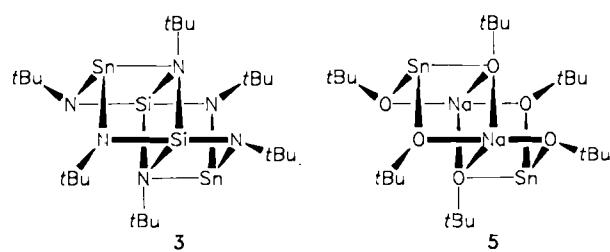


mandyleinheiten in einem Molekül (vgl. auch [4,5]; ein Di-germantetral mit formaler Oxidationsstufe +1 der beiden Germaniumatome wurde vor kurzem beschrieben^[6]); **3** ist dagegen ein Pentacyclus der kristallographischen Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_1) mit dreifach koordinierten Zinnatomen. Formal erfolgt der H/Ge-Austausch in **1** unter Verknüpfung der am *selben* Siliciumatom gebundenen Stickstoffatome; somit enthält **2** zwei Spirozentren und linear angeordnete Silicium- und Germaniumatome. Beim formalen H/Sn-Austausch werden dagegen die Stickstoffatome *unterschiedlicher* Siliciumatome verbrückt. Hierdurch kommen die Zinnatome den Stickstoffatomen N2 und N2' nahe, so daß sich eine zusätzliche $\lambda^4\text{N}-\lambda^3\text{Sn}$ -Bindung bilden kann. Das pentacyclische $\text{Sn}_2\text{N}_6\text{Si}_2$ -Gerüst lässt sich als zwei seco-Norcubaneinheiten mit einer gemeinsamen Fläche (Si_2N_2) beschreiben.

Bei den Bindungslängen und -winkeln von **2** und **3** fallen folgende Besonderheiten auf (vgl. Abb. 1):

- 1) Die Si-N-Abstände im zentralen Si_2N_2 -Vierring sind bei **2** erwartungsgemäß kürzer als bei **3**, entsprechend den unterschiedlichen Koordinationszahlen von N2 in **2** (drei, sp^2 -Hybridisierung) und in **3** (vier, sp^3).
- 2) Die Abstände Si1-N1, Si2-N3 sind in **2** länger als Si1-N1, Si3-N3' in **3**. Dies lässt darauf schließen, daß die benachbarte Sn-N-Bindung stärker polar als die benachbarte Ge-N-Bindung ist, in Einklang damit, daß Germanium eine höhere Elektronegativität als Zinn aufweist^[7].
- 3) Die Ge-N-Bindung in **2** ist im Vergleich zu der im ebenfalls monomeren Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-germanium (188.5 pm)^[4] kurz, was mit zusätzlichen $\text{p}\pi \rightarrow \text{p}\pi$ -Bindungsanteilen (N \rightarrow Ge) erklärbar ist. Alle Sn-N-Bindungen in **3** sind etwa gleich lang; ihre Länge lässt sich gut mit derjenigen von typischen $\lambda^3\text{Sn}-\lambda^4\text{N}$ -Bindungen wie in $\text{Sn}_4(\text{N}t\text{Bu})_4$ ($\text{Sn}-\text{N}=220$ pm) vergleichen^[8].

Der Bindungswinkel N1-Si-N3' in **3** (Abb. 1) ist für ein vierbindiges Siliciumatom extrem groß, was auf große sterische Zwänge schließen lässt. **3** ist isoelektronisch und isostrukturell zu Natrium(*tert*-butoxy)stannat **5**^[9]. Während



jedoch Natrium als elektropositiv Element sich der aufgezwungenen Spannung im Stannat **5** relativ gut anpassen kann (Winkel O-Na-O „axial“ 177.9(2)°, „äquatorial“ 103.3(2)°), strebt das elektronegativere Silicium in **3** vergeblich Tetraederwinkel an (zum Vergleich: N1-Si-N3' 142.2°, N2-Si-N2' 86.7°).

Die unterschiedlichen Strukturen von **2** und **3** dürften mit den angesprochenen Spannungen im direkten Zusammenhang stehen. Da das Germaniumatom einen kleineren Radius als das Zinnatom hat, sollte die Verzerrung an den Siliciumatomen in **3** beim formalen Austausch von Sn durch Ge noch zunehmen. Das System ist offenbar nicht mehr stabil, und es weicht zur Dispiroverbindung **2** aus,

obwohl Germanium dadurch die elektronisch ungünstigere Koordinationszahl zwei erreicht.

Arbeitsvorschrift

1.8 g (3.7 mmol) **1** [3] werden in 20 mL Hexan/20 mL Diethylether tropfenweise mit 9.9 mL (15 mmol) einer 1.5 M Lösung von Methylolithium in Diethylether versetzt. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung auf -78°C abgekühlt. Man gibt 1.7 g (7.4 mmol) Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt [11], 1.4 g (7.4 mmol) wasserfreies Zinn(II)-chlorid oder 2.06 g (7.4 mmol) Blei(II)-chlorid zu, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt weitere 4 h. Das Reaktionsgemisch wird in allen drei Fällen im Hochvakuum von den Lösungsmitteln befreit; der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeuten: 1.86 g (71%) schwachgelbe Kristalle von **2** (150°C, Zers.), 1.63 g (61%) orangegelbe Kristalle von **3** (Zers. > 200°C) und 0.38 g (15%) tiefrote Kristalle von **4**.

Eingegangen am 30. März,
veränderte Fassung am 3. Mai 1988 [Z 2686]

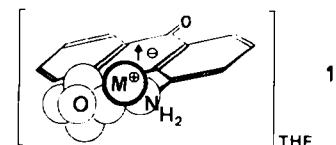
- [1] M. Veith, R. Lisowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 560 (1988) 59.
- [2] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.
- [3] R. Lisowsky, *Dissertation*, Universität Saarbrücken 1988.
- [4] M. F. Lappert, M. J. Slade, J. L. Atwood, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 621.
- [5] M. Veith, M. Grosser, *Z. Naturforsch.* B37 (1982) 1375.
- [6] H. H. Karsch, B. Deubelby, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* 99 (1987) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 673.
- [7] J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper and Row, New York 1983.
- [8] M. Veith, O. Recktenwald, *Z. Naturforsch.* B38 (1983) 1054.
- [9] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 1071.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53094, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] W. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1966, 584.

Isolierung und Struktur von $[(\text{Fluoren})^{\bullet\bullet}][\text{Na}^+(\text{dme})_2]_2$ – ein Prüfstein für Radikal-Kontaktionenpaare?**

Von Hans Bock*, Hans-Friedrich Herrmann, Dieter Fenske und Helmut Goesmann

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Kontaktionenpaare $[\text{M}^\bullet\text{A}^\bullet]_{\text{solv}}$ im gemeinsamen Lösungsmittel-Käfig, die in einem komplexen Widerspiel zwischen Coulomb-Anziehung und Einzelionen-Solvation $\text{M}_{\text{solv}}^\bullet \cdots \text{A}_{\text{solv}}^\bullet$ entstehen und bekanntlich den Ablauf zahlreicher chemischer und biochemischer Reaktionen steuern^[1-3], sind durch vielfältige Messungen zweifelsfrei nachgewiesen worden^[1-3]. Hinweise auf ihre Struktur in Lösung liefern z. B. ENDOR-Untersuchungen^[1,3] an Radikalsalzen wie dem von 1-Aminoanthrachinon (vgl. 1)^[11], für



[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H.-F. Herrmann, Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Goesmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 4. Mitteilung: [1].

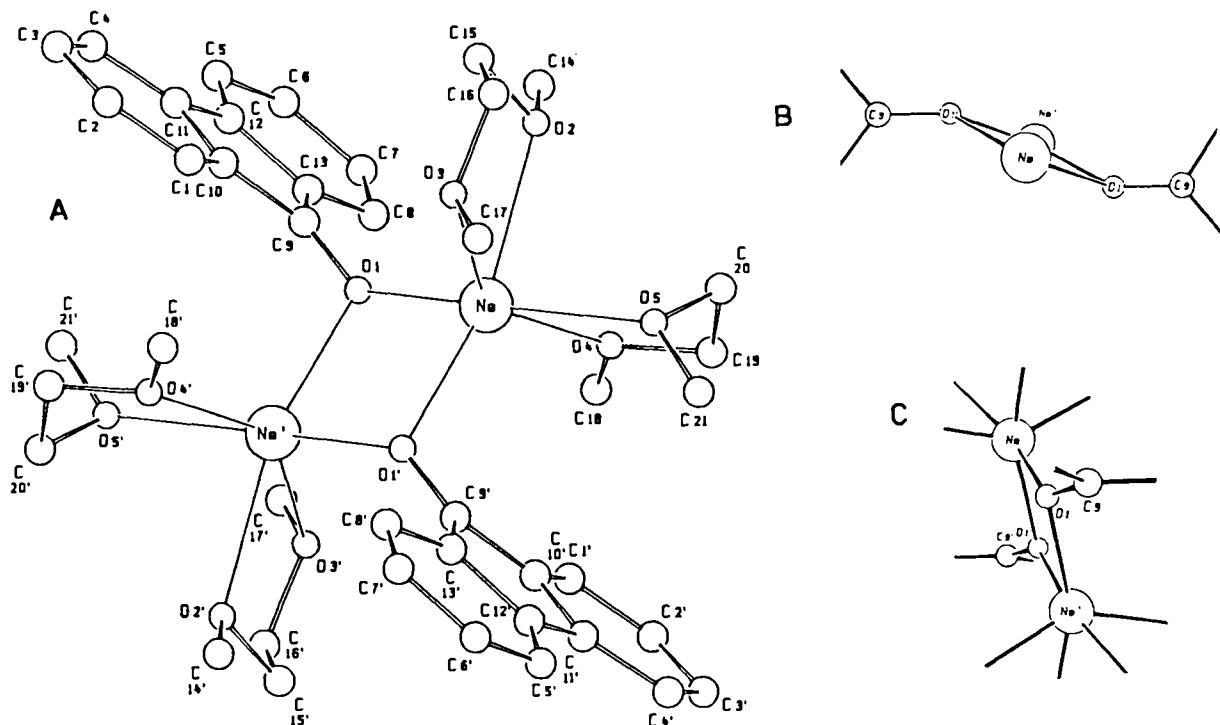


Abb. 1. Struktur von $[(\text{Fluorenone}^{\text{OO}})|\text{Na}^+(\text{dme})_2]_2$ 2 im Kristall (A; ohne H-Atome) sowie Ausschnitte $\text{Na}_2\text{O}_2\text{C}_2$ senkrecht zu den π -Ebenen (B) und nach Drehung um 90° (C). Wichtigste Abstände ($\pm 0.3 \text{ pm}$) und Winkel ($\pm 0.2^\circ$): $\text{Na}-\text{O}1$ 228.1, $\text{Na}-\text{O}1'$ 239.8, $\text{Na} \cdots \text{Na}'$ 335.0, $\text{O}1 \cdots \text{O}1'$ 326.9, $\text{O}1-\text{C}2$ 128.2; $\text{O}1-\text{Na}-\text{O}1'$ 88.6, $\text{Na}-\text{O}1-\text{Na}'$ 91.4, $\text{Na}-\text{O}1-\text{C}9$ 141.0, $\text{Na}'-\text{O}1-\text{C}9$ 117.7; $\text{Na}-\text{O}1-\text{C}9-\text{C}10$ 76.3, $\text{Na}-\text{O}1-\text{C}9-\text{C}13$ 73.3, $\text{Na}'-\text{O}1-\text{C}9-\text{C}13$ 57.7. Weitere Angaben siehe [6].

das die experimentell bestimmten positiven Metallkopp-
lungen einen π -Spintransfer und damit ein „Andocken“
der Kationen oberhalb der Chelatebene nahelegen.

Es ist uns nun durch Ultraschall-aktivierte stöchiometri-
sche Umsetzung von Natrium mit Fluorenon in reinem Di-
methoxyethan bei 260 K unter Argon und anschließendes
langsamem Kühlen der tiefroten Lösung auf 230 K gelun-
gen^[4], tiefrote, metallisch glänzende Nadeln des außerordentlich
luft- und hydrolyseempfindlichen Natriumsalzes
des Fluorenon-Radikalaniions zu züchten. Nach der Ein-
kristall-Röntgenstrukturanalyse^[5,6] (Abb. 1) liegt ein Dimer
2 vor.

Aus der Struktur von 2 mit C_i -Symmetrie (Abb. 1A) ist
ersichtlich, daß die beiden $[\text{Fluorenone}^{\text{OO}}\text{Na}^+]$ -Einheiten
durch einen planaren, Parallelogramm-artigen Na_2O_2 -
Vierring (d_{NaO} 228.1 und 239.8 pm) verknüpft sind. Die
restlichen vier Koordinationsstellen der Na^+ -Ionen werden
von jeweils zwei Dimethoxyethan-Molekülen „solvatiert“ (d_{NaO} 245.1 bis 252.4 pm). Die nicht völlig ebenen
Molekülgerüste der Fluorenon-Radikalanionen (Auslen-
kung des Sauerstoffs der CO-Gruppen $8.5^\circ \pm 19 \text{ pm}$) sind
inversionssymmetrisch um etwa 100 pm senkrecht zueinander
verschoben (Abb. 1C) und ihre CO-Achsen um etwa
150 pm parallel versetzt (Abb. 1B). Die CO-Bindungen in
2 sind mit 128.2 pm erwartungsgemäß länger als im neu-
tralen Fluorenon (122.0 pm^[7a]) und kürzer als im vergleich-
baren Benzophenon-Dianion (140.6 pm^[7b]). Eine wichtige
Strukturinformation liefert der Diederwinkel ω ($\text{Na}-\text{O}-\text{C}9-\text{C}10 = 76.3^\circ$ (Abb. 1B, C)): Das mit Fluorenone^{OO} am stärk-
sten wechselwirkende Na^+ -Ion befindet sich demzufolge
115 pm oberhalb des Radikalaniion-Gerüstes und ist aus
dessen hierzu senkrechter π_{CO} -Ebene um 28 pm ausge-
lenkt.

Das Ionen-Quadruplett ($\text{Fluorenone}^{\text{OO}}\text{Na}^+$)₂ ist als Pro-
totyp dimerer Metallketyle ($\text{R}_2\text{CO}^{\text{OO}}\text{Na}^+$)₂ ESR-spektro-
skopisch^[8a] insbesondere in Methyltetrahydrofuran-Glä-

sern bei 100 K mehrfach studiert worden^[8b,c]; schließlich wurde aus den beobachteten Nullfeld(Triplett)-Aufspaltungen eine C_{2v} -Anordnung postuliert^[8c]. Die hier vorge-
stellte Struktur des Tetrakis(dimethoxyethan)-Solvates 2
(Abb. 1) verfeinert diese Voraussage, wenn auch Pak-
kungseffekte im Kristall nicht auszuschließen sind. In Lö-
sungen hoher Konzentration legen Elektronenspektren vor
allem für Erdalkalimetall-Ionen eine Bildung höher agg-
egierter Ionen-Cluster nahe^[8b], während sich in verdünnten
Lösungen mit ENDOR-Messungen nur monomere Radik-
al-Kontaktionenpaare ($\text{Fluorenone}^{\text{OO}}\text{M}^+$)_{solv} nachweisen
lassen^[3]. Angemerkt sei auch, daß die Reduktion organi-
scher Carbonyl-Verbindungen z. B. mit Natrium präparativ
zur Synthese von 1,2-Diolen $\text{HOR}_2\text{C}-\text{CR}_2\text{OH}$ genutzt
wird^[9] und daß vermutlich an der Metalloberfläche gebil-
dete Dimere, analog zur Erzeugung von 2, an den Redox-
Gleichgewichten in Lösung beteiligt sind.

Die Titelfrage soll (unter erneutem Hinweis auf die
komplexen Vorgänge bei der Ionenpaar-Bildung und das
mögliche Auskristallisieren packungsbedingter Vorzugs-
konfigurationen) positiv beantwortet werden: Die Position
des am stärksten wechselwirkenden Na^+ -Ions in der
Struktur von 2 (Abb. 1) – oberhalb des Fluorenone^{OO}-Ge-
rästes und außerhalb der π_{CO} -Ebene – stimmt mit den Er-
wartungen aus ESR/ENDOR-Messungen^[3] an 10^{-5} M Lö-
sungen überein (vgl. 1), in denen die im Lösungsmittel-
Käfig teils fluktuierenden^[10] Radikal-Ionenpaare mono-
mer vorliegen.

Eingegangen am 30. März,
veränderte Fassung am 3. Mai 1988 [Z 2685]

[1] H. Bock, B. Hierholzer, P. Schmalz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 791, zit. Lit.

[2] Vgl. z. B.: a) M. Szwarc (Hrsg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1972, 1974; b) Y. Marcus:

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.

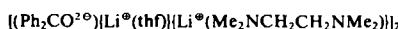
[3] W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3402, zit. Lit.

[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). Quenching 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



zeigt ebenfalls einen planaren, gestauchten Li₂O₂-Vierring, jedoch mit gleichen Li-O-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).

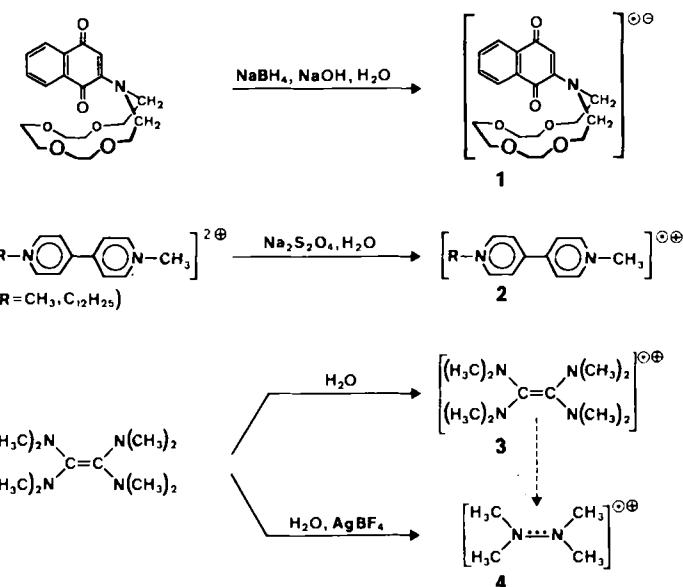
[10] Beispielsweise erreicht das 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzosemichinon/K⁰-Kontaktionenpaar nach temperaturabhängigen ESR-Messungen den „slow exchange“-Bereich bei 223 K (P. Hänel, *Dissertation*, Universität Frankfurt am Main 1987; vgl. H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammler, P. Hänel, B. Hierholzer, 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 Elektronentransfer-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 Kapillarröhren gleichmäßiger Wandstärke mit Durchmessern < 1 mm sowie optimierte Konzentrationen der Redox-Komponenten von ≈ 10⁻⁶ 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].