltammogramme der Reduktion von 1,4,6,9-Tetraoxo-dibenzo-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in DMF mit verschiedenartigen Alkaliperchloraten als Leitsalze: (A) 0.1 m $\text{Li}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$, (B) 0.1 m $\text{Na}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ und (C) 0.1 m $\text{K}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus}$ (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mVs}^{-1}$, 295 K).

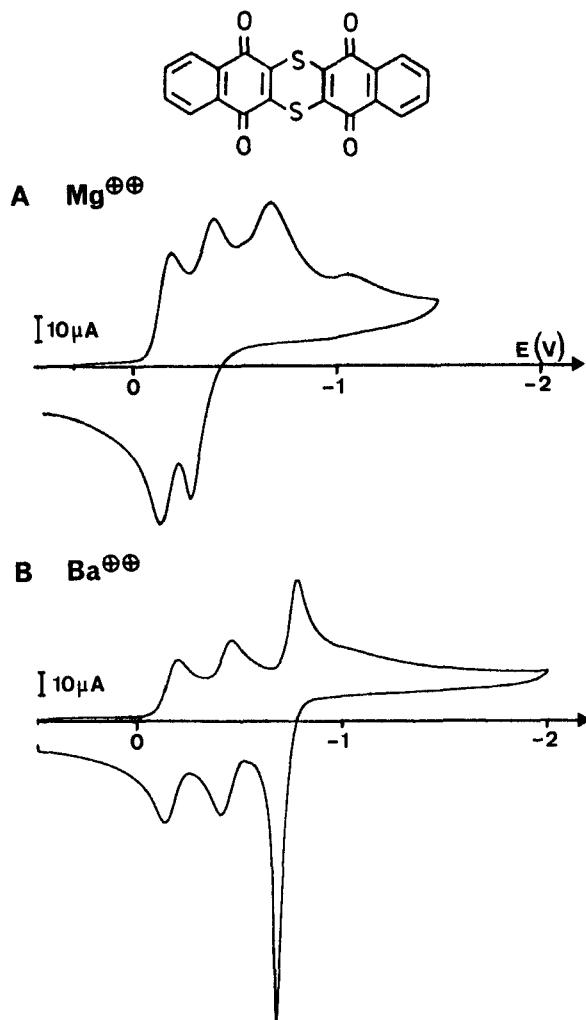


ABBILDUNG 5. Cyclovoltammogramme der Reduktion von 1,4,6,9-Tetraoxo-dibenzo-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in DMF mit verschiedenartigen Erdalkaliperchloraten als Leitsalze: (A) 0.1 m $Mg^{2+}(ClO_4^-)_2$ und (B) 0.1 m $Ba^{2+}(ClO_4^-)_2$ (GCE vs. SCE, $\bar{v} = 100 \text{ mVs}^{-1}$; 295 K).

$[M_{\frac{m}{n}}^{(m-n)}Me^{2+}]^{(2n-3)^{\pm}}$ unbekannter Zusammensetzung in DMF schwerlöslich und scheiden sich auf der Elektrodenoberfläche ab. Im Gegensatz zu den Messungen in THF werden die beiden ersten reversiblen Reduktionspotentiale in DMF relativ zu den mit R_4N^+ -Gegenkation bestimmten bestenfalls geringfügig verändert; so würde sich mit der für Na^+ innerhalb der Meßfehlergrenze liegenden Potentialdifferenz von -0.01 V (Tabelle I: A) eine vernachlässigbar geringe Assoziationskonstante $K_{ass} \approx 3$ abschätzen lassen. Die relativ größten Effekte finden sich erwartungsgemäß für Mg^{2+} , dessen Ionenradius nur 72 pm^{11} beträgt: Hier wird gegenüber R_4N^+ eine Differenz des 2. Reduktionspotentials $\Delta E_{1/2}^{\text{Red II}} = +0.18 \text{ V}$ gemessen; das erste bleibt unverändert (Tabelle I/B: $\Delta E_{1/2}^{\text{Red I}} = 0$).

Aus der Zusammenstellung der CV-Daten (Tabelle I) und der zusätzlichen Kor-

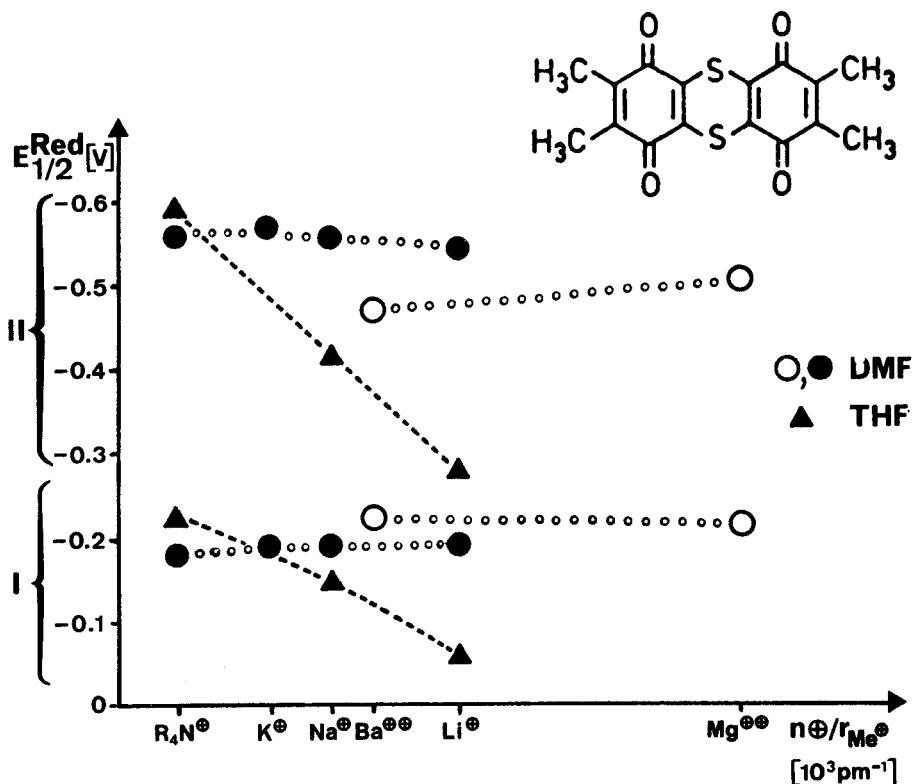


ABBILDUNG 6. Korrelation der Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{\text{Red I,II}}$ (V) von 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthrenen in DMF (●) und in THF (▲) mit der effektiven Ionenladung $n^{+}/r_{\text{Me}^{+}}$ der Leitsalz-Gegenkationen Me^{+n} (verwendete Ionenradien $r_{\text{Me}^{+n}}$ [pm]^{2,10,11}: $(\text{H}_3\text{C}_4\text{N})^+ \approx 300$, $\text{Li}^+ 60$, $\text{Na}^+ 95$, $\text{K}^+ 133$, $\text{Mg}^{++} 72$, $\text{Ba}^{++} 135$).

relation der ersten 3 Reduktionspotentiale des Tetramethyl-Derivates in DMF und THF (Abbildung 1) sind als wesentliche Befunde zu entnehmen:

- Mit $\text{R}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ als Leitsalz lassen sich in die Tetraoxothianthren-Derivate bis zu 4 Elektronen reversibel oder quasireversibel einlagern.
- Mit Alkali-oder Erdalkali-Leitsalzkationen werden Ionenpaar-Wechselwirkungen sichtbar, die in THF erwartungsgemäß¹² stärker ausgeprägt sind als in DMF und die entsprechend den effektiven Ionenladungen in der Reihenfolge $\text{R}_4\text{N}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ba}^{++} < \text{Li}^+ \ll \text{Mg}^{++}$ zunehmen.
- Die gebildeten Dianion-Salze wie $[\text{M}^{++}\text{Me}_n^+]^{(n-2)\oplus}$ sind in THF und die Tri-anion-Salze wie $[\text{M}^{---}\text{Me}_n^+]^{(n-3)\oplus}$ in DMF schwer löslich und scheiden sich daher auf der Elektrodenoberfläche ab.

Die CV-Meßdaten legen somit nahe, daß sich energetisch begünstigt durch die Chelatzangen $\text{O}=\text{CC}-\text{S}-\text{CC}=\text{O}$ der Tetraoxothianthrens Kontaktionenpaare bilden. Zu deren Nachweis werden für das tetramethyl-substituierte Radikalanion zusätzlich ESR/ENDOR-Experimente durchgeführt.

ESR/ENDOR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die "nackten" Radikal-anionen der hier untersuchten Tetraoxothianthrene, welche keine oder nur vernachlässigbar kleine Wechselwirkungen mit alkylumhüllten Gegenkationen wie $(\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}^+$ oder $[\text{K}^+/\text{2.2.2-Kryptand}]$ aufweisen, können entweder durch selektive elektrochemische Reduktion ihrer DMF/R₄N⁺ClO₄⁻-Lösung bei einem Potential von -0.35 V (Abbildung 7: A) oder durch unvollständige chemische Reduktion ihrer THF/2.2.2-Kryptand-Lösungen bei kurzem Kontakt mit einem Kalium-Metallspiegel (Abbildung 7: B) erzeugt werden (vgl. Experimenteller Teil). Ihre ESR-Spektren (Abbildung 7) zeigen die bei vollständiger Spindelokalisierung über das, vermutlich auch nach Elektroneneinlagerung entlang der S · · S-Achse geknickte π -System (Thianthren: Interplanarwinkel $\gamma(\pi\text{S}\pi) = 129^\circ$)^{9,13,14}

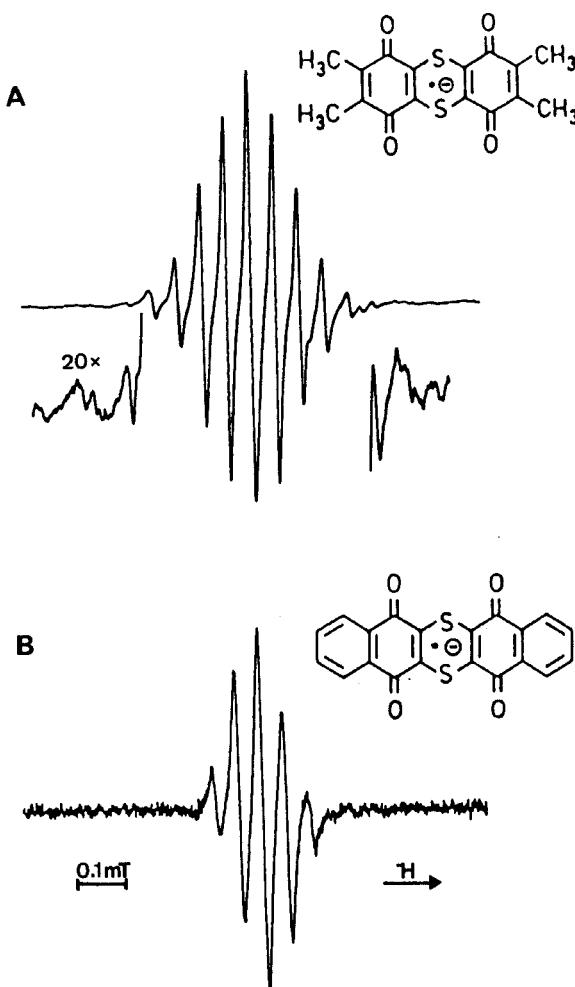


ABBILDUNG 7. ESR-Spektren der Radikal-anionen von (A) 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren, erzeugt elektrochemisch in DMF/TBAP, bei 293 K und (B) 1,4,6,9-Tetraoxo-dibenzo-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in THF, erzeugt mit K/2.2.2-Kryptand, bei 230 K.

die erwarteten ^1H -Tridezets oder-Quintetts der 12 äquivalenten Methylwasserstoffe oder der 4 äquivalenten ortho-ständigen H(C)-Gruppen der Benzo-Ringe. Deren para-ständige H(C)-Gruppen liegen vermutlich in der Nähe eines Spin-knotens und ihre Kopplungen werden daher nicht aufgelöst. Die Kopplungskonstanten betragen für das Tetramethyl-Derivat $a_{\text{H}} = 0.052 \text{ mT}$ (DMF) sowie $a_{\text{H}} = 0.047 \text{ mT}$ (THF) und für die Dibenzo-Verbindung $a_{\text{H}} = 0.046 \text{ mT}$ (THF).

Bei Anwesenheit von Li^{\oplus} -Kationen, die aufgrund der Meßdaten (Tabelle I) besonders starke Kation-Wechselwirkungen zeigen sollten, erfolgen beträchtliche Veränderungen: Aus den intensiv gefärbten Radikalanion-Lösungen von Dibenzotetraoxothianthren in THF scheidet sich ein gelblicher (?) Niederschlag ab; die des Tetramethyl-Derivates zeigen je nach Li^{\oplus} -Konzentration unterschiedliche ESR-Spektren (Abbildung 8).

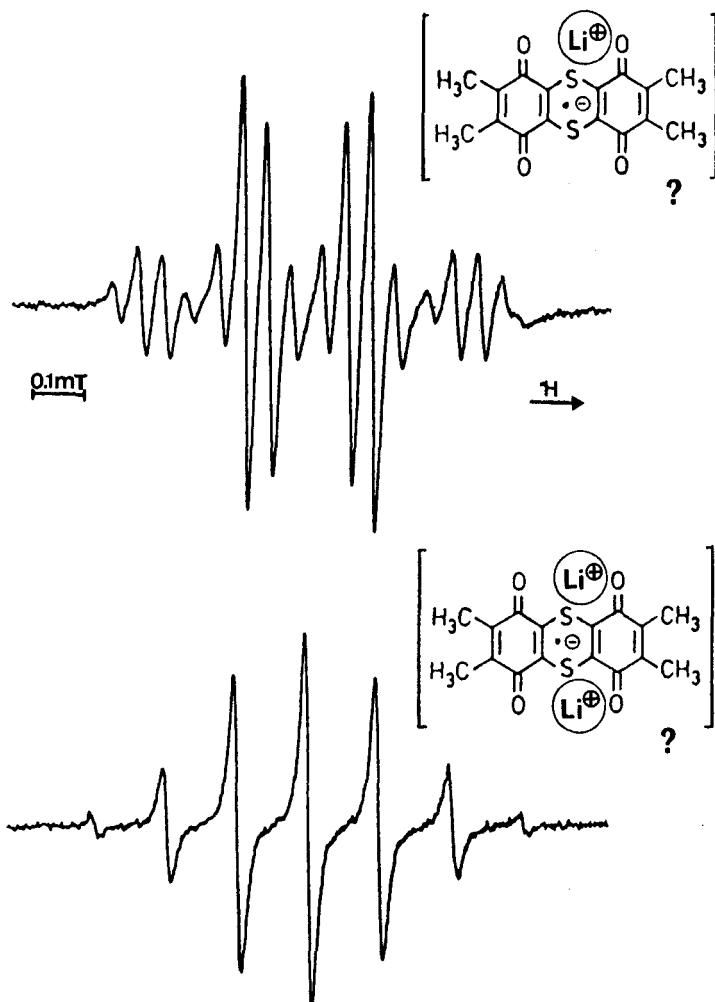


ABBILDUNG 8. ESR-Spektren von Kontaktionenpaaren und-tripelionen des Radikalanions von 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren in THF bei 293 K: (A) erzeugt durch Reduktion mit metallischen Lithium und (B) erzeugt elektrochemisch in einer 0.1 m $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ -Lösung bei $E = -0.31 \text{ V}$.

Bei stöchiometrischer Reduktion mit Lithiummetall, das unter Ar zu Schnitzeln zerkleinert wird (vgl. Experimenteller Teil), resultiert bei 298 K ein Quartett von Quartetts mit den Kopplungskonstanten $a_{H,1} = 0.216 \text{ mT}$ und $a_{H,2} = 0.050 \text{ mT}$ (Abbildung 8: A). Das bei 232 K registrierte ^1H -ENDOR-Spektrum (Abbildung 9) ergibt übereinstimmend $a_{H,1} = 0.212 \text{ mT}$ und $a_{H,2} = 0.056 \text{ mT}$; des weiteren wird eine nicht aufgelöste Mittellinie bei der Larmorfrequenz ν_H beobachtet. General Triple-Experimente (Abbildung 9) belegen gleiche relative Vorzeichen. Als

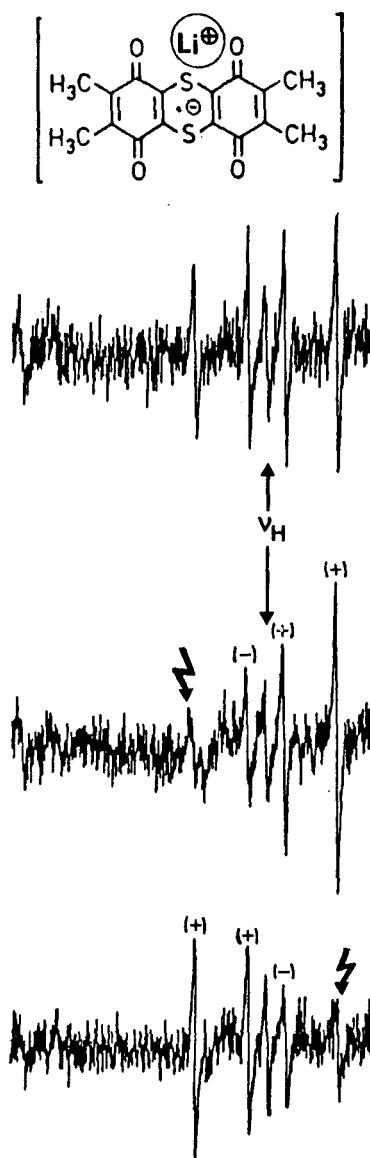


ABBILDUNG 9. ENDOR-Spektrum und General TRIPLE-Experimente für das Lithium-Kontaktionspaar von 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydro-thianthren-Radikal anion in THF bei 232 (γ Pumpfrequenz). Zur Diskussion der angegebenen mutmaßlichen Struktur vgl. Text.

plausibler Strukturvorschlag bietet sich an (vgl. Abbildung 8 und 9), daß ein Li^{\oplus} -Kation in einer der beidseitigen $-\text{S}-\text{CC}=\text{O}$ -Chinon-Sauerstoff⁵ komplexiert wird. Hierdurch sollte entsprechend der Symmetrieeerniedrigung des Radikal-anion-Gerüstes von vermutlich C_{2v} auf C_1 die ^1H -Kopplungsentartung der Methylgruppen aufgehoben werden. Die im ESR-Spektrum (Abbildung 8: A) beobachteten beiden ^1H -Quartetts sind dann den nunmehr verschiedenartigen Methylgruppen der komplexierenden Benzosemichinon-Einheit zuzuweisen, von denen insbesondere die orthoständige eine relativ hohe Spindichte aufweisen müßte.^{5g} Die Strukturänderungen des Thianthren-Gerüstes bei Reduktion sind unbekannt, während bei Oxidation erwartungsgemäß Einebnung^{13,14} erfolgt. Da die restlichen ^1H -Kopplungen auch im ENDOR-Spektrum (Abbildung 9) nicht mehr aufgelöst werden, ist jedoch eine beträchtlich erniedrigte Spindichte in der anderen Benzochinon-Einheit des Tetraoxothianthren-Radikal-anions anzunehmen.

Elektrochemische Reduktion des Tetramethyl-tetraoxothianthrens in einer THF-Lösung mit einem Überschuß von $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ führt zu einem ESR-Spektrum mit ^1H -Septett (Abbildung 8: B), dessen Kopplungskonstante $a_{\text{H}} = 0.148 \text{ mT}$ kleiner ist als die größte des Radikal-Kontaktionenpaars $[\text{M}^{\cdot -}\text{Li}^{\oplus}]^{\cdot +}$. (Abbildung 8: A). Zur Interpretation wird die Bildung eines Tripelionen-Radikalkations $[\text{M}^{\cdot -}\text{Li}_2^{\oplus}]^{\cdot +}$ angenommen, bei der die zweifache Komplexierung an derselben Benzochinon-Untereinheit erfolgt. Hiermit wäre gestützt auf den Vergleich mit dem Radikal-Kontaktionenpaar (Abbildung 8) zu erklären, daß zwei äquivalente Methylgruppen vorhanden sind, daß ihre ^1H -Kopplungskonstante von 0.148 mT zwischen den beiden des Monolithium-Komplexes von 0.214 mT und 0.053 mT liegt, und daß die $\text{H}_3(\text{C})$ -Kopplungen in der anderen Benzochinon-Untereinheit analog nicht aufgelöst würden. Als alternative, jedoch weniger wahrscheinliche Möglichkeit wäre eine "diagonale" Komplexierung unter Einbeziehung beider Chinon-Untereinheiten zu diskutieren.

Die ESR/ENDOR-Daten für das Radikal-anion von Tetramethyl-tetraoxothianthren und seine unter den Meßbedingungen beobachtbaren Kontaktionenpaare mit Li^{\oplus} - und Na^{\oplus} -Gegenkationen (Tabelle II) seien abschließend wie folgt erläutert:

- Die Spinverteilung im Radikal-anion $\text{M}^{\cdot -}$ wird von den Gegenkationen $(\text{H}_9\text{C}_4)\text{N}_4^{\oplus}$, $[\text{K}^{\oplus}/2.2.2\text{-Kryptand}]$ und K^{\oplus} nur geringfügig beeinflußt, während mit Na^{\oplus} und insbesondere mit Li^{\oplus} Ionenpaar-Effekte sichtbar werden.
- Bei Reduktion mit Lithiummetall oder bei elektrochemischer Reduktion in Na^{\oplus} -und $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ /THF-Lösungen entstehen Radikal-Kontaktionenpaare $[\text{M}^{\cdot -}\text{Li}^{\oplus}]^{\cdot +}$ oder Tripelionen-Radikalkationen $[\text{M}^{\cdot -}\text{Me}_2^{\oplus}]^{\cdot +}$ ($\text{Me}^{\oplus}: \text{Li}^{\oplus}, \text{Na}^{\oplus}$). Obwohl die bei anderen Semichinon/Gegenkation-Komplexen häufig beobachtbaren^{3,4b,5} Kopplungen der ^7Li - (I = 3/2, nat. Häufigkeit 92.5%) und ^{23}Na -Kerne (I = 3/2, nat. Häufigkeit 100%) in den ESR/ENDOR-Spektren nicht aufgelöst werden, belegen die ESR/ENDOR-Signalmuster aufgrund unterschiedlicher Kopplungskonstanten und Multiplizitäten (Tabelle II) ihr Entstehen.
- Für das Li^{\oplus} -Kontaktionenpaar-Radikal werden in General Triple-Experimenten gleiche relative Vorzeichen der ^1H -Kopplungen nachgewiesen. Ihre vernachlässigung Temperaturunabhängigkeit belegt, daß dynamische Phänomene und insbesondere ein Platzwechsel³ der Li^{\oplus} -Kationen zwischen den vier äquivalenten

TABELLE II

ESR/ENDOR-Kopplungskonstanten a_H [mT] und Multiplizitäten des Radikal-anions von 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,6,9-tetrahydrothianthren und seiner Kontaktionenpaare mit verschiedenen Gegenkationen unter den jeweiligen Meßbedingungen

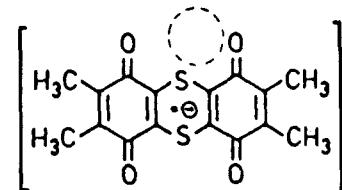
R_4N^\oplus/Me^\oplus	LM	T(K)	$a_{H,1}$	$a_{H,2}$
$(H_9C_4)_4N^\oplus$	DMF	293	0.052 (12 H)	---
$[K^\oplus/2.2.2.]$	THF	230 - 293	0.047 (ENDOR)	---
K^\oplus	THF	293	0.058 (12 H)	---
		200	0.055 (ENDOR)	---
Li^\oplus	THF	293	0.216 (3 H)	0.050 (3 H)
		233	0.212 (ENDOR)	0.056
$(Na^\oplus)_x$	THF	293	0.062 (6 H)	< 0.01
$(Li^\oplus)_x$	THF	293	0.148 (6 H)	< 0.01

Andock-Positionen der Dichinon-Radikal-anionen unter den Meßbedingungen nicht auftreten.

Offen bleibt zunächst die Struktur insbesondere der Tripelion-Aggregate. Für das Radikal-anionenpaar $[M^\cdot \ominus Li^\oplus]$ liegt die Annahme einer energetisch günstigen Fünfring-Komplexierung von Li^\oplus in der $—S—CC=O$ -Chelatzange nahe. Hiervon und von bekannten ESR/ENDOR-Befunden^{3,5f,h} ausgehend, wird die Addition eines zweiten Gegenkations an dieselbe Semichinon-Unterheit der Thianthren-dichinon-Radikal-anionen postuliert (Strukturvorschlag vgl. Abbildung 8). Mit Versuchen, zusätzlich zum Dikation des 2,3,6,7-Tetramethoxy-thianthrens¹⁴ auch Ein-kristalle eines Dianions von 2,3,6,7-Tetramethyl-1,4,5,8-tetraoxo-1,4,5,8-tetrahy-dro-thianthren zu züchten, um deren Struktur zu bestimmen, ist begonnen worden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Tetraoxothianthren-Derivate. 1,4,6,9-Tetraoxo-2,3,7,8-tetramethyl-1,4,5,9-tetrahy-dro-thianthren wird nach⁸ aus 5,6-Dichlor-2,3-dimethyl-p-benzochinon und Na_2S und 1,4,6,9-Tetraoxo-



dibenzo-1,4,5,9-tetrahydro-thianthren analog⁸ aus 2,3-Dichlornaphthalin und Na₂S hergestellt. Das Tetramethyl-Derivat weist den Literaturschmelzpunkt 548–553 K auf; die Dibeno-Verbindung schmilzt bei 588–591 K.

Cyclovoltammogramme. Als Potentiostat dient die Gerätekombination M 173/M276 mit dem Funktionsgenerator M 175 von EG & G Princeton Applied Research. Als Referenzelektrode wird eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE) verwendet; sie ist über eine mit Vycor®-Tips (EG & G) begrenzte Leitsalz-Brücke mit der Meßlösung verbunden. Die einzelnen Komponenten der Meßlösungen werden wie folgt gereinigt: Tetrahydrofuran (THF, Aldrich) wird zweifach über geschmolzenem Kalium destilliert und unter Argon aufbewahrt. N,N-Dimethylformamid (DMF, Merck) wird mit reaktiviertem Molekularsieb (0.4 mm) vorgetrocknet und bei 20 mbar über wasserfreiem Kupfersulfat destilliert ($K_p^{20} = 323\text{--}325$ K); die Druckeinstellung erfolgt mit getrocknetem Ar. Tetra(*n*-butyl)ammoniumperchlorat (FLUKA) wird aus Ethanol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet; als Li⁺-, Na⁺-, K⁺-, Ba²⁺-Perchlorate werden analysenreine Salze (Merck p.a.) verwendet.

Die Leitsalz-Lösungen werden jeweils durch mehrmaliges Ausfrieren im Vakuum entgast und unter Ar in die Meßzelle überführt, welche in einem Überlaufrohr auf einer G4-Glasfritte aktives, bei 10^{-4} mbar auf 600 K ausgeheiztes Al₂O₃ enthält. Durch Kippen der gesamten Meßzelle kann so die Lösung über Al₂O₃ nachgetrocknet und Konzentrationen $c_{H^+} < 1$ ppm erreicht werden.^{2,16}

Erzeugung der Radikalanionen

(A) Elektrochemische Reduktionen werden entweder in der cyclovoltammetrischen Meßzelle oder in einer geeigneten Elektrolysezelle durchgeführt. Die jeweilige Leitsalzlösung wird unter Ar eingefüllt und etwa 2 mg Substanz hinzugefügt. Nach Einschalten der Gleichstrom-Quelle lassen sich die bei der vorgegebenen Spannung an einer Platin-Elektrode erzeugten Radikalanionen ESR-spektroskopisch nachweisen. Lithium-tetraphenylborat wird aus dem Natrium-Salz Na⁺B(C₆H₅)₄⁻ (Aldrich) durch Umsalzen mit LiCl in THF gewonnen,¹⁷ durch Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan gereinigt und wie das Na⁺-Salz bei 10^{-4} mbar getrocknet.

(B) Metall-Reduktionen: Die hier als Beispiel ausgewählte Reduktion mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand erfolgt in einer mehrarmigen Glasapparatur, die an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen ist. Nach Einbringen von etwa 2 bis 5 mg Substanz und etwa 10 mg Kalium wird der jeweilige Einfüllstutzen abgeschmolzen. Nach Evakuieren wird das Kalium durch mehrfache Destillation in einen Metallspiegel überführt, nach Abkühlen der Apparatur etwa 1 ml Lösungsmittel einkondensiert und vom Vakuumanschluß abgeschmolzen. Bei Kontakt der Probelösung mit dem Kaliumspiegel entstehen - nach Kühlen der abgeschmolzenen Kapillarapparatur in einem Kryostaten - die Semichinon-Radikalanionen. Reduktionen mit Na oder Li (unter Ar hergestellte und aufbewahrte Metallschnitzel) werden entsprechend abgewandelt durchgeführt.

ESR-Spektren werden mit einem Spektrometer Varian E9 bei etwa 9, 1 GHz und einer Feldstärke von etwa 334 mT bei 100 kHz Feldmodulation aufgenommen. Die Meßtemperatur wird durch eine Temperiereinheit BRUKER ER 4111 VT eingestellt und konstant gehalten; die Eichung erfolgt mit Hilfe einer Doppelcavity mit dem Perylen-Radikalanion ($g = 2.002656$).

ENDOR-Spektren registriert ein BRUKER ESP 300 Spektrometer mit instrument-integriertem Rechner zur digitalen Akkumulierung der Spektren. Feld-Frequenzstabilisierung wird mit Hilfe eines "FF-Locks" erzielt, wobei mit Hilfe einer Standardprobe (Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal) Frequenz- sowie Feldschwankungen relativ zum *g*-Faktor der Probe durch Feldkorrektur kompensiert werden. Die NMR-Übergänge induziert eine in der Cavity angebrachte Gold-Spule, deren überschüssige Leistung an einem 50-Ω-Endwiderstand vernichtet wird. Die verwendeten Radiofrequenzen liegen zwischen 0.1 und 35 MHz.

DANKSAGUNG

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Land Hessen und der A. Messer-Stiftung gefördert. Für Hilfe bei der Aufnahme der ENDOR-Spektren danken wir Herrn Dr. B. Hierholzer.

LITERATUR

1. 21. Mitt.: H. Bock und D. Jaculi, *Z. Naturforsch.*, **48b**, im Druck (1991).
2. Teil der Dissertation D. Jaculi, Universität Frankfurt (1988).
3. Vgl. z.B. H. Bock, *Angew. Chem.*, **101**, 1679 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1646 (1989) sowie Lit. zit.; insbesondere H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer,

- U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf in "Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry" (Ed. H. Sakurai), Ellis Horwood, Chichester S. 59–69 (1985).
4. (a) Elektrochemische Untersuchungen an Chinonen vgl. z.B. A. Kaifer, D. A. Gustowski, L. Echegoyen, V. J. Gatto, R. A. Schultz, T. P. Cleary, C. R. Morgan, D. M. Goli, A. M. Rios und G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1958 (1985) oder D. A. Gutowski, M. Delgado, V. J. Gatto, L. Echegoyen und G. W. Gokel, ebenda, **108**, 7553 (1986) und die jeweils gegebenen Literaturübersichten. (b) ESR: Vgl. J. A. Pedersen "Handbook of EPR Spectra from Quinones and Quinols," CRC Press, Boca Raton, 1985. (c) ENDOR: Vgl. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz "Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution, Application to Organic and Biological Chemistry," VCH Publishers Inc., New York, 1988 und Lit.zit.
 5. Eigene Untersuchungen an Chinonen: (a) H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.*, **96**, 74 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 57 (1984). (b) H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.*, **96**, 298 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 305 (1984). (c) Vgl. Literatur 3. (d) H. Bock, B. Hierholzer und P. Schmalz, *Angew. Chem.*, **99**, 811 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 791 (1987). (e) H. Bock, B. Hierholzer und D. Jaculi, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 1247 (1988). (f) H. Bock und H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7622 (1989). (g) H. Bock, P. Dickmann und H.-F. Herrmann, *Z. Naturforsch.*, **46b**, im Druck (1991). (h) H. Bock, P. Hänel und H.-F. Herrmann, *Chem. Ber.* im Druck.
 6. H. Bock, H.-F. Herrmann, D. Fenske und H. Goesmann, *Angew. Chem.*, **100**, 1125 (1988); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 1067 (1988).
 7. H. Bock, K. Ruppert und D. Fenske, *Angew. Chem.*, **101**, 1717 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1685 (1989). Vgl. hierzu auch H. Bock, K. Ruppert, Z. Havlas und D. Fenske, *Angew. Chem.*, **102**, 1095 (1990); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 1042 (1990) und die Literaturüberblicke von C. Schade und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, **27**, 169 (1987) sowie von W. N. Setzer und P. von R. Schleyer, *ibid.*, **24**, 353 (1985).
 8. K. Fickentscher, *Chem. Ber.*, **102**, 1739 (1969) sowie K. Fickentscher, R. Wittmann und H. J. Roth, *Archiv. Pharm.*, **302**, 53 (1969).
 9. I. Rowe und B. Post, *Acta Cryst.*, **B 11**, 372 (1958).
 10. Vgl. z.B. C. Schade und P. von Rague-Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, **27**, 169 (1987) und Lit. zit.
 11. Vgl. z.B. A. F. Wells "Structural Inorganic Chemistry," 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1987, p. 313.
 12. Vgl. z.B. K. B. Wiberg "Physical Organic Chemistry," 2. Aufl., Wiley & Sons, New York 1966: Der Abstand $r_{\min} \approx 280 Z_1 Z_2 / \epsilon$, in welchem jedes Ionenpaar $D_{\text{solv}}^{\oplus} \dots A_{\text{solv}}^{\ominus}$ elektrisch neutral erscheint, beträgt in DMF entsprechend dessen hoher Dielektrizitätskonstanten $\epsilon = 37.5$ nur etwa 800 pm, während für THF mit $\epsilon = 7.2$ bereits etwa 4000 pm resultieren. THF begünstigt daher die Bildung von Kontaktionenpaaren $[D^{\oplus} A^{\ominus}]_{\text{solv}}$.
 13. G. Klar, W. Hinrichs und P. Berges, *Z. Naturforsch.*, **42b**, 169 (1987).
 14. H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert und Z. Havlas, *Angew. Chem.*, **103**, im Druck (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, im Druck (1991) und Lit. zit.
 15. K. Fickentscher, R. Wittmann und H. J. Roth, *Arch. Pharm.*, **53**, 302 (1969).
 16. Vgl. J. Heinze, *Angew. Chem.*, **96**, 823 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 831 (1984).
 17. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid und M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **69**, 608 (1965).