

Koordinationsverbindungen des reduzierten Pyrazins mit Alkylderivaten von Bor, Aluminium, Gallium und Indium

Coordination Complexes of Reduced Pyrazine and Alkyl Derivatives of Boron, Aluminum, Gallium, and Indium

Wolfgang Kaim*

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

Z. Naturforsch. **36b**, 677–682 (1981); eingegangen am 6. März 1981

Pyrazine, Alkali Metal Reduction, Group III Alkyls, Radical Complexes, ESR Spectra

The alkyls MR_3 ($M = B, Al, Ga, In$) react with pyrazine (Pz) and sodium in THF to yield persistent radical complexes $Pz(MR_2)_2^+MR_4^-$ (**1**). Use of TlR_3 leads to rapid deposition of thallium metal. The formation of these ionic complexes **1** is the result of MR_3 dissociation into $^+MR_2$ and $^-MR_4$ ions. All radicals have been identified and characterized by ESR; the data reveal the influence of $N \rightarrow B$ back bonding in the boron derivative.

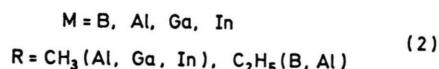
Paramagnetische Komplexe eignen sich gut zum Studium von Koordinationsphänomenen, denn durch die Methode der Elektronenspinresonanz (ESR) lassen sich Informationen über die Bindungseigenschaften und das dynamische Verhalten dieser Systeme gewinnen. Besonders eingehend sind in dieser Hinsicht die „Ionenpaar“-Komplexe von organischen Radikalanionen und Alkalimetallkationen untersucht worden [1], als repräsentative Kombination bieten sich jedoch auch Koordinationspartner mit Atomen aus der *dritten* und *fünften* Hauptgruppe des Periodensystems an. Vorteilhaft ist dabei, daß diese Elemente zu jeweils 100% natürlicher Häufigkeit aus Isotopen mit einem Kernspin $I \neq 0$ bestehen; für die 3. Hauptgruppe sind die relevanten Daten in (1) zusammengefaßt [2].

	^{10}B	^{11}B	^{27}Al	^{69}Ga	^{71}Ga	$^{113,115}In$	$^{203,205}Tl$
I	3	3/2	5/2	3/2	3/2	9/2	1/2
r (%)	19	81	100	60	40	100	100
A_{iso} (mT)	24,2	72,3	98,3	266,7	338,9	341,7	15000

(1)

Stegmann *et al.* haben umfassende Untersuchungen an thalliumorganischen Ionenpaarkomplexen mit Radikalliganden des *o*-Semichinonimin-Typs durchgeführt [3], von den übrigen Elementen der 3. Hauptgruppe sind jedoch kaum eindeutig definierte Radikalkomplexe mit Stickstoffliganden nachge-

wiesen [4–7]. Vor kurzem konnte jedoch gezeigt werden, daß geeignete N-Heterozyklen mit Alkalimetallen und Aluminiumalkylen zu sehr beständigen Radikalkomplexen reagieren [8]; im folgenden wird am Beispiel des symmetrischen (D_{2h}) Liganden Pyrazin (Pz) über Reduktion und Koordination mit Alkylderivaten von Elementen aus der 3. Hauptgruppe berichtet. Die dabei entstehenden paramagnetischen Ionenkomplexe **1** lassen sich durch hochauflösende ESR-Spektroskopie identifizieren und charakterisieren.



1

Ergebnisse

Bor: Die Reaktion von Triethylboran mit Pyrazin und Natrium in Tetrahydrofuran (THF) ergibt eine paramagnetische Lösung, deren hochaufgelöstes ESR-Spektrum in Abb. 1 (A) gezeigt ist.

Wie bei allen Radikalkomplexen **1** wird auch für das Bor-Derivat eine Koordination des Pyrazins mit *zwei* Metallatomen M festgestellt; auf Grund der Spektrenanalyse durch graphische Computer-Simulation (Abb. 1: B) muß eine nahezu vollständige Entartung der beiden Kopplungskonstanten a_H und a_{11B} angenommen werden. Ein identisches ESR-Spektrum erhält man auch bei der Umsetzung von Chlordiethylboran an Stelle von Triethylboran, in benzolischer Lösung wird dagegen ein anderes

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kaim.
 0340-5087/81/0600-0677/\$ 01.00/0

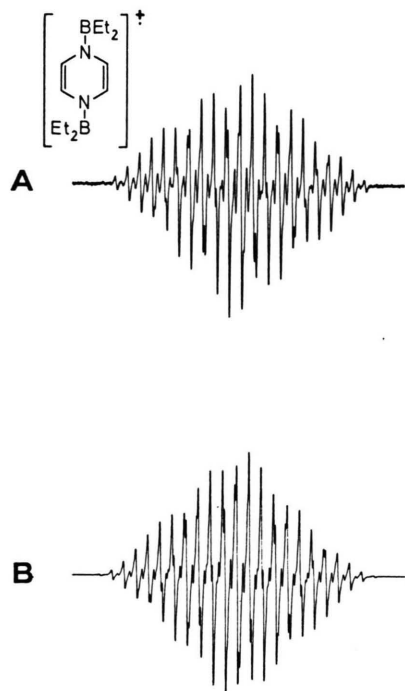


Abb. 1. (A) ESR-Spektrum des Radikalkomplexes $\text{Pz}(\text{BEt}_2)_2 \cdot^+ \text{BR}_4^-$ bei Raumtemperatur in THF, (B) Computer-Simulation mit den Kopplungskonstanten aus Tab. I und einer Linienbreite von 0,037 mT, 875 theoretische Linien.

Radikal – offenbar ein Molekülkomplex – beobachtet [8, 9].

Aluminium: Über die ESR-Untersuchungen an aluminiumorganischen Radikalkomplexen des Pyrazins ist bereits berichtet worden [8, 10]. In Abhängigkeit vom Koordinationsvermögen des Lösungsmittels ließen sich dabei verschiedene Reaktionsprodukte nachweisen [8].

Gallium: Trimethylgallium-Diethyletherat reagiert mit Pyrazin und Natrium in THF zu einer gelb-grünen Lösung, die in hoher Verdünnung ein linienreiches ESR-Spektrum offenbart (Abb. 2: A). Dieses Gesamtspektrum setzt sich – ähnlich wie das des Bor-Komplexes – aus den Teilspektren der drei verschiedenen Isotopenkombinationen $^{69}\text{Ga}/^{69}\text{Ga}$, $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ und $^{71}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ zusammen (1); entsprechend dem Verhältnis der Kernmomente $\mu_{71\text{Ga}}/\mu_{69\text{Ga}} = 1,27$ verursachen die beiden Isotope unterschiedliche Kopplungskonstanten. Graphische Überlagerungen der drei Teilspektren liefert eine gute Reproduktion (Abb. 2: B) des experimentellen Spektrums.

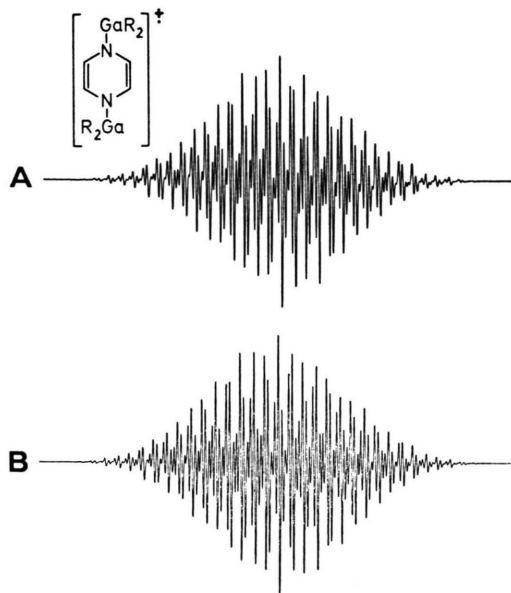


Abb. 2. (A) ESR-Spektrum des Radikalkomplexes 1, $\text{M} = \text{Ga}$ in THF, (B) graphische Reproduktion mit einer Linienbreite von 0,029 mT, theoretische Linienzahl: 750.

Indium: Bringt man eine Lösung von Pyrazin und Trimethylindium-Diethyletherat in THF mit Natrium in Kontakt, so bildet sich rasch ein schwarz-

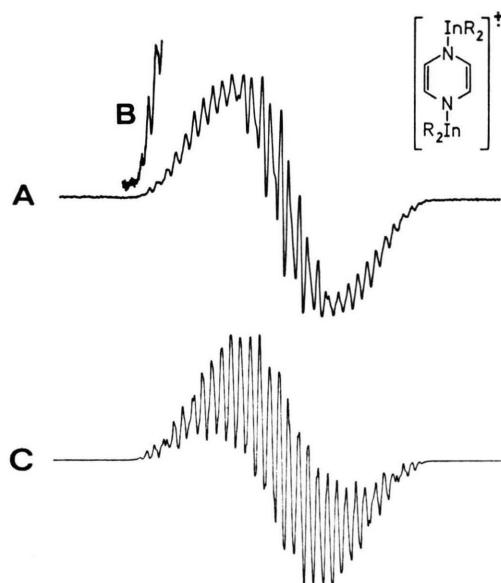


Abb. 3. (A) Raumtemperatur-ESR-Spektrum des Radikalkomplexes $\text{Pz}(\text{InR}_2)_2 \cdot^+ \text{InR}_4^-$ in THF, Verstärkung des Randbereiches, (B) dient zur Bestimmung der kleinsten (^1H)-Kopplungskonstanten, (C) Computer-Simulation mit den Werten aus Tab. I und 0,13 mT Linienbreite, 475 theoretische Linien.

Tab. I. ESR-Parameter von paramagnetischen Ionen-Komplexen des Pyrazins (Pz) in THF bei 300 K, Kopplungskonstanten a_X in mT.

	a_H	a_N	a_M		a_M/A_{iso}	g
			300 K	200 K		
Pz(BEt ₂) ₂ ²⁺	0,255	0,802	0,255	0,26 ^b	0,0035	2,0035
Pz(AlEt ₂) ₂ ²⁺	0,290	0,694	0,253	0,270	0,0026	2,0034
Pz(AlMe ₂) ₂ ²⁺	0,289	0,694	0,245	0,258	0,0025	2,0034
Pz(GaMe ₂) ₂ ²⁺	0,280	0,772	0,492	0,540 ^c	0,0018	2,0033
			0,620	0,682 ^d		
Pz(InMe ₂) ₂ ²⁺	0,28	(0,86)	0,39	e	0,0011	2,0031
PzH ₂ ⁺ [12]	0,315	0,742	0,796	0,806 ^f		

^b a_{11B} ; ^c a_{69Ga} ; ^d a_{71Ga} ; ^e Tieftemperaturspektrum nicht analysierbar wegen hoher Linienbreite; ^f ¹H-Kopplungskonstante bei 243 K [12].

grauer Niederschlag von metallischem Indium. Die überstehende Lösung zeigt ein intensives ESR-Signal, das sich jedoch selbst bei hoher Verdünnung nur schlecht auflösen läßt (Abb. 3: A).

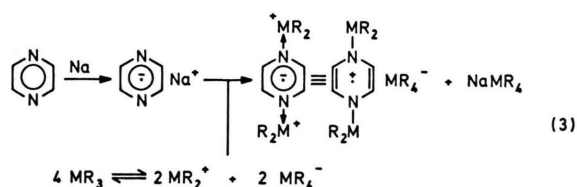
Eine völlig befriedigende Computer-Simulation dieses Spektrums gelingt nicht (Abb. 3: B), da die einzelnen Hyperfeinkomponenten offenbar stark unterschiedliche Linienbreiten aufweisen [11]. Die Bestimmung der ESR-Kopplungskonstanten ist daher nur grob anhand der Gesamtbreite und durch Analyse einzelner Spektrenbereiche möglich; die ESR-Daten aller Radikalkomplexe **1** sind zusammen mit denen des Referenz-Radikalkations 1,4-Dihydropyrazin⁺ [12] in Tab. I zusammengefaßt.

Thallium: Eine Lösung von Trimethylthallium und Pyrazin in THF reagiert mit Natrium unter Abscheidung von elementarem Thallium, ein bei Raumtemperatur beständiges Radikal wird hier nicht beobachtet.

Diskussion

Reaktionsverhalten

Pyrazin reagiert mit Natrium in Gegenwart von Trialkylen MR₃ (M = B, Al, Ga, In) zu farbigen [13] Radikalkomplexen **1** (2), bei Verwendung von Trimethylthallium läßt sich hingegen kein ausreichend beständiges Radikal mehr nachweisen. Die Identität derartiger Radikalkomplexe ist am Beispiel der Aluminiumalkyl-Derivate eingehend diskutiert worden [8]: Unter dem Einfluß stark koordinierender Lösungsmittel (z. B. Ether) dissoziieren die Alkyle MR₃ – in unterschiedlichem Maße [14] – in die Ionen ⁺MR₂ und ⁻MR₄ [15], das durch die Alkalimetall-Reduktion erhaltene Pyrazin-Radikalanion bildet

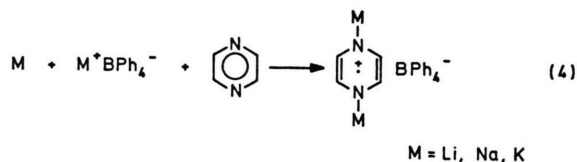


dann paramagnetische 1:2-Komplexe mit den Akzeptoren ⁺MR₂ (3) [16].

Die ausschließliche Bildung von 1:2-Komplexen Pz(MR₂)₂²⁺ auch bei Unterschluß von Metallalkyl wird durch die Tatsache begünstigt, daß sich die im Neutalmolekül sehr geringe Basizität des zweiten Stickstoffatoms von Pyrazin [18] durch Elektroneneinlagerung beträchtlich erhöht [19].

Als Komplexpartner für das reduzierte Pyrazin treten die organischen Kationen ⁺MR₂ von Elementen M der 3. Hauptgruppe auf. Während die niederen Homologen – so die Boronium-Kationen ⁺BR₂ [20] – nur in stark komplexierter Form bekannt sind, lassen sich entsprechende Gallium-, Indium- und Thallium-Derivate leicht auch in wäßriger Lösung erhalten [21]. Allerdings ist die Geometrie dieser Kationen unterschiedlich, die Ionen ⁺TR₂ und teilweise auch ⁺InR₂ besitzen im Gegensatz zu den niederen Homologen nahezu lineare Struktur [21, 22]; möglicherweise sind solche Strukturunterschiede auch mit der Stabilitätsreihenfolge bei den Radikalkomplexen **1** verknüpft.

In abgeschlossenen Systemen sind die Radikale **1** über Monate hinweg beständig. Diese Stabilität ist typisch für die Radikalzwischenstufen von Weitzschen Redoxsystemen [23]. Die hohe Bildungstendenz dieser paramagnetischen Koordinations-



verbindungen wird aber auch durch die Nebenprodukte der Reaktion (3) beeinflusst: Außer dem Komplexsalz $NaMR_4$ entsteht ein weiteres Anion $-MR_4$, welches als kationstabilisierendes Gegenion die Bildung der positiv geladenen Komplexe **1** begünstigt; ähnliche Effekte sind von Alkalimetall-Tripelionen des Pyrazins bekannt (4) [24].

ESR-Parameter

Die Radikalkomplexe **1** zeigen in ihren ESR-Spektren die Koordination von zwei Metallgruppen durch die jeweils charakteristische Hyperfeinwechselwirkung mit den betreffenden Isotopen (1). Relativiert man diese Metall-Kopplungskonstanten, d. h. dividiert man sie durch die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante A_{iso} [2], so erhält man eine charakteristische Verringerung dieses Quotienten mit größer werdenden Atomen M der 3. Hauptgruppe (Tab. I). Dieser Effekt ist durch den zunehmenden Abstand d_{N-M} zu erklären; bei dem hier vorausgesetzten Spinübertragungsmechanismus der „Spin-Polarisation“ [25] nimmt das Ausmaß des Spintfers mit steigender Entfernung der beiden Zentren rasch ab [26]. Das absolute Verhältnis

$$a_{11B} : a_{27Al} : a_{69Ga} : a_{115In} \simeq 1 : 1 : 2 : 1,5 \text{ (Tab. I)}$$

läßt sich jedoch nicht auf die MX_2 -Radikalkomplexe von Cp_2TiX_2 -Systemen [27] oder *o*-Semichinonen [28] übertragen, in diesen Fällen dürften Chelat-effekte eine wesentliche Rolle spielen [9].

Mit zunehmender Masse der Atome M treten auch noch weitere, bemerkenswerte ESR-Effekte in Erscheinung: Die Temperaturabhängigkeit der Metallkopplungskonstanten nimmt in der Reihenfolge $B < Al < Ga$ zu (Tab. I), was auf der zunehmenden Empfindlichkeit von Systemen mit schwereren Substituenten bei thermischer Anregung beruht; entsprechende Effekte findet man auch für die ^{31}P -Kopplungskonstanten von Radikalanionen aromatischer Phosphanchalkogenide [29]. Ebenso zeichnen sich die Schweratomradikale durch große Linienbreiten (vgl. Abb. 3: A) und ungewöhnliche Linienbreitenphänomene aus [29], eine Folge ungenügender Ausmittelung der anisotropen Beiträge von

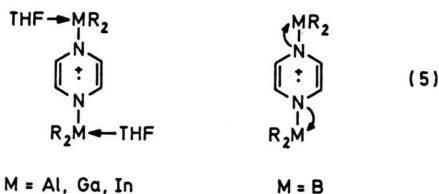
ESR-Parametern durch zu lange Rotationskorrelationszeit in Lösung [25].

Schließlich sind bei Radikalen mit schweren Atomen auch Veränderungen des *g*-Faktors zu erwarten, mit zunehmender Masse der Isotope M nehmen so die *g*-Faktoren der Komplexe **1** signifikant ab (Tab. I). Ähnlich wie zum Beispiel bei Methylradikalen $\cdot CH_2XMe_3$, $X = C, Si, Ge, Sn, Pb$ [30] sinkt hier der *g*-Faktor für die höheren Homologen einer Elementgruppe; vermittelt durch Spin-Bahn-Kopplung werden offenbar angeregte Zustände mit leeren Orbitalen dem Radikal-Grundzustand beigemischt [31].

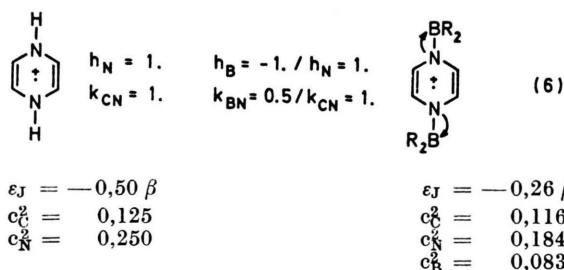
Die Stickstoffkopplungskonstante a_N läßt sich nur bedingt zu Vergleichszwecken heranziehen, da ihre Größe stark von der Art der koordinierenden Atome abhängt. Bemerkenswert ist jedoch, daß in Relation zum Referenz-Radikalkation des 1,4-Dihydropyrazins (Tab. I) die ^{14}N -Kopplung der Aluminiumkomplexe geringer ist, wohingegen die entsprechenden Parameter des Gallium-, Indium- und insbesondere des Bor-Derivats größer sind. Beträchtliche Verminderung der ^{14}N -Kopplungskonstanten ist bisher oft bei N-silylierten Radikalen beobachtet worden [32–34], offenbar ist dieser charakteristische Effekt auch bei anderen Substituenten mit Elementen aus der zweiten Periode wirksam [11]. Der große ^{14}N -Parameter des Bor-Derivats ist angesichts der $N \rightarrow B$ -Delokalisationsmöglichkeit (s. u.) unerwartet, allerdings besitzt auch ein kürzlich berichtetes dialkylboryliertes Pyridinylradikal [6] eine im Vergleich zu entsprechenden 1-Hydropyridinylradikalen [35] erhöhte Stickstoffkopplung.

Von besonderem Interesse unter den ESR-Parametern sind die 1H -Kopplungskonstanten [36] am Pyrazin, da sie über die McConnell-Beziehung $a_H = Q_{CH} \cdot g_c^*$ [25] die Veränderungen der Spinverteilung durch die Koordination reflektieren. Der Vergleich für die Radikalkomplexe **1** (Tab. I) offenbart eine Sonderstellung des Bor-Derivats: Während die übrigen Komplexe **1** ($M = Al, Ga, In$) eine relativ zum Referenzradikal 1,4-Dihydropyrazin $^{+}$ nur leicht verringerte Wasserstoff-Kopplungskonstante aufweisen, zeigt der Boronium-Komplex eine recht beträchtliche Abnahme der 1H -Aufspaltung. Verantwortlich für diese Abweichung sind vermutlich elektronische Gründe: Die Radikalkomplexe **1** ($M = Al, Ga, In$) erfahren eine koordinative Absättigung durch THF-Lösungsmittelmoleküle [8], so wie

auch die entsprechenden Trialkyle stabile Etherate bilden (vgl. exp. Teil). Im Gegensatz dazu besitzen Trialkylborane nur geringe Lewis-Acidität gegenüber Ethern [20], sie können jedoch – besonders gegenüber Stickstoffsubstituenten – ihrem Elektronenmangel durch π -Rückbindung abhelfen (5) [20].



Erweitert man das Pyrazin- π -System um die zwei Bor-Zentren, so führt in der Tat eine HMO-Rechnung mit konventionellen Parametern [37] zu einer Verminderung des Koeffizientenquadrates c_C^2 im Molekülorbital b_{3a} :



Die 8-Zentren-Beschreibung erklärt somit die relativ geringe ^1H -Kopplungskonstante im Bor-Komplex **1** auf Grund der π -Wechselwirkung des Pyrazins mit unbesetzten Orbitalen an den Bor-Zentren. Gleichzeitig offenbart diese Rechnung auch eine energetische Stabilisierung des reduzierten Pyrazin-Boronium-Komplexes (5), daher sollte hier der Versuch einer Isolierung neutraler, vollständig

reduzierter Pyrazin-Derivate [38] aussichtsreich sein [9].

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit einem *Varian E9*-Gerät aufgenommen (Meßfrequenz 9,5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke, 100 kHz Feldmodulation; g-Faktoren und Kopplungskonstanten sind im Vergleich zum Perylen-Radikalanion in DME [39] bestimmt worden.

Die ESR-Computersimulationen wurden unter Verwendung des Programmes ESPLOT [40] und der in (1) aufgeführten Isotopen-Daten durchgeführt.

Triethylboran wurde in Hexan-Lösung von *Aldrich* bezogen und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Chlordiethylboran ist aus Triethylboran durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid gewonnen worden [5].

Aluminiumalkyle wurden von *Alfa* bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Trimethylgallium- und *Trimethylindium-Diethyl-etherat* sind durch Methylierung der entsprechenden Trichloride mit Methylmagnesiumiodid hergestellt worden [41].

Trimethylthallium wurde nach der Methode von Gilman [42] erhalten.

Die Radikalerzeugung erfolgte in geschlossenen Glasapparaturen im Hochvakuum, Pyrazin und das Metallalkyl wurden im ungefähren Verhältnis 1:2 in trockenem, einkondensiertem THF gelöst und mit frisch destilliertem Natrium in Kontakt gebracht. Zur Aufnahme hochaufgelöster ESR-Spektren war es erforderlich, die so erhaltenen Radikallösungen stark zu verdünnen.

Die Untersuchungen wurden vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Bock danke ich für die Förderung mit Institutsmitteln.

- [1] J. H. Sharp und M. C. R. Symons, in M. Szwarc (Ed.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, S. 177ff., Wiley-Interscience, New York 1972.
 [2] Daten aus: B. A. Goodman und J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Radiochem.* **13**, 136 (1970).
 [3] H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Rieke und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* **118**, 259 (1976).
 [4] M. A. Kuck und G. Urry, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 426 (1966); J. E. Leffler, E. Dolan und T. Tani-

gaki, *ibid.* **87**, 927 (1965); vgl. hierzu aber S. I. Weissman und H. van Willigen, *ibid.* **87**, 2285 (1965).

- [5] R. Köster, G. Benedikt und H. W. Schrötter, *Angew. Chem.* **76**, 649 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 514 (1964); R. Köster, H. Bellut und E. Ziegler, *Angew. Chem.* **79**, 241 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 255 (1967); R. Köster, H. Bellut, G. Benedikt und E. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **724**, 34 (1969); vgl. hierzu [6].
 [6] K. Schlüter und A. Berndt, *Angew. Chem.* **92**, 64

- (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 57 (1980).
- [7] Vgl. die Übersicht über Al-Radikale in W. Kaim, *J. Organomet. Chem.*, im Druck (1981).
- [8] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **201**, C5 (1980) im Druck (1981).
- [9] W. Kaim, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] W. Kaim, *Angew. Chem.* **92**, 940 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 911 (1980).
- [11] Ähnliche Effekte wurden bei magnesiumorganischen Komplexen des Pyrazins beobachtet: W. Kaim, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [12] M. R. Das und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **42**, 792 (1965).
- [13] Die verdünnten Radikallösungen sind gelb gefärbt, bei höheren Konzentrationen können aber auch blaue und grüne Farben auftreten.
- [14] W. Strohmeier und K. Hümpfner, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges.* **61**, 1010 (1957).
- [15] Vgl. auch H. Lehmkuhl und H. D. Kobs, *Tetrahedron Lett.* **29**, 2505 (1965) und zitierte Literatur.
- [16] Der tatsächliche Reaktionsmechanismus ist wegen der vorgelagerten Bildung von Molekülkomplexen $Pz(MR_3)$ und $Pz(MR_3)_2$ [17] wohl wesentlich komplizierter.
- [17] Für Boran-Derivate vgl. H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **107**, 3070 (1974).
- [18] A. S. Chia und R. F. Trimble, *J. Phys. Chem.* **65**, 863 (1961).
- [19] J. H. Fuhrhop, M. Baccouche und M. Bünzel, *Angew. Chem.* **92**, 320 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 318 (1980).
- [20] Vgl. z. B. M. Graßberger, „Organische Borverbindungen“, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- [21] F. A. Cotton und G. Wilkinson, „Advanced Inorganic Chemistry“, 4. Aufl., S. 346, Wiley-Interscience, New York 1980.
- [22] Vgl. H. Olapinski, J. Weidlein und H. D. Hausen, *J. Organomet. Chem.* **64**, 193 (1974).
- [23] K. Deuchert und S. Hünig, *Angew. Chem.* **90**, 927 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 875 (1978); vgl. auch S. Hünig und H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92**, 1 (1980).
- [24] S. A. Al-Baldawi und T. E. Gough, *Can. J. Chem.* **48**, 2798 (1970) und **49**, 2059 (1971).
- [25] Vgl. Lehrbücher der ESR-Spektroskopie, z. B. F. Gerson, „Hochauflösende ESR-Spektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim 1967, oder B. K. Scheffler und H. B. Stegmann, „Elektronenspinresonanz“, Springer-Verlag, Heidelberg 1970.
- [26] C. Gooijer, N. H. Velthorst und C. MacLean, *Mol. Phys.* **24**, 1361 (1972).
- [27] G. Henrici-Olive und S. Olive, *Angew. Chem.* **80**, 796 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 821 (1968); *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 113.
- [28] G. A. Abakumov und E. S. Klimov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **202**, 827 (1972); G. A. Abakumov, E. S. Klimov, V. V. Ershov und I. S. Belostotskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 930; vgl. auch G. A. Razuvaev, G. A. Abakumov, E. S. Klimov, E. N. Gladyshev und P. Y. Bayushkin, *ibid.* **1977**, 1128.
- [29] W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **36b**, 150 (1981).
- [30] J. H. Mackey und D. E. Wood, *Mol. Phys.* **18**, 783 (1970).
- [31] H. Fischer in „Free Radicals“, J. K. Kochi, Ed., Vol. II, Wiley-Interscience, New York 1973.
- [32] R. West und P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3983 (1973).
- [33] H. Bock, W. Kaim und J. W. Connolly, *Angew. Chem.* **88**, 766 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 700 (1976).
- [34] T. N. Mitchell, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1976**, 1149.
- [35] Vgl. die Zusammenfassung in: P. Hanson, *Adv. Heterocycl. Chem.* **25**, 205 (1979).
- [36] Wasserstoffkopplungen durch die Alkylreste in den MR_2 -Gruppen werden nicht beobachtet und sind kleiner als 0,005 mT.
- [37] E. Heilbronner und H. Bock, „Das HMO-Modell und seine Anwendung“, S. 155, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [38] Vgl. W. Kaim, *Angew. Chem.* **93**, im Druck (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, im Druck (1981).
- [39] J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- [40] W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **164**, 281 (1979).
- [41] „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 13/4, S. 323 und 351, Verlag Thieme, Stuttgart 1970.
- [42] H. Gilman und R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 517 (1946).