

Koordinationschemie reduzierter N-Heterozyklen.

Komplexe des Pyrazin-Radikalanions mit Phenylmetallkationen ^+MPh von Beryllium, Magnesium und Zink

Coordination Chemistry of Reduced N-Heterocycles.

Complexes of Pyrazine Anion Radical with Phenyl Metal Cations ^+MPh of Beryllium, Magnesium and Zinc

Wolfgang Kaim*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

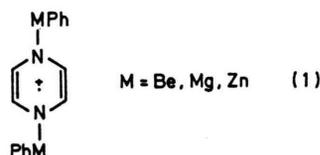
Z. Naturforsch. **36b**, 1110–1116 (1981); eingegangen am 4. Mai 1981

Pyrazine, Electron Transfer, Group II Aryls, Radical Complexes, ESR Spectra

The diphenyls MPh_2 ($M = Be, Mg, Zn, Cd, Hg$) have been reacted with pyrazine (Pz) in tetrahydrofuran. Only the magnesium derivative undergoes electron transfer to yield the 1:1 radical complex $[Pz(MgPh)]^\cdot$. However, in the presence of sodium or potassium persistent 1:2 complexes $[Pz(MPh)_2]^\cdot$ are formed with $M = Be, Mg, Zn$. Use of the higher homologues $CdPh_2$ and $HgPh_2$ leads to reduction to the metals. The 1:2 complexes have been characterized by ESR spectroscopy; metal coupling constants of 9Be , ^{25}Mg and ^{67}Zn could be determined in natural isotopic abundance.

Die Verwendung paramagnetischer Stickstoff-Liganden in der Komplexchemie ist bislang vorwiegend auf chelatbildende Systeme beschränkt geblieben. Als Beispiele seien die Radikalanionen zweizähniger Komplexbildner wie etwa des 2,2'-Bipyridins [1–3], der Diazabutadiene [2, 4, 5] oder der *o*-Semichinonimine [6] genannt, hierzu zählen aber ebenso die π -Kationen und -Anionen vierzähliger Makrozyklen [7], insbesondere der biochemisch relevanten Porphyrin-Derivate [8]. Ein einfach gebauter, nicht chelatbildender Radikalligand liegt dagegen in dem Pyrazin-Radikalanion Pz^\cdot vor: Während die Alkalimetall-Ionenpaare $[Pz^\cdot, M^+]$ und -Tripelionen $[M^+, Pz^\cdot, M^+]$ seit längerem bekannt sind [9–11], ist erst kürzlich über silicium- [12] und aluminiumorganische [12–14] Radikalkomplexe des reduzierten Pyrazins sowie über dessen Koordinationsverbindungen mit Metallcarbonylfragmenten [15] und metallorganische Kationen der 3. Hauptgruppe berichtet worden [16].

Im folgenden wird diese Serie vervollständigt durch Untersuchungen an Radikalkomplexen mit Elementen aus der zweiten Gruppe des Periodensystems; es handelt sich um die Darstellung von Phenylmetallkomplexen des reduzierten Pyrazins (1) und ihre ESR-spektroskopische Charakterisierung.



Ergebnisse

Beryllium: Diphenylberyllium und Pyrazin bilden in Tetrahydrofuran (THF) eine gelbe Komplexlösung, die mit Kalium oder Natrium zu einem grünen Radikal reagiert. Die verdünnte Radikalösung zeigt ein hochaufgelöstes ESR-Spektrum, dessen Hyperfeinstruktur die Wechselwirkung des reduzierten Pyrazins mit zwei Berylliumatomen (9Be : 100%, $I = 3/2$) erkennen läßt (Abb. 1).

Magnesium: Diphenylmagnesium oder Phenylmagnesiumbromid reduzieren Pyrazin in THF ohne Mitwirkung von Alkalimetall [17], die gelben Lösungen offenbaren allerdings ein unerwartetes ESR-Signal: Neben der oft beobachteten anisotropen Linienverbreiterung der äußeren ^{14}N -Hyperfeinkomponenten [18, 19] läßt sich auch eine magnetische Nicht-Äquivalenz der vier Pyrazin-Wasserstoffatome feststellen (Abb. 2, A). Eine Metallisotopenkopplung a_{25Mg} (^{25}Mg : 10%, $I = 5/2$) wird in diesem ESR-Spektrum nicht registriert. Bringt man die bereits paramagnetische Lösung jedoch noch mit Natrium oder Kalium in Kontakt, oder läßt man $MgPh_2$ bzw. $BrMgPh$ mit dem Pyrazin-Radikal-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kaim.
0340-5087/81/0900-1110/\$ 01.00/0

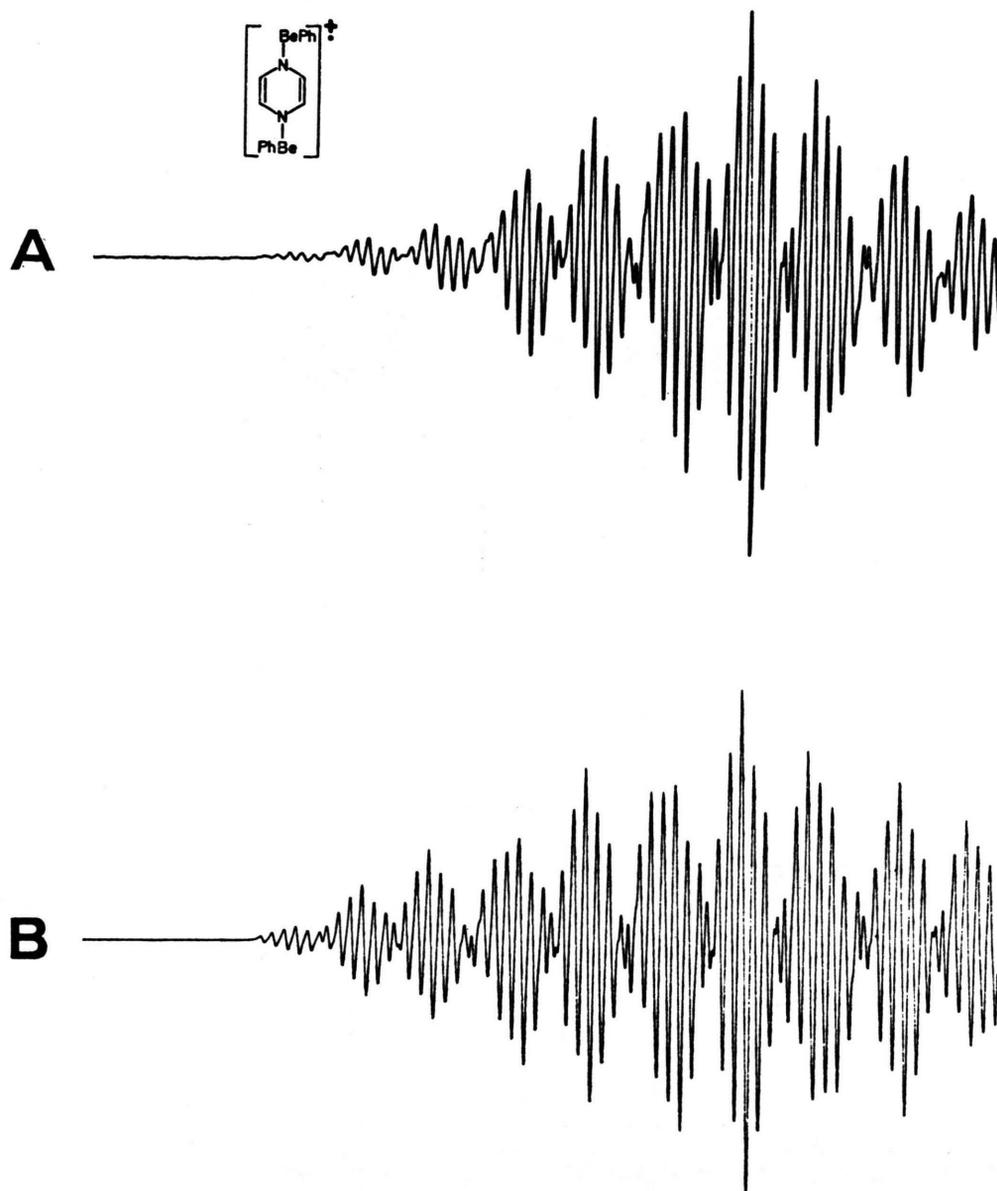


Abb. 1. (A) Ausschnitt aus dem Raumtemperatur-ESR-Spektrum des Radikalkomplexes, der sich in der Reaktion von Diphenylberyllium und Pyrazin mit Natrium in THF bildet. (B) Computer-Simulation mit den Daten aus Tab. I und einer Linienbreite von 0,018 mT, 175 theoretische Linien. Die äußeren Linien sind durch ^{14}N -Anisotropie stark verbreitert und in ihrer Höhe reduziert.

anion reagieren, so erhält man einen symmetrischen 1:2-Radikalkomplex (1). Dies läßt sich anhand der Isotopenkopplung für zwei ^{25}Mg -Atome in natürlicher Häufigkeit nachweisen, die relative Intensität einer Satellitenlinie im Vergleich zum Hauptsignal beträgt für zwei ^{25}Mg -Kerne $I_{\text{rel}} = 10\% \cdot 2 \cdot 1/6 = 3,3\%$ [17, 20] (Abb. 2, B).

Zink: Das Reduktionsvermögen von Diphenylzink reicht nicht aus, um ein Elektron auf Pyrazin zu übertragen; zur Radikalerzeugung muß hier – ähnlich wie beim Berylliumderivat – ein Alkalimetall als reduzierendes Hilfsreagenz verwendet werden. Mit Pyrazin, Diphenylzink und Kalium bildet sich in THF ein sehr beständiges Radikal;

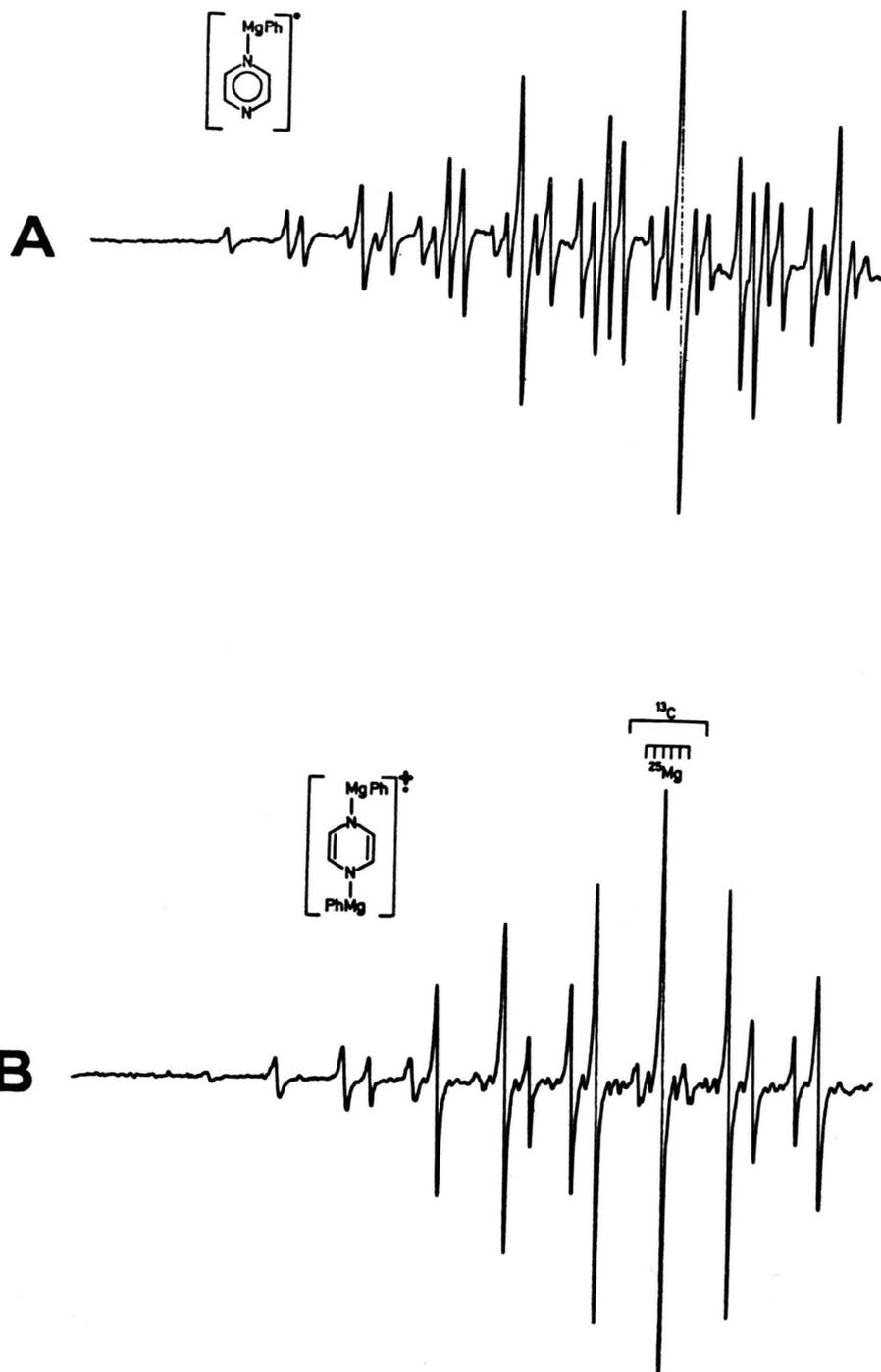


Abb. 2. (A) Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum, das bei der Reaktion von Diphenylmagnesium mit Pyrazin in THF beobachtet wird; (B) Spektrum nach der Reaktion mit Kalium (Linienbreite laut Computer-Simulation 0,011 mT).

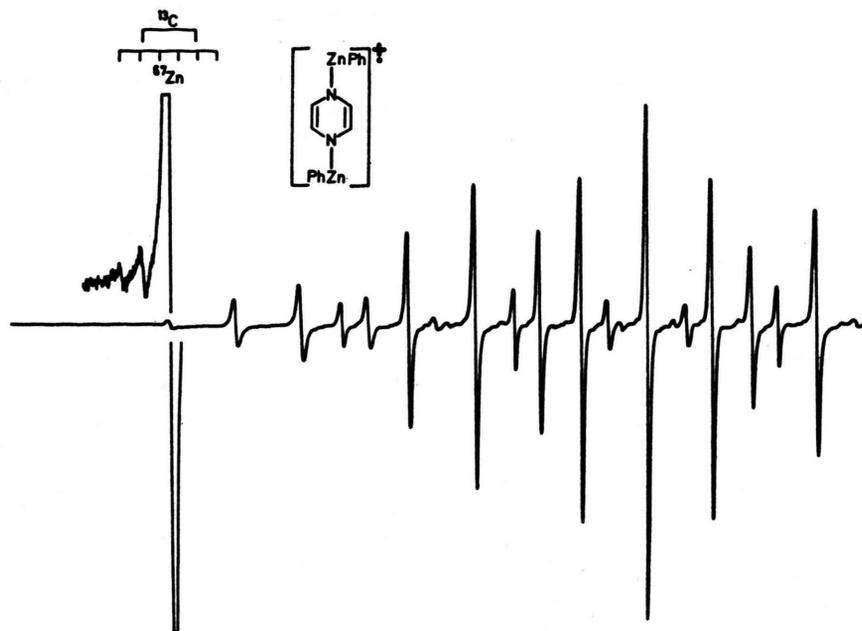


Abb. 3. Ausschnitt (Tiefeld-Bereich) aus dem ESR-Spektrum des Radikalkomplexes, der in der Umsetzung von Diphenylzink und Pyrazin mit Natrium in THF erhalten wird. Die 100-fach verstärkte Randlinie läßt Satellitenkopplungen durch ^{13}C ($I = 1/2$) und ^{67}Zn ($I = 5/2$) erkennen.

welches bei starker Verdünnung die zu erwartende Pyrazin-Hyperfeinstruktur mit $5 \cdot 5 = 25$ Linien zeigt (Abb. 3). Verstärkung im ungestörten Randbereich offenbart jedoch darüber hinaus eine ^{13}C -Kopplungskonstante sowie die Wechselwirkung mit zwei Zink-Atomen durch die ^{67}Zn -Satelliten (^{67}Zn : 4,1%, $I = 5/2$). Die Intensitäten der Satelliten relativ zur Hauptlinie lassen sich für ^{13}C zu $1,1\% \cdot 4 \cdot 1/2 = 2,2\%$ und für ^{67}Zn zu $4,1\% \cdot 2 \cdot 1/6 = 1,36\%$ abschätzen [20], dem entspricht das beobachtete Intensitätsverhältnis (Abb. 3). Die anisotrope

Linienverbreiterung ist hier übrigens geringer als beim Magnesium- oder beim Beryllium-Derivat.

Cadmium, Quecksilber: In Gegenwart von Diphenylcadmium oder Diphenylquecksilber scheidet sich bei der Reaktion von Pyrazin mit Kalium in THF elementares Schwermetall ab, bei Raumtemperatur beständige Radikale werden nicht beobachtet.

In Tab. I sind die ESR-Parameter der erzeugten Radikalkomplexe zusammengefaßt, zum Vergleich

Tab. I. ESR-Daten paramagnetischer Pyrazin-Derivate bei Raumtemperatur in THF; Kopplungskonstanten a_x in mT, Werte für A_{iso} aus [21].

Radikal	a_{H}	a_{C}	a_{N}	$a_{\text{M}}(\text{M})$	$a_{\text{M}}/A_{\text{iso}}$	g
Pz^-	0,264	0,288 ^b	0,718	/	/	2,0035
$[\text{Pz}(\text{BePh})_2]^+$	0,283	c	0,671	0,050 (^9Be)	0,0039	2,0035
$[\text{Pz}(\text{MgPh})]^+$ [17]	0,260 0,310 ^d	c	0,680	c	/	2,0035
$[\text{Pz}(\text{MgPh})_2]^+$ [17]	0,285	0,33	0,677	0,037 (^{25}Mg)	0,0031	2,0035
$[\text{Pz}(\text{ZnPh})_2]^+$	0,283	0,232	0,736	0,083 (^{67}Zn)	0,0018	2,0035
PzH_2^+	0,316	0,12	0,745	0,805 (^1H)	0,0159	2,0034

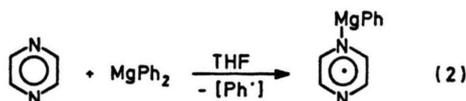
^b Lit. [22]; ^c nicht beobachtet; ^d nicht-äquivalente Protonen (s. Text).

sind auch die Kopplungskonstanten für das unkomplexierte Pyrazin-Radikalanion und das 1,4-Dihydropyrazin-Radikalkation mit aufgeführt.

Diskussion

Reaktionsverhalten

Die Diphenylderivate MPh_2 ($M = Be, Mg, Zn, Cd, Hg$) reagieren auf unterschiedliche Weise mit Pyrazin und reduziertem Pyrazin: Allein die Magnesium-Verbindung vermag Pyrazin direkt durch Elektronenübertragung zu reduzieren [17], dabei entsteht ein beständiges Radikal (Abb. 2, A). Die gleiche Reaktion – Elektronenübertragung und Radikalbildung – wird bei Verwendung des Grignard-Reagenzes $BrMgPh$ beobachtet, möglicherweise ist aber auch hier die im Schlenk-Gleichgewicht vorliegende Diorganomagnesium-Komponente für die Reduktion verantwortlich. Dieses in Abwesenheit von Alkalimetall gebildete Radikal besitzt ein ESR-Spektrum, welches eine Verringerung der D_{2h} -Symmetrie des Liganden offenbart: Zwar weisen die beiden Stickstoffkerne im Rahmen der Meßgenauigkeit identische ESR-Kopplungskonstanten auf, die vier Wasserstoffatome sind jedoch nicht mehr äquivalent sondern zeigen geringfügig unterschiedliche Hyperfeinaufspaltung. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine unsymmetrische Koordination des magnesiumorganischen Komplexparters, ähnlich wie bei Alkalimetall-„Ionenpaare“ $[Pz^{\cdot-}, M^+]$, $M = Li, Na$ [10] kann eine Lokalisation des Kations an einer Koordinationsstelle, bezogen auf die ESR-Zeitskala, stattfinden. Andere Organomagnesiumverbindungen bewirken anomale Linienbreiteneffekte bei den Radikalen infolge zeitabhängiger Platzwechselprozesse des Kations [10, 17]. Die Reaktion (2) ist somit als eine Elektronenübertragung durch eine metallorganische Verbindung mit anschließender Koordination der Metall-Komponente zu beschreiben; derartige Reaktionsmechanismen haben in jüngster Zeit zunehmend Beachtung gefunden [23].

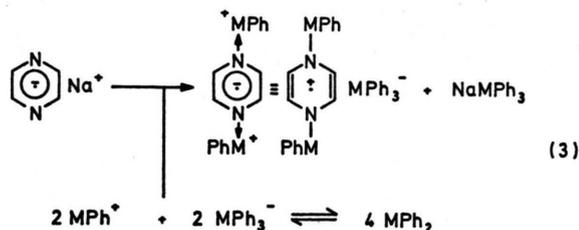


Im Gegensatz zu Organomagnesium-Derivaten bilden Diphenylberyllium und -zink zwar farbige Komplexe mit Pyrazin, zur Reduktion und Radikal-erzeugung muß hier jedoch ein Alkalimetall als

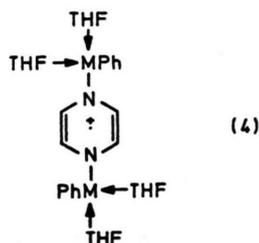
Hilfsreagenz verwendet werden. Für die höheren Homologen Cadmium und Quecksilber versagt schließlich auch dieses Verfahren wegen der leichten Abscheidung der Elemente.

Die Sonderstellung der Organomagnesium-Verbindung läßt sich durch einen Vergleich der Redoxpotentiale M^{2+}/M [24] rationalisieren, denn mit einem Normalpotential $E^{\circ} = -2,38$ V liegt Magnesium näher an seinem Periodennachbarn Natrium ($E^{\circ} = -2,71$ V) als an Beryllium ($E^{\circ} = -1,70$ V) oder Zink ($E^{\circ} = -0,76$ V), dieses negative Potential von Magnesium wirkt sich offenbar auch auf das Reduktionsvermögen organischer Derivate aus.

Der Verlauf der Reaktion des Organometalls mit Pyrazin in Gegenwart von Alkalimetall ist bereits für die Komplexe mit Elementen aus der dritten Hauptgruppe diskutiert worden [13, 14, 16]. Als Komplexparters des reduzierten Pyrazins $Pz^{\cdot-}$ fungieren die Kationen ^+MPh , die sich in koordinierenden Lösungsmitteln durch Dissoziation bilden [25] (3).



Auf Grund der Elektroneneinlagerung erhöht sich die Basizität des zweiten Stickstoff-Atoms im Pyrazin [26], so daß dann kationische 1:2-Komplexe $[Pz^{\cdot-}(^+MPh)_2] = [Pz(MPh)_2]^+$ entstehen. Diese zweifache Koordination wird offenbar durch die Bildung des Metallat-Begleitproduktes $Na[MPh_3]$ begünstigt, denn in Abwesenheit von Alkalimetall wird – wenn überhaupt – nur der 1:1-Komplex beobachtet. Die Radikalkomplexe besitzen immer noch koordinativ ungesättigte Metallzentren, in Ether-Lösungen ist daher eine Koordination mit den Ether-Molekülen anzunehmen [14]:



Diese Lösungsmittelkoordination manifestiert sich auch in einer verminderten Beweglichkeit der Radikalkomplexe, mangelnde Ausmittelung der anisotropen Beiträge von g-Faktor und Kopplungskonstanten führt dann zu symmetrischen und unsymmetrischen Linienverbreiterungen der ^{14}N -Hyperfeinkomponenten. Wie ein Vergleich der experimentellen Spektren (Abb. 1, A; 2, B; 3) zeigt, ist dieser Effekt beim Zink-Komplex am geringsten, entsprechend einer relativ schwachen Acidität des Zink-Atoms gegenüber Lewis-Basen.

ESR-Parameter

In Tab. I sind den ESR-Daten der Metallkomplexe die Parameter für das freie Radikalanion Pz^- und für das diprotonierte Radikalkation PzH_2^+ gegenübergestellt. Interessant ist zunächst der Vergleich der beiden Magnesiumkomplexe: Die gemittelten Kopplungskonstanten des unsymmetrischen 1:1-Komplexes sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit den Werten für den 1:2-Komplex, allerdings wird wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotops ^{25}Mg nur beim 1:2-Derivat eine Metallkopplung beobachtet.

Im Vergleich zwischen gleichartigen Komplexen mit verschiedenen Metallen ist zunächst die ^1H -Kopplung aufschlußreich [27], diese gibt auf Grund der McConnell-Beziehung $a_{\text{H}} = Q \cdot \rho^{\pi}$ Auskunft über die Spinverteilung im Pyrazin-System. Die drei Radikalkomplexe (1) weisen im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Proton-Kopplungen auf, der Wert von $a_{\text{H}} \sim 0,284$ mT offenbart eine Mittelstellung sowohl zwischen Pz^- und PzH_2^+ als auch zwischen den Alkalimetall-Tripelionen $[\text{Pz}(\text{M})_2]^+$ [11] und den Komplexen $[\text{Pz}(\text{AlR}_2)_2]^+$ [13, 14] oder $[\text{Pz}(\text{SiR}_3)_2]^+$ [12]; dies entspricht der Position der zweiten Gruppe im Periodensystem. Anders als in der dritten Hauptgruppe das Bor-Derivat [16] zeigt hier der Beryllium-Komplex keinen auffallenden Unterschied im Vergleich mit den höheren Gruppenhomologen, eine vergleichbare π -Rückbindung zwischen dem Beryllium- und dem Stickstoffatom findet offenbar nicht statt.

Linienarme ESR-Spektren wie das des Magnesium- oder Zink-Derivates (Abb. 2, B; 3) ermöglichen die Bestimmung von Isotopen-Kopplungskonstanten wie zum Beispiel $a_{^{13}\text{C}}$; der Vergleich dieser Parameter in Tab. I läßt jedoch keine deutliche Korrelation mit den entsprechenden ^1H -Daten erkennen.

Die ^{14}N -Aufspaltungen der Pyrazin-Radikalkomplexe werden stark durch die Art des koordinierenden Kernes beeinflußt und stehen in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Spinverteilung. Es wurde jedoch registriert, daß in den Radikalkomplexen mit Atomen aus der zweiten Periode des Periodensystems im allgemeinen kleinere Stickstoff-Kopplungskonstanten auftreten [12–14, 16]. Dieses Phänomen wird in der vorliegenden Reihe von paramagnetischen Koordinationsverbindungen auch beobachtet, gleichzeitig fällt aber auch ein relativ geringer ^{14}N -Parameter des Beryllium-Derivates auf [28].

Charakteristisch für die Radikalkomplexe von reduzierten N-Heterozyklen sind schließlich die ESR-Hyperfeinaufspaltungen durch die jeweiligen Metallisotope [10–17, 28]. Während sich für den Beryllium-Komplex keine Vergleichsparameter finden lassen [29], existieren entsprechende ESR-Daten von paramagnetischen Mg- und Zn-Komplexen; in einigen Fällen konnten dabei die Metallkopplungen durch Isotopen-Anreicherung beobachtet werden.

So haben Clopath und v. Zelewsky [4] Zink- und Magnesium-Halogen-Komplexe von reduzierten Diazabutadienen hergestellt und dabei ^{25}Mg - und ^{67}Zn -Aufspaltungen registriert; angereichertes Material wurde auch bei der Untersuchung von Radikalkationen des Zink-Tetraphenylporphyrins ($a_{^{67}\text{Zn}} = 0,122$ mT, [30]) und des Chlorophylls a^1 ($a_{^{25}\text{Mg}} < 0,1$ mT, [31]) verwendet.

In natürlicher Häufigkeit sind ^{25}Mg - und ^{67}Zn -Kopplungskonstanten jedoch kaum zu entdecken [3, 28, 32], infolge zweifacher Koordination am Pyrazin und wegen der hohen Spindichten an den Stickstoffzentren sind aber die Beobachtungsbedingungen für Satellitenkopplungen bei diesem Ligandentyp besser als bei Chelatsystemen [17]. Die Größe dieser Metall-Hyperfeinaufspaltungen a_{M} läßt sich durch einen Vergleich mit den jeweiligen isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten A^{iso} [21] relativieren (Tab. I). Dabei wird – ähnlich wie in vergleichbaren Fällen [16, 33] – eine Verringerung des Quotienten a_{M}/A^{iso} bei den höheren Gruppenhomologen, d. h. mit zunehmender Entfernung $d_{\text{N-M}}$ festgestellt. Da die Spinübertragung auf das Metall als σ - π -Spinpolarisation zu beschreiben ist, läßt sich ein derartiger Effekt gut verstehen, denn dieser Mechanismus verliert bei wachsendem Abstand

zwischen den beteiligten Zentren rasch an Wirksamkeit [34].

Bemerkenswert ist schließlich die hohe Beständigkeit der Radikalkomplexe. In abgeschlossenen Systemen nimmt die Radikalkonzentration in Lösung über Monate hinweg nicht ab. Diese Beständigkeit ist typisch für die Radikalzwischenstufen von Weitzschen Redoxsystemen [35], im vorliegenden Falle kommt jedoch noch ein weiterer Faktor hinzu: Die arylierende Funktion der Phenylmetallverbindungen würde bei vollständiger Reduktion und Phenylübertragung zum 1,4-Diphenyl-1,4-dihydropyrazin führen; derartige Verbindungen sind jedoch

als „antiaromatische“ 8π -Elektronen-Systeme energetisch ungünstig [36], daher wird die paramagnetische „semi“-Zwischenstufe stabilisiert.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Arbeitstechniken sind in [14, 37] beschrieben worden.

Die Diphenylmetall-Verbindungen (M = Be, Mg, Cd) wurden nach literaturbekannten Verfahren [38, 39] hergestellt.

Die Untersuchungen wurden durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. H. Bock danke ich für Unterstützung mit Institutsmitteln.

- [1] W. R. McWhinnie und J. D. Miller, *Adv. Inorg. Radiochem.* **12**, 135 (1969).
- [2] H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.* **108**, 163 (1975).
- [3] J. Boersma, A. Mackor und J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **99**, 337 (1975).
- [4] P. Clopath und A. v. Zelewsky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 47 und *Helv. Chim. Acta* **55**, 52 (1972).
- [5] K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, *J. Organomet. Chem.* **64**, 361 (1974).
- [6] H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* **118**, 259 (1976).
- [7] F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 133ff., Wiley-Interscience, New York 1980.
- [8] J. Faijer und M. S. Davis, in *The Porphyrins*, D. Dolphin (Herausg.), Bd. IV, S. 197, Academic Press, New York 1979.
- [9] C. A. McDowell, K. F. G. Paulus und J. E. Rowlands, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 60; A. Carrington und J. dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.* **5**, 21 (1962); J. dos Santos-Veiga und A. F. Neiva-Correia, *Mol. Phys.* **9**, 395 (1965).
- [10] N. M. Atherton und A. E. Goggins, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1399 (1965); *ibid.* **62**, 1702, 1707 (1966).
- [11] S. A. Al-Baldawi und T. E. Gough, *Can. J. Chem.* **48**, 2798 (1970); *ibid.* **49**, 2059 (1971).
- [12] W. Kaim, *Angew. Chem.* **92**, 940 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 911 (1980).
- [13] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **201**, C 5 (1980).
- [14] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (1981).
- [15] W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **53**, L 151 (1981).
- [16] W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **36b**, 677 (1981).
- [17] W. Kaim, *Angew. Chem.* **93**, im Druck (1981).
- [18] Vgl. z. B. R. Chang und C. S. Johnson (Jr.), *J. Chem. Phys.* **46**, 2314 (1967) oder M. K. Ahn und C. S. Johnson (Jr.), *J. Chem. Phys.* **50**, 632 (1969).
- [19] Vgl. auch K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, S. 81ff. und 213, Springer-Verlag, Heidelberg 1970.
- [20] F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, S. 166, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- [21] B. A. Goodman und J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Radiochem.* **13**, 136 (1970).
- [22] E. W. Stone und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1962); vgl. auch W. Lubitz und T. Nyronen, *J. Magn. Reson.* **41**, 17 (1980).
- [23] Vgl. J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978 oder E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* **52**, 545 (1980); vgl. auch E. C. Ashby, A. B. Goel und R. N. DePriest, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7780 (1980).
- [24] Daten aus „*Handbook of Chemistry and Physics*“, 51. Auflage, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1970.
- [25] W. Strohmeier, *Z. Elektrochem.* **60**, 396 (1956).
- [26] J. H. Fuhrhop, M. Baccouche und M. Bünzel, *Angew. Chem.* **92**, 320 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 318 (1980).
- [27] Wasserstoffkopplungen durch den metallorganischen Phenyl-Substituenten werden nicht beobachtet.
- [28] Vgl. Untersuchungen an 2,2'-Bipyridin-Radikal-komplexen: W. Kaim, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [29] Einen nicht näher charakterisierten berylliumorganischen Radikalkomplex beschrieben W. Strohmeier und G. Popp, *Z. Naturforsch.* **22b**, 891 (1967).
- [30] J. Faijer, D. C. Borg, A. Forman, R. H. Felton, L. Vegh und D. Dolphin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **206**, 349 (1973).
- [31] M. E. Druyan, J. R. Norris und J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1682 (1973).
- [32] Vgl. auch H. B. Stegmann, M. Schnabel und H. Scheffler, *Angew. Chem.* **91**, 1007 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 943 (1979).
- [33] B. J. Herold, A. F. Neiva Correia und J. dos Santos Veiga, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2661 (1965).
- [34] C. Gooijer, N. H. Velthorst und C. MacLean, *Mol. Phys.* **24**, 1361 (1972).
- [35] K. Deuchert und S. Hünig, *Angew. Chem.* **90**, 927 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 875 (1978); S. Hünig und H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92**, 1 (1980).
- [36] W. Kaim, *Angew. Chem.* **93**, 620 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 599 (1981).
- [37] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (1981).
- [38] G. Wittig und D. Wittenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 15 (1957).
- [39] W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **88**, 1218 (1955).