

Der Mechanismus der photolytischen Umsetzung von Pyridin mit Bis(trimethylsilyl)quecksilber, ein Beitrag zur metallorganischen Photochemie¹⁾

Wilhelm P. Neumann²⁾* und Knud Reuter³⁾

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Str., D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 29. Mai 1978

Die photolytische Bildung von *N*-(Trimethylsilyl)pyridinylen **2** bzw. ihren 4,4'-Dimeren aus Pyridin bzw. seinen Alkylverbindungen und Bis(trimethylsilyl)quecksilber (**1**) verläuft überraschenderweise nicht über freie Silyl-Radikale, sondern über einen längerlebigen, photoangeregten, polaren Zustand **1a** des Moleküls **1**, über den nähere Aussagen gemacht werden. Er wird schrittweise durch zwei Moleküle Pyridin komplexiert, worauf erst im letzten Schritt freie Radikale entstehen. Auf die mögliche Bedeutung der Befunde für andere photolytische Reaktionen mit Metallalkylen wird hingewiesen.

The Mechanism of the Photolytic Reaction of Pyridine with Bis(trimethylsilyl)mercury, a Contribution to the Photochemistry with Metal Alkyls¹⁾

The photolytic generation of *N*-(trimethylsilyl)pyridinyls **2** or, resp., their 4,4'-dimers from pyridine or its alkyl derivatives and bis(trimethylsilyl)mercury (**1**) involves surprisingly no free silyl radicals, but passes a long-lived, photoexcited, polar state **1a** of the molecule **1**. The latter is described more closely. It is complexed stepwise by two molecules of pyridine, and only in the last step free radicals are formed. The possibly more general importance of these findings for photolytic reactions with metal alkyls is pointed out.

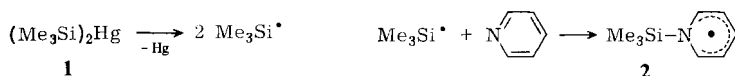
Photochemische Reaktionen von Metallalkylen formuliert man oft, ohne dies stets zu überprüfen, über freie Radikale, also die Spaltung von C–M-, X–M- bzw. M–M-Bindungen im entscheidenden Schritt. Die Radikale werden dann als eigentliches Agens angesehen, z. B. bei Substitutionen oder Additionen an π -Systeme. Jedoch ist aus der Photochemie etwa der Carbonylverbindungen bekannt, daß auch ein langlebiger Triplettzustand des Moleküls reaktives Teilchen sein kann. Dies sollte umso eher zutreffen, je mehr Schweratomeffekte in metallorganischen Verbindungen hinzukommen: $M \xrightarrow{h\nu} M^* \xrightarrow{\Delta} \text{Produkte}$.

Zur Überprüfung dieser Hypothese erschien uns nun die photolytische Bildungsweise der überraschend stabilen *N*-Silylpyridinyle aus Pyridin und seinen Alkyl-Derivaten und Verbindungen $R_3Si-Hg-SiR_3$ bei Raumtemperatur⁴⁾ geeignet. Diese ist bisher unbekannt, wenn auch einzelne Argumente gesammelt wurden^{5, 6)}.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber (**1**) liefert bei Bestrahlung Silyl-Radikale⁷⁾. Diese könnten mit Pyridin zu *N*-Silylpyridinyl **2** reagieren.

Dieser an sich einfachste Weg ist aus folgenden Gründen auszuschließen:

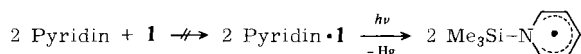
a) Silyl-Radikale, die aus $Me_3Si-SnBu_3$ durch Bestrahlung zugänglich sind⁸⁾, reagieren mit Pyridin nicht zu **2**, sondern bilden lediglich Disilan neben Distannan⁹⁾.



b) 2,6-Dimethyl-^{5,10} und 2-Me₃M-Pyridin (M = Si, Ge, Sn, Pb)⁶⁾ reagieren photochemisch nicht mit **1**, obwohl die sterische Hinderung am N den Angriff eines Silyl-Radikals nicht behindern dürfte, lediglich den eines sehr viel größeren Teilchens wie z. B. **1** (Betrachtungen an Kalottenmodellen)¹¹⁾. So reagiert auch Me₃SiCl/Li mit 2,6-Dimethylpyridin zum N-Silylpyridinyl¹⁴⁾.

c) Weniger als 1.3% des eingesetzten Si werden als Disilan wiedergefunden. Bei Zerstrahlung von **1** zu Silyl-Radikalen entstehen aber selbst mit starken Radikalfängern als Lösungsmittel, z. B. tBuBr, etwa 10% Disilan durch Käfig-Rekombination⁷⁾.

Weiterhin könnte ein Vorkomplex gebildet werden, der zerstrahlt wird. Wenn dieser nicht in hoher Konzentration vorliegt, muß die Quantenausbeute weit unterhalb 1 liegen:



Auch dieser Weg ist wie folgt auszuschließen:

a) Mischungen aus Pyridin und **1** zeigen weder im UV- noch IR-Spektrum irgendwelche Besonderheiten. Dasselbe wurde für das ¹H-NMR-Spektrum schon früher gezeigt⁶⁾.

b) Die Gefrierpunktserniedrigung in Benzol entspricht genau der Summe der eingewogenen Mole **1** + Pyridin¹⁵⁾, wogegen merkliche Komplexbildung zur Anzeige einer geringeren Molzahl führen müßte.

c) Die Quantenausbeute der Photolyse bei $\lambda = 405 \text{ nm}$, wo nur **1** bzw. ein Komplex davon absorbiert, ist recht genau 1¹⁶⁾.

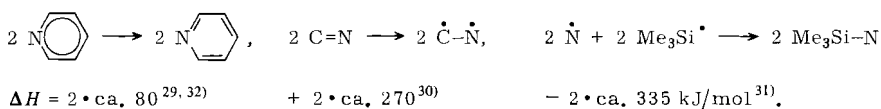
Deshalb muß das unkomplexierte Molekül **1** selbst Substrat für das Lichtquant sein und so in einen angeregten Zustand übergeführt werden¹⁷⁾. Für diesen folgt aus spektroskopischen Messungen und quantenchemischen Berechnungen ein polarer Zustand **1a**²⁰⁾.

1 ist sowohl im Kristall wie in Lösung linear, die Si-Hg-Bindung mit $2.500 \pm 0.005 \text{ \AA}$ deutlich verkürzt²¹⁾, die elektronische Wechselwirkung also beträchtlich. Die langwellige Bande bei 388 nm ($\epsilon = 110$) ist genügend intensiv in präparativ benutzten Konzentrationen^{4b, 22)} und erlaubt Umsetzungen von **1** mittels sichtbaren Lichts. Sie ist hauptsächlich verantwortlich für die Zerstrahlung von **1**: Pro Mol Lichtquanten entstehen aus **1** ohne Partner in Lösung infolge der bekannten⁷⁾ Kettenreaktionen $4.5 \pm 0.2 \text{ Mol Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_3$ bei Bestrahlung bei 405 nm, jedoch nur $3.2 \pm 0.2 \text{ Mol}$ bei 335 nm (**1** hat eine weitere Bande bei 330 nm, $\epsilon = 337$). Nach IR- und Raman-Messungen gilt für Schwingungen von **1** das Alternativverbot, es folgt eine Symmetrie der Punktgruppe D_{3d} mit Symmetriezentrum im Hg-Atom. Extended-Hückel-Berechnungen zeigen, daß ν_{388} einem Charge-transfer-Übergang von den Silylgruppen zum zentralen Hg-Atom zuzuordnen ist. So entsteht der angeregte Zustand **1a** ($E_{\text{ber.}} = 375$, $E_{\text{gei.}} = 305 \text{ kJ/mol}$)²⁰⁾.

Aus allen uns bekannten Fakten leiten wir das nachfolgende Reaktionsschema ab²³⁾: In Abwesenheit eines Partners zerfällt **1a**⁷⁾, k_1 . Da in Abwesenheit von Pyridin nur $\leq 1.3\%$ Me₃Si-SiMe₃ entstehen²⁴⁾ (mit wenig Pyridin entsteht mehr davon, wie einschichtig), muß sehr rasch eine Komplexierung der polaren Form **1a** folgen, k_2 . So wird die gefundene Quantenausbeute von praktisch 1 (bezogen auf Produkt **3**) erklärt. Die Lebensdauer von **1a** wird danach zu $\geq 10^{-10} \text{ s}$ abgeschätzt⁸⁾. Aus der Näherungsformel für den

Produkte konnten bisher wegen der kleinen Mengen nicht nachgewiesen werden²⁷⁾. Analoge Addition an Benzol ist bekannt¹⁸⁾, ebenso an 2,6-Di-*tert*-butylpyridin¹³⁾.

Energetische Betrachtung: Durch die photochemische Anregung von **1** ($E_{\text{ber.}} = 375$, $E_{\text{gef.}} = 305$ kJ/mol, siehe oben) dürfte die zur Spaltung beider Si–Hg-Bindungen nötige Energie aufgebracht sein; **1a** zerfällt ja auch spontan⁷⁾. Im Einklang damit steht die frühere Abschätzung für $D_{\text{Si-Hg}}$ von ca. 200 kJ/mol²⁸⁾. Als zu überwindende Energieschwelle bleibt also die Aromatisierungsenergie der beiden Pyridinmoleküle²⁹⁾ und die Aufrichtung der beiden C=N-Bindungen zu C–N³⁰⁾. Gewonnen wird die Energie der beiden N–Si-Bindungen³¹⁾. Für die Bruttoreaktion $2 \text{ Pyridin} + 1 \overset{h\nu}{\rightarrow} 2 \times 2 + \text{Hg}$ bleibt also $\Delta H = + \text{ca. } 30$ kJ, die Reaktion ist also schwach endotherm bis thermo-neutral, energetisch ist also der obige Mechanismus plausibel. Der Folgeschritt $2 \times 2 \rightarrow 3$ ist mit -120 kJ/mol exotherm¹²⁾.



Schlußfolgerung: Die photochemische reduktive Silylierung von Pyridin und seinen genannten Abkömmlingen mittels $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (**1**) verläuft überraschenderweise nicht über freie Trimethylsilyl-Radikale. Vielmehr werden erst im letzten Schritt freie Radikale ausgebildet, ausgelöst durch einen genügend langlebigen, photoangeregten Molekülzustand von **1**, die polare Form **1a**, vermutlich ein Triplettzustand. Dieser ist, im Gegensatz zum Grundzustand, ein starker Komplexbildner für Pyridin und wahrscheinlich auch andere ungesättigte organische Systeme^{4b, 33, 34)}. Die Lebensdauer angeregter Molekülzustände dürfte bei metallorganischen Reagentien durch Schweratomeffekte und gut mögliche Spin-Bahn-Kopplungen häufig hoch genug für bimolekulare Reaktionen sein. Merkwürdigerweise liegen jedoch bisher kaum umfangreichere Untersuchungen hierüber vor²⁵⁾. Jedoch konnten wir kürzlich auch bei Hexaalkyldistannanen und Octaalkyltristannanen nachweisen, daß bei Photolyse nicht nur freie Stannyll-Radikale, sondern auch langlebige Triplettzustände Reaktionspartner sein können, z. B. für Carbonylverbindungen³⁴⁾. Deshalb könnten unsere Befunde breitere Bedeutung für die Photochemie metallorganischer Verbindungen und damit auch für die radikalische Chemie haben.

Wir danken den Herren Prof. O. E. Polansky, Privatdozent Dr. P. Bleckmann und Dr. M. Lehnig für fruchtbare Diskussionen und Berechnungen, Fräulein H. Mehring für geschickte experimentelle Mitarbeit, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für Förderung, dem Fonds der Chemischen Industrie für wertvolle Chemikalien.

Experimenteller Teil

Bezüglich der Methodik und Analytik siehe frühere Mitteilungen^{4a)}. In aliphatischen Lösungsmitteln wurde **1** unter bestmöglichem Lichtausschluß gehandhabt, insbesondere durch Umwickeln der Kolben mit Alu-Folie. Präparative Photolysen wurden mit einer Tageslichtlampe HPL 125 N (Philips) durchgeführt, Belichtungen im NMR-Spektrometer mit einer 1000-W-Lampe Hanovia 977-B 1, im ESR-Spektrometer mit derselben oder einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Hanau). Das durch CuSO_4 -Lösung gefilterte Licht der 1000-W-Lampe wurde durch Linsen auf

die Probe fokussiert, für die Bestrahlungen mit dem Hg-Hochdruckbrenner diente ein Quarz-Lichtleiter.

Monochromator-Experimente wurden mit dem Gerät 33-86-25 (Bausch & Lomb) durchgeführt. Lichtquelle: Hg-Hochdrucklampe SP-200 (Osram), Gitter 33-86-79 (Bausch & Lomb), Eintritts/Austrittsspalt stets 3.6/2.0 mm.

Photolyse von 1 bei verschiedenen Wellenlängen: Wegen λ_{\max} von **1** bei 330 und 388 nm wurden die Emissionen der Monochromatorlampe $\lambda_{\max} = 335$ und $\lambda_{\max} = 405$ nm zur Photolyse gewählt. So wurden mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ als Actinometersubstanz^{3,5)} Emissionen von $4.18 \cdot 10^{-7}$ (335 nm) und $5.24 \cdot 10^{-7}$ mol \cdot min⁻¹ (405 nm) Lichtquanten gefunden, praktisch konstant über die Versuchsdauer. Es wurden 10-mm-Küvetten von ca. 2.5 ml Inhalt mit magnetischer Rührung benutzt.

Messung bei 335 nm: Direkt vor Beginn der Belichtung wurde eine Me_6Si_2 -freie Lösung von **1** in n-Hexan (UVASOL) unter sorgfältigem Luft-, Feuchtigkeits- und Lichtausschluß bereitet; Spuren des bei der Lagerung von **1** verwendeten Toluols wurden zuvor restlos entfernt. 2.500 ml der Lösung von **1** wurden in die Küvette gefüllt, gemäß der parallel durchgeführten Gehaltsbestimmung (Hg-Auswaage nach vollständiger Zerstörung durch Luft): 1.413 mmol. Zur Gewährleistung einer exakten Probenabfüllung war kurzfristiger Lichtzutritt unumgänglich. In einer parallel unter sorgfältig angeglichenen Bedingungen behandelten Probe wurden dabei 0.011 mmol **1** zu Me_6Si_2 zersetzt gefunden (NMR). In den folgenden Umsetzungen wurden daher stets 1.402 mmol **1** als eingesetzte Menge zu Grunde gelegt. In 4 Messungen wurden folgende Mengen **1** zu Me_6Si_2 zersetzt gefunden (NMR): 0.085, 0.077, 0.084, 0.075 mmol h⁻¹. Am Ende jeder Photolyse lag noch Totalabsorption vor. Der Mittelwert 0.080 mmol h⁻¹ ergibt mit der Quantenemission von $4.18 \cdot 10^{-7}$ mol \cdot min⁻¹ eine Quantenausbeute für Me_6Si_2 von 3.2 ± 0.2 .

Messung bei 405 nm: Nach gleicher Methodik wurden 1.165 mmol **1** eingesetzt, korrigiert wie oben. Analog zu früheren Beobachtungen⁷⁾ und im Gegensatz zu obigen Messungen wurde hier eine Induktionsperiode von 0.5 h beobachtet. Nach Korrektur um die in diesen ersten 0.5 h abgelaufene Reaktion (Zersetzung von umgerechnet 0.062 mmol h⁻¹) wurden bei drei Messungen folgende Mengen Me_6Si_2 gefunden (NMR): 0.141, 0.133, 0.148 mmol h⁻¹, Mittelwert: 0.141 mmol h⁻¹. Dieser ergibt mit der Quantenemission von $5.24 \cdot 10^{-7}$ mol \cdot min⁻¹ eine Quantenausbeute für Me_6Si_2 von 4.5 ± 0.2 .

Bestimmung von Me_6Si_2 bei der photochemischen Umsetzung von 1 mit Pyridin: 890 mg (2.56 mmol) **1** und 405 mg (5.12 mmol) Pyridin wurden in 8 ml n-Octan mit einer Tageslichtlampe bis zu völliger Entfärbung (quantitativer Umsatz von **1**) bestrahlt. Hg-Auswaage: 500 mg (97%). Alles Flüchtige wurde in eine Kühlfalle (fl. N_2) gesaugt, 4.86 mg (1.30%) Me_6Si_2 wurden nachgewiesen (GC).

Umsetzung von 1 mit γ -Picolin in tBuBr

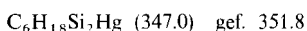
a) 1.86 g (20 mmol) γ -Picolin und 3.47 g (10 mmol) **1** wurden in 27 ml (0.24 mol) frisch bei 15 Torr destilliertem tBuBr 4.5 h mit der Tageslichtlampe bestrahlt. Hg-Auswaage 2.00 g (100%). Nach den NMR-Peakintensitäten für 2,6- bzw. 3,5-H sind 50% γ -Picolin zu 1,1',4,4'-Tetrahydro-4,4'-dimethyl-1,1'-bis(trimethylsilyl)-4,4'-bipyridin (**4**) (Formel analog zu **3**, aber mit 4,4'-Methylgruppen) umgesetzt, 50% nicht verbraucht worden. Me_3SiBr , Isobutan und Isobuten wurden nachgewiesen (GC).

b) Ein gleicher Ansatz liefert unter Lichtausschluß und Rühren bei Raumtemp. in 4.5 h keinen meßbaren Umsatz zu **4** (NMR).

c) 0.664 g (2 mmol) **4** in 5.4 ml tBuBr (48 mmol) zersetzen sich bei Bestrahlung mit der Tageslichtlampe in 4.5 h zu 10% (NMR) in γ -Picolin.

Prüfung der Komplexbildung zwischen 1 und Pyridin: In einer Kryoskopie-Apparatur nach Knauer mit Schwanzhähnen wird für luftfreies, reines Benzol der Schmelzpunkt ermittelt. 899.4 mg

(2.59 mmol) **1**, frisch sublimiert, werden in 25.00 ml = 21.97 g des gleichen Benzols gelöst, $\Delta T_1 = 0.59^\circ$ gegenüber reinem Benzol.



1 ist also monomer gelöst. Zugabe von 204.6 mg (2.59 mmol) reinen Pyridins zu dieser Lösung bewirkt gegenüber reinem Benzol $\Delta T_2 = 1.17^\circ$, entsprechend der Summe der Molzahlen [**1**] + [Pyridin]. Komplexbildung liegt also nicht in meßbarem Umfang vor.

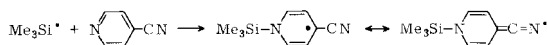
Quantenausbeute der Photolyse von 1 mit γ -Picolin: 406 mg (1.17 mmol) **1** und 228 mg (2.45 mmol) γ -Picolin wurden in n-Hexan (UVASOL) (2.58 ml Lösung) in einer Monochromatorküvette 16 h bei 405 nm photolysiert (Details wie oben), die Probe zeigte danach noch Totalabsorption. Mit NMR wurden 0.47 mmol **1** zu **4** umgesetzt gefunden. Unter völligem Lichtausschluß lieferte ein gleicher, 16 h bei Raumtemperatur gerührter Ansatz durch thermische Reaktion 0.08 mmol **4**. Zur Eliminierung der Induktionsperiode wurde ein dritter Ansatz 8 h unter identischen Bedingungen photolysiert; hier entstanden 0.15 mmol **4**. Nimmt man für diese Zeit einen thermischen Umsatz von 0.04 mmol an, so erhält man aus diesen Werten und der Quantenemission von $3.14 \text{ mol } h \cdot \nu \cdot h^{-1}$ (Bestimmung siehe oben) eine Quantenausbeute von 1.1. Die Photolabilität von **4** wurde nicht berücksichtigt, sie spielt nur bei Belichtung mit kürzerwelligem Licht ohne Gegenwart von **1** eine Rolle.

Photolyse von 1 mit γ -Picolin, NMR-Experiment: Jeweils 0.1 M Lösungen von **1** in $[\text{D}_{12}]$ Cyclohexan wurden im NMR-Röhrchen mit γ -Picolin im Molverhältnis 4:1, 1:1, 1:2, 1:2.5 versetzt (Dosierung mittels einer GC-Spritze). Bei Photolyse dieser Proben im NMR-Spektrometer (1000-W-Lampe Hanovia 977 B-1; Bruker HFX 90) wurde in keinem Fall eine Austauschverbreiterung der Absorption von **1**⁷⁾ beobachtet, ebensowenig Absorptionen für C-Silylierungsprodukte des γ -Picolins. Wegen der geringen Konzentration an **1** bei wesentlich verstärkter Einstrahlung traten hier schon zu Beginn der Reaktion größere Mengen Me_6Si_2 auf. Nach 20proz. Umsatz von **1** betrug das Molverhältnis 1/4 bei obiger Reihenfolge 10:1, 2.5:1, 2:1, 1.5:1. Der parallele Gang von γ -Picolin-Anfangskonzentration und dem Verhältnis aus den Bildungsraten für Me_6Si_2 und **4** entspricht einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich γ -Picolin, nicht aber einer Reaktion 2. Ordnung.

Literatur

- ¹⁾ Synthesen mit Verbindungen $\text{R}_3\text{M} - \text{Hg} - \text{MR}_3$, XVIII. Mittel.: XVII. Mittel.: *W. P. Neumann* und *K. Reuter*, Chem. Ber. **112**, 936 (1979), vorstehend.
- ²⁾ Zusammenfassung vorgetragen beim 2nd Internat. Symposium on Organic Free Radicals, Aix-en-Provence, 18. 7.1977.
- ³⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1977.
- ^{4a)} S. XVII. Mittel.¹⁾ - ^{4b)} Übersicht: *W. P. Neumann* und *K. Reuter*, Organomet. Chem. Rev., im Druck.
- ⁵⁾ *B. Schroeder*, Dissertation, Univ. Dortmund 1973.
- ⁶⁾ *T. N. Mitchell*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1149.
- ⁷⁾ *M. Lehnig*, *F. Werner* und *W. P. Neumann*, J. Organomet. Chem. **97**, 375 (1975).
- ⁸⁾ *M. Lehnig*, persönliche Mitteilung.
- ⁹⁾ Auch Silyl-Radikale, die wir durch Photolyse von tBu_2O_2 in Gegenwart von Et_3SiH erzeugten, gaben mit überschüssigem Pyridin kein Radikal **2** (ESR). Ein schlüssiger Beweis im Sinne von a) ist hieraus bisher nicht herzuleiten, da tBuO^* auch **2** angreifen kann. Immerhin entsteht aber aus $\text{Cl}_3\text{SiH}/\text{tBu}_2\text{O}_2/h\nu$ und 2,4,6-Tri-*tert*-butylpyridin das entsprechende *N*-Silylpyridinyl¹³⁾. Wir danken Herrn Prof. Dr. S. Hüniq, Würzburg, für fruchtbare Diskussion dieser Problematik.
- ¹⁰⁾ *M. Ziebarth*, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1974; *K. Gruchot*, Staatsexamensarbeit, Univ. Dortmund 1974.

¹¹⁾ Ebenso negativ verliefen Versuche mit mehreren anderen alkylierten Pyridinen und Isonicotinsäure-methylester. Lediglich 4-Cyanpyridin reagierte zu dem (sehr stark mesomerie-stabilisierten) bekannten¹²⁾ Radikal:



Nur die sehr reaktiven Trichlorsilyl-Radikale addieren sich an Pyridin-N (in 2,4,6-Tri-*tert*-butylpyridin)¹³⁾.

¹²⁾ B. Schroeder, W. P. Neumann, J. Hollaender und H. P. Becker, *Angew. Chem.* **84**, 894 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 850 (1972).

¹³⁾ D. Griller, K. Dimroth, T. M. Fyles und K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5526 (1975).

¹⁴⁾ R. Kordowski, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1972.

¹⁵⁾ Versuche von F. Werner in diesem Laboratorium.

¹⁶⁾ Aus experimentellen Gründen mit 4-Methylpyridin gemessen, siehe im exp. Teil.

¹⁷⁾ Ein solcher wurde ohne nähere Spezifizierung bereits früher postuliert¹⁸⁾. Jedoch wurde inzwischen eines der als Beleg angeführten Beispiele, die Reaktion von Brombenzol mit **1**, als nicht zutreffend gedeutet erkannt. Dort handelt es sich tatsächlich um eine Radikalkettenreaktion¹⁹⁾.

¹⁸⁾ S. W. Bennett, C. Eaborn, R. A. Jackson und R. Pearce, *J. Organomet. Chem.* **28**, 59 (1971).

¹⁹⁾ F. Werner, W. P. Neumann und H. P. Becker, *J. Organomet. Chem.* **97**, 389 (1975).

²⁰⁾ P. Bleckmann und M. Soliman, unveröffentlicht. Kurzfassung unter Lit.^{4b)}.

²¹⁾ P. Bleckmann, M. Soliman, K. Reuter und W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **108**, C 18 (1976).

²²⁾ K. Reuter, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1974.

²³⁾ Nach qualitativen Vergleichen gilt das Formelschema nicht nur für Pyridin selbst, sondern auch für sterisch nicht oder schwach gehinderte 2-, 3- und 4-alkylierte Pyridine. Einzelne Versuche sind besser quantitativ zu verfolgen, wegen leichterer Auswertung der NMR-Spektren oder höherer stationärer Radikalkonzentration (ESR), wenn man sie mit γ -Picolin oder 4-Ethylpyridin ausführt, siehe im exp. Teil.

²⁴⁾ Dies ist obendrein ein Maximalwert, da auch durch geringfügige Zerstrahlung von **3** Spuren an Disilan entstehen könnten.

²⁵⁾ H. G. O. Becker (Autorenkollektiv): Einführung in die Photochemie, VEB Deutscher Verlag der Wiss., Berlin 1976.

²⁶⁾ Aus experimentellen Gründen wurde dieses Experiment mit 4-Ethylpyridin ausgeführt, siehe im exp. Teil.

²⁷⁾ Sie treten jedoch deutlich auf (GC, GC/MS), wenn man Et_3SiH mit tBu_2O_2 in Gegenwart von Pyridin belichtet: M. Schäffer, unveröffentlichte Versuche aus diesem Labor.

²⁸⁾ C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 366.

²⁹⁾ M. J. S. Dewar, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York-London 1975.

³⁰⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1964.

³¹⁾ M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. Simpson und T. R. Spalding, *J. Organomet. Chem.* **29**, 195 (1971).

³²⁾ Genau genommen bezieht sich diese neuere Betrachtung nicht auf die Kekulé-Struktur, sondern auf die offenkettige Struktur $-\text{N}=(\text{CH})_5-$, siehe hierzu Lit.²⁵⁾.

³³⁾ Versuche in diesem Laboratorium von K. Neumann und M. Schäffer.

³⁴⁾ Ch. Grugel, W. P. Neumann, J. Sauer und P. Seifert, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2847.

³⁵⁾ C. A. Parker, *Proc. Soc. London, Ser. A* **220**, 104 (1953).