

Elektronentransfer und Ionenpaar-Bildung, 7 [1, 2]

Kontakt-Ionenpaare Schwefel enthaltender Radikalanionen

Electron Transfer and Ion Pairing, 7 [1, 2]

Contact Ion Pairs of Sulfur-Containing Radical Anions

Hans Bock^{a,*}, Peter Hänel, H.-F. Herrmann und Heindirk tom Dieck^b

Chemische Institute der Universitäten Frankfurt^a, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50 und Hamburg^b, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, FRG

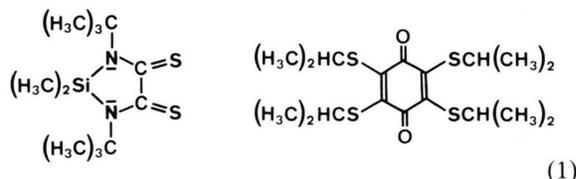
Z. Naturforsch. **43b**, 1240–1246 (1988); eingegangen am 25. April 1988

Contact Ion Pairs, ESR, ENDOR and Triple Spectra, Reduction of 1-Sila-2,5-diazacyclopentane-3,4-dithione and of Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzoquinone

The structurally different radical anions M^{\ominus} of peralkylated 1-sila-2,5-diazacyclopentane-3,4-dithione and of tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzoquinone are generated by reduction with potassium/2,2,2-cryptand under aprotic conditions in THF solution. On addition of $Li^{\oplus}B(C_6H_5)_4^{\ominus}$, both form hitherto elusive sulfur-containing contact ion pairs, which are characterized by their ESR/ENDOR spectra.

Eine Literatursuche [2] nach Kontakt-Ionenpaaren zwischen Schwefel enthaltenden Radikalanionen und Alkalimetall-Gegenkationen $[M^{\ominus}Me_n^{\oplus}]^{(n-1)\ominus}$, wie sie für eine Vielzahl analoger Sauerstoff-Derivate [3–6] und insbesondere für Chinone bekannt sind [7, 8], erbrachte u. a. folgende Hinweise: Heterozyklen mit elektronenreichen Schwefel-Zentren zeigen oft unerwartet irreversible erste Halbstufen-Reduktionspotentiale [9]. Während ungeladene Neutral-Komplexe [10] stabil sind, können auch mehrzählige Metall-Chelate bei Reduktion mit Alkalimetallen zersetzt werden [6]; sogar unter diesen Bedingungen stabile Radikalanionen, z. B. von thiadiazol-überbrückten Chinon- und Benzol-Derivaten [11], zerfallen bei Zusatz THF-löslicher Alkali-Salze wie den Tetraphenylboraten $Me^{\oplus}[B(C_6H_5)_4]^{\ominus}$ unter thermodynamisch günstiger Abscheidung von Alkalisulfiden [11, 12]. Selbst *tert*-Phosphansulfide $R_3P=S$ werden reaktiv leicht entschweifelt [13].

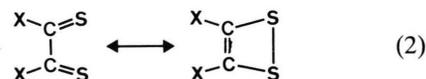
Im folgenden wird über die Radikalanionen von 1,1-Dimethyl-2,5-bis(*tert*-butyl)-1-sila-2,5-diazacyclopentane-3,4-dithion und von 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-1,4-benzochinon



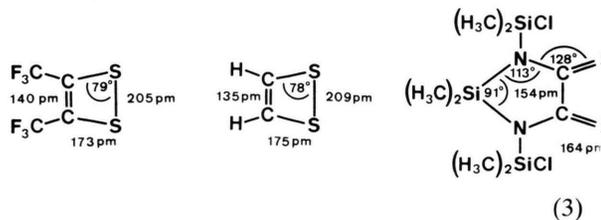
und ihre durch ESR/ENDOR-Spektren nachgewiesenen Kontakt-Ionenpaare mit Li^{\oplus} -Gegenkationen berichtet.

1-Sila-2,5-diazacyclopentane-3,4-dithion-Radikalanion und sein Li^{\oplus} -Kontakt-Ionenpaar

Moleküle $X_2C_2S_2$ zeigen je nach Substituenten X Dithio-diketon/Dithiet-Isomerie [14]:



Die Stammverbindung (X = H) [5], deren Lebensdauer nur etwa 2 Sekunden beträgt [15], besitzt wie das stabile, akzeptor-substituierte Bis(trifluormethyl)-Derivat [16] eine Dithiet-Struktur, während Donator-Substitution wie in der hier untersuchten Verbindung [17] vom Rubeansäure-Typ [18] zu offenkettigen Dithio-diketonen führt:



Die Koplanarität des $SiN_2C_2S_2$ -Gerüsts suggeriert Analogien zum noch unbekanntem [19] *ortho*-Dithio-benzoquinon und läßt daher leichte Reduzierbarkeit ebenso erwarten wie Ionenpaar-Bildung des Radikalanions über die elektronenreiche Dithio-Chelat-zange [5–8].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.

Das auch bei Raumtemperatur stabile Radikal-anion wird vorteilhaft durch Kontakt der mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz versehenen THF-Lösung mit einem Kaliummetall-Spiegel bei 200 K erzeugt:

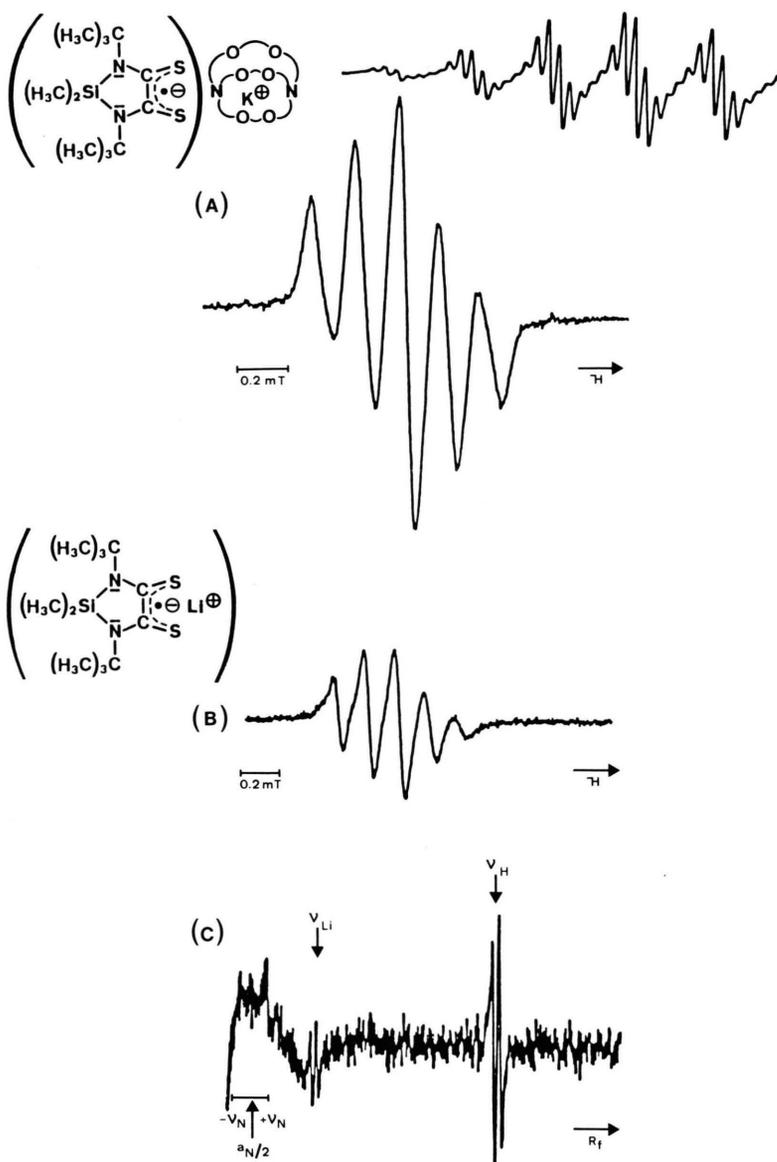
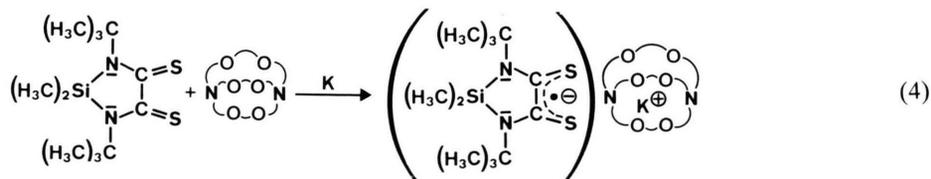
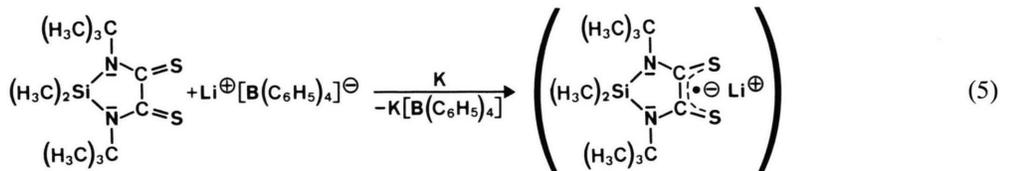


Abb. 1. ESR-Spektren des Radikal-anions von 1,1-Dimethyl-2,5-bis-(tert-butyl)-1-sila-2,5-diazacyclopentan-3,4-dithion (A) mit sterisch umhülltem und weitgehend wechselwirkungsfreiem (K^{\oplus} [2.2.2.])-Gegenkation bei 295 K in THF (Eichung: Perylen-Radikal-anion, Modulationsamplitude 0,01 mT), (B) mit Li^{\oplus} -Gegenkation bei 190 K und (C) zugehöriges ENDOR-Spektrum bei 222 K (vgl. Text).

Sein ESR-Spektrum (Abb. 1.: A) zeigt das von 2 äquivalenten Stickstoffen erwartete Quintett im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1. Der nur geringe Betrag der Kopplungskonstante $a_N \sim 0,16\text{--}0,17\text{ mT}$ belegt eine Verteilung der Spinpopulation auf weitere, „ESR-inaktive“ Zentren, insbesondere – wie der hohe g -Faktor von 2,0079 nahelegt [20] – in die beiden Thiocarbonyl-Gruppierungen. Des weiteren



Sein ESR-Spektrum (Abb. 1.: B) unterscheidet sich weder im g -Faktor noch in den Kopplungskonstanten von dem des „freien“ Radikalanions (Abb. 1.: A). Ein zweifelsfreier Nachweis gelingt jedoch durch das ENDOR-Spektrum (Abb. 1.: C): beobachtet wird um die freie [7] Li-Frequenz ($\nu_{\text{Li}} = 5,791\text{ MHz}$) eine Lithium-Kopplung $a_{7\text{Li}} = 0,0108\text{ mT}$, welche nach einer der McConnell-Gleichung analogen Beziehung [21]

$$a_{\text{Li}} = Q_{\text{Li}} \cdot \rho_{\text{Li}}^{\text{ns}} \quad (Q_{\text{Li}} = +14,3\text{ mT}) \quad (6)$$

einer s -Spindichte am Lithium von 0,075% entspricht. Nach dem literatur-üblichen Modell für Kopplungs-Vorzeichen [4b] von Metallkationen an Ketyl-Gruppen $\text{>C=O}^\ominus \cdots \text{Me}^\oplus$, sollte eine positive Kopplungskonstante einer direkten π -Spinübertragung entsprechen, d. h. das Li^\oplus -Gegenkation sich außerhalb der π -Molekülebene befinden; allerdings ist für nach Literaturrecherche noch unbekanntes Dithio-Radikalanion-Chelate auch ein negatives Vorzeichen der Li-Kopplung nicht auszuschließen. Weitere Informationen aus dem ENDOR-Spektrum (Abb. 1.: C) betreffen eine aufgelöste ^1H -Kopplung von 0,0122 mT sowie die Hochfrequenzlinie der ^{14}N -Kopplung, aus der $a_N = 0,1638\text{ mT}$ in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem ESR-spektroskopischen Betrag von 0,167 mT bestimmt wird.

Eine unter gleichen Bedingungen (5) in Gegenwart eines $\text{Na}^\oplus [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$ -Überschusses bei 200 K vorgenommene Reduktion führt ebenfalls zu einer paramagnetischen Lösung, jedoch zeigt das mit beträchtlich verminderter Intensität registrierte ESR-Signal keine aufgelöste Hyperfeinstruktur.

deutet die relativ große Linienbreite von 0,06 mT auf unaufgelöste Methylprotonen-Kopplungen aus den $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si}$ - und *tert*-Butyl-Ringsubstituenten hin.

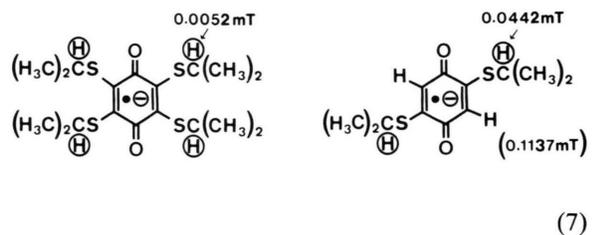
Wird bei der Reduktion von 1,1-Dimethyl-2,5-bis-(*tert*-butyl)-1-sila-2,5-diazacyclopentan-3,4-dithion mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand in THF ein Überschuß an Lithiumtetraphenylborat zugesetzt, so entsteht das Li^\oplus -Kontakt-Ionenpaar:

2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzosemichinon-Radikalanion und sein Li^\oplus -Kontakt-Ionenpaar

Zu Beginn der Untersuchung waren zahlreiche paramagnetische Kontakt-Ionenpaare von *p*-Benzosemichinon-Radikalanionen mit Substituenten wie R, SiR_3 , NR_2 oder OR bekannt [2, 7, 8], von (dialkylthio)-substituierten Derivaten jedoch nach der erwähnten Literaturrecherche nur Halbstufen-Reduktionspotentiale sowie Kopplungskonstanten der bei Einelektronentransfer entstehenden Radikalanionen [22, 23].

Die aus Chloranil und Natrium-thioisopropylat zugängliche Titelverbindung [24] kann mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand in THF bei 295 K zu ihrem Radikalanion reduziert werden, dessen ESR-Signalmuster aus einer einzigen Linie besteht und daher als Information lediglich den g -Faktor 2,0055 liefert (Abb. 2.: A). In dem nach Sättigung bei 220 K registrierbaren ENDOR-Spektrum (Abb. 2.: B) wird die ^1H -Kopplung von 0,0052 mT (!) der 4β -Isopropyl-Wasserstoffe aufgelöst.

Vergleich der $^1\text{H}(\beta)$ -Isopropyl-Kopplungen in Tetrakis- und Bis(thioisopropyl)-*p*-benzosemichinon-Radikalanionen



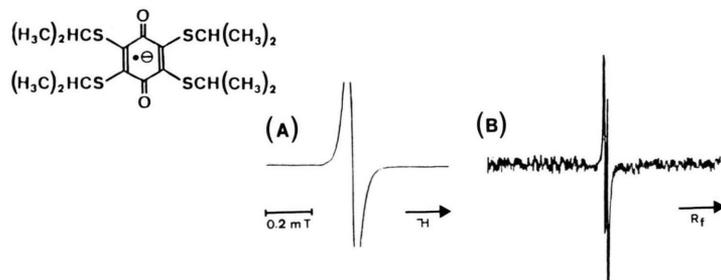
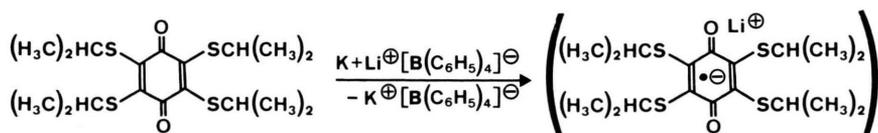


Abb.2. Radikalanion von 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzoquinon, erzeugt mit Kalium/[2.2.2]-Kryptand in THF: (A) ESR-Spektrum bei 295 K und (B) ENDOR-Spektrum bei 220 K.

deckt ein Verhältnis 1:8 auf, das vor allem durch die sterische Überfüllung bei Tetrasubstitution bedingt ist, welche zu Verdrillung der SR-Gruppen und damit zu verminderter π -Spindelokalisation führt. Ein vergleichbarer Effekt wird bei Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzosemichinon beobachtet [2, 25].

Reduktion von 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzoquinon in THF-Lösung mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz sowie einem Überschuß von $\text{Li}^{\oplus}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{-\ominus}$ an einem Kaliummetall-Spiegel ergibt das Li^{\oplus} -Kontakt-Ionenpaar:



Sein wiederum um den gleichen *g*-Faktor von 2,0055 zentriertes ESR-Signal (Abb. 3.: A) läßt nunmehr – aufgenommen mit kleiner Modulationsamplitude in hoher Verdünnung – eine Hyperfeinwechselwirkung erkennen, welche trotz der verdek-

kenden anisotropen Linienverbreiterung dem 1:1:1-Quartett einer ^7Li -Kopplung (nat. Häufigkeit 92,58%, $I = 3/2$) zugeordnet werden kann (Abb. 3.: A).

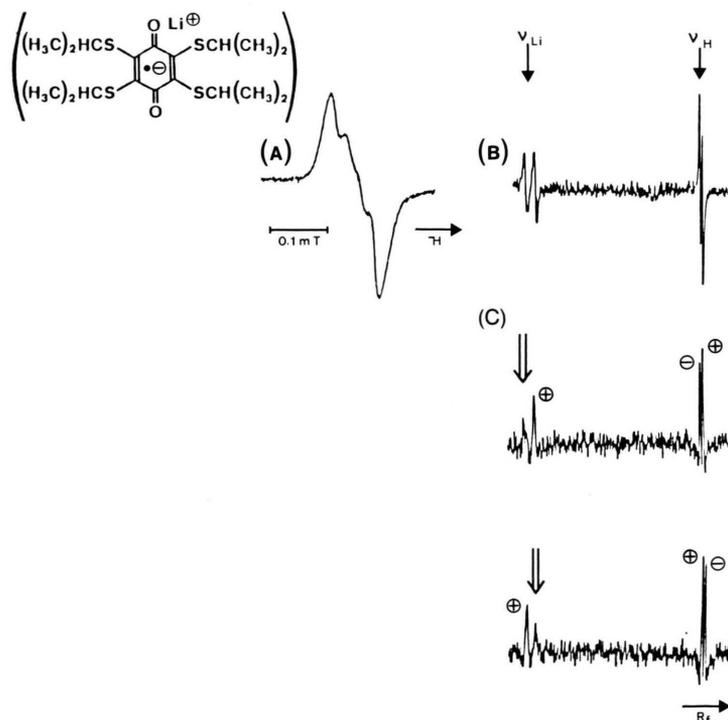
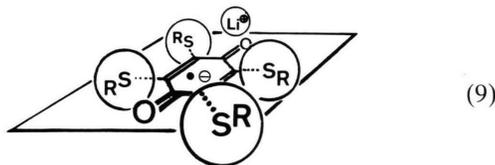


Abb. 3. Kontakt-Ionenpaar $\text{Li}^{\oplus}\text{M}^{-\ominus}$ des Radikalanions von 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzoquinon, erzeugt durch Reduktion mit $\text{K}/[2.2.2]$ in THF unter Zusatz von $\text{Li}^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{-\ominus}$: (A) ESR-Spektrum bei 295 K aufgenommen mit einer Modulationsamplitude von 0,01 mT in hoher Verdünnung; (B) ENDOR-Spektrum bei 220 K und mit einer Modulation von 50 kHz; (C) General-Triple-Experiment (Pumpfrequenz \downarrow).

Das höhere Auflösungsvermögen der ENDOR-Spektroskopie erlaubt auch hier die ${}^7\text{Li}$ -Kopplungskonstante – in Übereinstimmung mit dem ESR-spektroskopisch abgeschätzten Wert (Abb. 3.: A) – von $a_{\text{Li}} = 0,0188$ mT zu messen. Die Kopplungskonstante der $\text{H}(\beta)$ -Isopropylprotonen beträgt nur 0,0052 mT. Die relativen Vorzeichen beider Kopplungskonstanten lassen sich durch heteronukleare General-Triple-Experimente festlegen, bei denen jeweils getrennt in die nieder- und hochfrequenten Absorptionslinien der Lithium-Kopplung bei 5,420 und 5,949 MHz eine zusätzliche Pumpfrequenz eingestrahlt wird (Abb. 3.: C). Hierbei sinken die Intensitäten aller anderen nieder- und hochfrequenten Signale, deren Kopplungskonstanten (und Kern-g-Faktoren) das gleiche Vorzeichen aufweisen. Im Li^\ominus -Kontakt-Ionenpaar des 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzosemichinon-Radikalanions besitzen – wie ersichtlich (Abb. 3.: C) – a_{Li} wie a_{H} das gleiche Vorzeichen. Wird für die $\text{H}(\beta)$ -Isopropylkopplung wie literaturüblich [26] ein positives Vorzeichen angenommen, so muß auch die Lithium-Kopplung positiv sein. Nach dem bereits zur Diskussion des Li^\ominus -Ionenpaares von 1-Sila-2,5-diazocyclopentan-3,4-dithion-Radikalanion verwendeten Kopplungsvorzeichen-Modell [4b] sollte sich daher das Li^\ominus -Gegenkation außerhalb der Radikalanion-Molekülebene befinden:



Schlußbetrachtung

ESR- und insbesondere ENDOR-Daten (Tab. I) belegen, daß bei der $\text{K}/[2.2.2]$ -Kryptand-Reduktion

in THF-Lösung mit einem Überschuß von $\text{Li}^\ominus[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$ sowohl aus peralkyliertem 1-Sila-2,5-diazocyclopentan-3,4-dithion wie aus 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzochinon Li^\ominus -Kontakt-Ionenpaare entstehen.

Die g-Faktoren bleiben bei Kontakt-Ionenpaarbildung innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert (Tab. I); ihr relativ hoher Betrag (freies Elektron 2,0023 [21]) belegt erhebliche Spinpopulation an den „ESR-inaktiven“ Schwefelzentren (natürliche Häufigkeit des „ESR-aktiven“ ${}^{33}\text{S}$ -Isotopes 0,74%, $I = 3/2$). Dementsprechend sind die Spindichten an anderen Molekülzentren oft so gering, daß die Kopplungskonstanten wie in den hier untersuchten Radikalen nur mit Hilfe der höher auflösenden ENDOR-Spektroskopie bestimmt (Abb. 1: C, 2: B und 3: B) und Kontakt-Ionenpaare zweifelsfrei nachgewiesen werden können. Die hiermit meßbare Li^\ominus -Kopplung ist im Semichinon-Radikalanion-Ionenpaar geringfügig größer (Tab. I); vergleichbare Beträge a_{Li} werden auch für die alkyl-, trimethylsilyl-, methoxy- oder dialkylamino substituierten Kontakt-Ionenpaare gemessen [2, 8]. Relativ zur geringeren Spinübertragung $\text{>C}=\text{S}^\ominus \cdots \text{Li}^\ominus$ im Dithio-chelat ist in den Semichinon-Kontaktstellen $\text{>C}=\text{O}^\ominus \cdots \text{Li}^\ominus$ infolge der höheren effektiven positiven Kernladung des Chinon-Sauerstoffes zwar mehr negative Elektronenladung, jedoch gleichzeitig eine geringere Spindichte vorhanden [1, 4b].

Insgesamt zeigt sich, daß die Reduktion schwefelhaltiger Verbindungen mit Alkalimetallen oder in Gegenwart von Alkali-Gegenkationen nicht zwangsläufig zur thermodynamisch günstigen Abspaltung von Alkalisulfiden führen muß. Trotz der Thiocarbonyl-Gruppen im 1-Sila-2,5-diazocyclopentan-3,4-dithion oder der Thioether-Bindungen im 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzochinon gelingt es, –

M^\ominus	Me^\oplus	g	a_{Li^\oplus}	a_{H}	a_{N}	(mT)
	$\text{K}^\oplus[2.2.2.]$	2,0079	–	^a	0,167 ^b	
	Li^\oplus	2,0079	0,011	0,0122	0,1638 ^c	
	$\text{K}^\oplus[2.2.2.]$	2,0055	–	+0,0052		
	Li^\oplus	2,0055	+0,0188	+0,0052		

Tab. I. ESR/ENDOR-Daten der Radikalanionen von 1,1-Dimethyl-2,5-bis(*tert*-butyl)-1-sila-2,5-diazocyclopentan-3,4-dithion und 2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-1,4-benzochinon sowie ihrer Li^\ominus -Kontakt-Ionenpaare ($\text{R} = \text{CH}_3$).

^a Nicht aufgelöst; ^b 295 K; ^c 222 K.

nach der durchgeführten Literatursuche mit Vorbehalt [26] erstmals – Li[⊕]-Kontakt-Ionenpaare Schwefel enthaltender Radikalanionen zu erzeugen und ESR/ENDOR-spektroskopisch zu charakterisieren.

Experimenteller Teil

Darstellung der Ausgangsverbindungen

1,1-Dimethyl-2,5-bis(tert-butyl)-1-sila-2,5-diazacyclopentan-3,4-dithion wird nach [27] hergestellt:

Zu einer Aufschlammung von 6 g (50 mmol) Dithioamid in 15 ml abs. Ethanol werden langsam 10,9 g (150 mmol) *tert*-Butylamin gegeben. Es wird so lange auf 40 °C erwärmt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Nach 5 h Rühren bei R.T. wird auf –20 °C gekühlt. Es werden 9,9 g (85%) orangefarbene Kristalle von *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)dithioamid erhalten (Schmp. 142 °C; Lit. [27] 141 °C). 3,70 g (16 mmol) davon werden in 30 ml THF mit 19,6 ml einer 1,9 M *n*-Butyllithium-Lösung (32 mmol) in Hexan tropfenweise versetzt und noch weitere 2 h gerührt. Zur weißgelben Suspension des Dilithiumsalzes werden 2 ml (16 mmol) Dimethyldichlorsilan in 10 ml THF tropfenweise hinzugefügt. Die Suspension löst sich langsam auf. Nach einigen Tagen bei –20 °C kristallisiert ein Teil des Produkts. Zur Verbesserung der Ausbeute wird das Filtrat zur Trockne eingedunstet, in 30 ml Toluol aufgenommen und nach Filtration erneut gekühlt. Das Dithion (1,9 g, 42%) kristallisiert in grünlich-durchscheinenden Plättchen. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,67 (s, 18H); 0,76 (s, 6H) ppm. – IR (Nujol): 1405 (m), 1375 (m), 1325 (s), 1282 (m), 1226 (w), 1205 (s), 1136 (s), 1106 (s), 1042 (w), 970 (m), 918 (m), 860 (s), 836 (w), 808 (s), 716 (w), 673 (m) cm⁻¹. – UV/VIS (THF): 465 (1), 355 (10), 320 (30) nm (rel. Extinktion).

C₁₂H₂₄N₂S₂Si (288,6)

Ber. C 49,95 H 8,38 N 9,71 Si 9,73,

Gef. C 49,73 H 8,71 N 9,38 Si 9,98.

Das Massenspektrum zeigt nur ein sehr schwaches M⁺-Signal, dagegen ist M-58 (M–Si(CH₃)₂) Basispeak. Die extrem leichte Abspaltbarkeit der SiMe₂-Gruppe verhindert auch die Aufnahme eines Gasphasen-PE-Spektrums.

2,3,5,6-Tetrakis(isopropylthio)-1,4-benzochinon läßt sich nach [28] wie folgt gewinnen: 1,2 g (4,9 mmol) Chloranil werden in 35 ml Benzol auf 5 °C gekühlt und eine Lösung von 2,2 g (22,4 mmol)

Natriumisopropylthiolat in 13 ml Ethanol zugeotropft. Nach 2-stündigem Rühren wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 35% schwarzer Kristalle mit Schmp. 102 °C (Lit. [28] 100 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,29 (d, J = 6,5 Hz, 24H, –CH₃), 4,03 (Septett, J = 6,5 Hz, 4H, –CH–).

Lithiumtetraphenylborat fällt nach [29] aus gesättigten THF-Lösungen von LiCl und Natriumtetraphenylborat aus und kann durch Umkristallisation aus 1,2-Dichlorethan gereinigt werden.

Erzeugung der Radikalanionen muß unter striktem Sauerstoffausschluß in einer Küvette erfolgen, die an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen ist: Zur Reduktion mit Kalium und [2.2.2.]-Kryptand werden etwa 2 bis 5 mg Substanz, etwa 10 mg Kalium und etwa 20 mg Alkalitetraphenylborat in die verschiedenen seitlichen Ansätze der Küvette eingebracht und diese jeweils an den Enden abgeschmolzen. Nach Evakuieren wird das Kalium mehrfach destilliert und jeweils erneut abgeschmolzen. Nach Abkühlen der Küvette werden etwa 1 ml Lösungsmittel THF einkondensiert und die Küvette von der Hochvakuum-Apparatur abgeschmolzen. Durch Tippen der Küvette herbeigeführter Kontakt der Probelösung mit dem Kaliumspiegel erzeugt die Radikalanionen und nach anschließender Vereinigung mit dem Tetraphenylborat die entsprechenden Ionenpaare.

ESR-Spektren werden mit einem Spektrometer VARIAN E-9 bei etwa 9,1 GHz und mit einer Feldstärke von etwa 334 mT bei 100 KHz Feldmodulation aufgenommen. Die Meßtemperatur wird mit einer Temperiereinheit BRUKER ER 4111 VT eingestellt. Zur Eichung der Spektren dient eine Doppelcavity mit dem Perylen-Radikalanion (g = 2,002656) als Referenz.

ENDOR-Spektren sind mit einem Spektrometer BRUKER ER 220 D registriert worden. Die für die NMR-Übergänge benötigten Radiofrequenzen von 0,01–30 MHz erzeugt ein RF-Signalgenerator, und ein Field/Frequency-Lock sorgt mit Hilfe einer Standardprobe von Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal dafür, daß Frequenz- und Feldschwankungen relativ zum g-Faktor der Probe durch Feldkorrektur konstant gehalten werden. Der angeschlossene Rechner ASPECT 3000 ermöglicht die digitale Akkumulierung von Spektren.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert.

- [1] 6. Mitt.: H. Bock und B. Hierholzer, *Angew. Chem.* **100**, 1127 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, Heft 8 (1988).
- [2] Teil der Diss. P. Hänel, Universität Frankfurt (1987).
- [3] Eine Übersicht mit mehr als 70 Lit. zit. findet sich in der Diplomarbeit P. Schmalz, Universität Frankfurt am Main (1985).
- [4] Zusammenfassungen von ENDOR-Untersuchungen geben (a) H. Kurreck, B. Kirste und W. Lubitz, *Angew. Chem.* **96**, 171 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 173 (1984) sowie Lit. zit., und (b) insbesondere über Ionenpaare W. Lubitz, M. Plato, K. Möbius und R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83**, 3402 (1979) sowie Lit. zit.
- [5] G. A. Russell, W. C. Law und M. Zaleta, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4175 (1985) und Lit. zit.
- [6] Vgl. auch die Zusammenfassung W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **76**, 187 (1987) und Lit. zit.
- [7] In ²) ist ein Überblick mit mehr als 100 Lit. zit. enthalten. Vgl. auch J. A. Pedersen „Handbook of EPR Spectra from Quinols“, CRC Press, Boca Raton, Florida 1985.
- [8] Eigene Untersuchungen: H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 57 (1984); H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984); H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf, in (H. Sakurai), (Herausg.): *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, E. Horwood Lim., Chichester 1985, S. 45–73 sowie [1].
- [9] H. Bock, R. Dammel und D. Jaculi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844 (1986).
- [10] M. Raban und C. Shmyr, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2112 (1986).
- [11] H. Bock, P. Hänel und R. Neidlein, *Phosphorus Sulfur*, im Druck (1988).
- [12] Vgl. hierzu z. B. W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **264**, 317 (1984) und Lit. zit.
- [13] W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblauch und H. Bock, *Chem. Ber.* **115**, 1265 (1982).
- [14] Literaturübersicht: H. Bock, P. Rittmeyer und U. Stein, *Chem. Ber.* **119**, 3770 (1986); vgl. auch H. Bock, P. Rittmeyer, A. Krebs, K. Schütz, J. Voss und B. Köpke, *Phosphorus Sulfur* **19**, 131 (1984) oder die Diss. P. Rittmeyer, Universität Frankfurt am Main (1986).
- [15] M. Rodler und A. Bauder, *Chem. Phys. Lett.* **114**, 575 (1985). Zur Darstellung durch Gasphasen-Thermolyse von Vinylidendithiocarbonat vgl. R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke und J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4519 (1983).
- [16] J. L. Hencher, Q. Shen und D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 899 (1976).
- [17] H. W. Roesky, H. Hofmann, W. Clegg, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **21**, 3798 (1982).
- [18] D. Rinne und U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **443**, 185 (1978).
- [19] H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier und H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **116**, 273 (1983).
- [20] Vgl. z. B. H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise und J. Meinwald, *Chem. Ber.* **114**, 2622 (1981) und Lit. zit.
- [21] Vgl. F. Gerson „Hochauflösende ESR-Spektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim (1967).
- [22] E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4240.
- [23] J. L. Huntington und G. D. Davies, *J. Magn. Reson.* **3**, 456 (1970) und *J. Electrochem. Soc.* **118**, 57 (1971).
- [24] Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie“, Bd. Chinone I, S. 643f., Thieme Verlag, Stuttgart (1987).
- [25] H. Bock, P. Hänel, W. Kaim und U. Lechner-Knoblauch, *Tetrahedron Lett.* **26**, 5115 (1985).
- [26] C. L. Kwan, M. Carmack und J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* **80**, 1786 (1976) erhalten von 1.2.5-Thiadiazol-Derivaten mit *peri*-Stickstoffen Radikalanionen, deren ESR-Spektren Metall-Kopplungen zeigen. Die Koordinationstelle wird nicht spezifiziert.
- [27] J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1220.
- [28] J. J. Tjepkema, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas* **71**, 853 (1952).
- [29] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid und M. Swarc, *J. Phys. Chem.* **69**, 608 (1965).