

Koordinationschemie reduzierter N-Heterocyclen

## Zweikernige Pentacarbonyl-Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit paramagnetischen Brückenliganden<sup>1)</sup>

Wolfgang Kaim

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

Eingegangen am 26. Juni 1981

Die Radikalanionen der Heterocyclen L, L = Pyrazin (1), 2,5-Dimethylpyrazin (2), Chinoxalin (3), Phenazin (4), 4,4'-Bipyridin (5) und (*E*)-1,2-Di-4-pyridylethen (6), reagieren in THF oder DME mit den Hexacarbonylen  $M(\text{CO})_6$ , M = Mo, W, zu zweikernigen Radikalkomplexen  $[(\text{OC})_5M-L-M(\text{CO})_5]^-$ . Durch hochauflösende ESR-Spektroskopie läßt sich die Metallcarbonyl-Koordination nachweisen, es werden Satelliten-Kopplungen der Isotope <sup>95,97</sup>Mo, <sup>183</sup>W und <sup>13</sup>C (CO) beobachtet. Die ESR-Daten liefern Hinweise auf die Spinverteilung und auf die Konformation in den Radikalkomplexen.

### Coordination Chemistry of Reduced N-Heterocycles

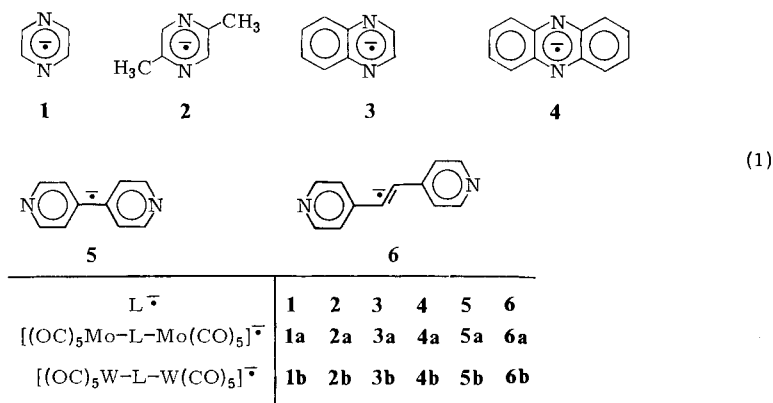
#### Dinuclear Pentacarbonyl Complexes of Molybdenum and Tungsten with Paramagnetic Bridging Ligands<sup>1)</sup>

The radical anions of the heterocycles L, L = pyrazine (1), 2,5-dimethylpyrazine (2), quinoxaline (3), phenazine (4), 4,4'-bipyridine (5), and (*E*)-1,2-di-4-pyridylethene (6), react with hexacarbonyls  $M(\text{CO})_6$ , M = Mo, W, in THF or DME to yield dinuclear radical complexes  $[(\text{OC})_5M-L-M(\text{CO})_5]^-$ . The metal carbonyl coordination is established by high resolution ESR spectroscopy, satellite lines caused by the isotopes <sup>95,97</sup>Mo, <sup>183</sup>W, and <sup>13</sup>C (CO) are observed. The ESR data provide information on the spin distribution and on the conformation of the radical complexes.

Brückenbildende Liganden  $-L-$ , die zur reversiblen Elektronenaufnahme fähig sind, lassen sich als Bausteine für Koordinationsverbindungen mit speziellen Eigenschaften verwenden. Als geeignete Systeme haben sich dabei N-Heterocyclen wie etwa Pyrazin, 4,4'-Bipyridin oder (*E*)-1,2-Di-4-pyridylethen erwiesen<sup>2)</sup>, da diese Verbindungen zur Bildung zweistufiger Redoxsysteme mit beständigen Radikalzwischenstufen neigen<sup>3)</sup>. Komplexe mit derartigen Liganden  $-L-$  ermöglichen unter anderem Untersuchungen zur Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen entfernten, paramagnetischen Metall-Zentren<sup>2,4)</sup> und zum „inner sphere“-Elektronentransfer<sup>5–9)</sup>. In diesem Zusammenhang sind auch insbesondere die „mixed valence“-Komplexe des Typs  $X_5\text{Ru}^{\text{II}}-L-\text{Ru}^{\text{III}}X_5$  zu nennen<sup>10)</sup>, bei denen das Ausmaß des intramolekularen Valenztransfers über die Brückenliganden hinweg intensiv untersucht worden ist<sup>9–11)</sup>. Bifunktionelle Metallverbindungen reagieren mit solchen Brückenliganden häufig unter Ausbildung fortlaufender Kettenstrukturen<sup>12)</sup>, unter bestimmten Voraussetzungen können diese polymeren Komplexe eine eindimensionale Leitfähigkeit zeigen<sup>13)</sup>.

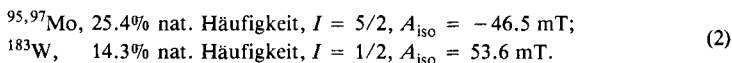
Bis(metallcarbonyl)-Komplexe mit Brückenliganden des Pyrazin-Typs sind dagegen erst seit kurzem bekannt<sup>14,15</sup>, für diese Verbindungen wurde insbesondere eine beträchtliche Erleichterung der Elektroneneinlagerung festgestellt<sup>15</sup>. Versuche zur chemischen Reduktion der Komplexe sind als erfolglos beschrieben worden<sup>15</sup>, es konnte jedoch gezeigt werden<sup>1</sup>, daß bei der Reaktion des Pyrazin- oder 4,4'-Bipyridin-Radikalanions mit überschüssigem Hexacarbonylmolybdän oder -wolfram die entsprechenden Radikalkomplexe  $[(CO)_5M-L-M(CO)_5]^\cdot$  entstehen und sich ESR-spektroskopisch charakterisieren lassen.

Im folgenden wird über weitere Radikalkomplexe aus reduzierten Brückenliganden  $L^\cdot$  und Pentacarbonyl-Fragmenten des Molybdäns und Wolframs berichtet, als heterocyclische Komponenten dienen die Radikalanionen **1–6**.



## Ergebnisse

Reduziert man die heterocyclischen Brückenliganden  $-L-$  mit Kalium in THF oder DME zu den farbigen Radikalanionen **1–6** und läßt man diese Lösungen mit überschüssigem Hexacarbonylmetall (Mo, W) reagieren, so findet eine Farbänderung und Gasentwicklung statt. Die erhaltenen Lösungen zeigen intensive, hochaufgelöste ESR-Spektren, die sich deutlich von denen der unkomplexierten Radikalanionen unterscheiden; insbesondere läßt sich die zweifache Metallcarbonyl-Koordination durch das Auftreten von Metallisotopen-Satellitenkopplungen nachweisen<sup>16</sup>:



**Pyrazin:** Reduziertes Pyrazin (**1**) reagiert bei Raumtemperatur rasch mit Hexacarbonylmolybdän oder -wolfram unter Gasentwicklung, nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten lassen sich sofort die zweikernigen Radikalkomplexe **1a** und **b** ESR-spektroskopisch beobachten. Abb. 1 (A) zeigt das ESR-Spektrum der Molybdänverbindung **1a**, neben den <sup>1</sup>H- und <sup>14</sup>N-Kopplungen erkennt man die <sup>95,97</sup>Molybdän-Satellitenlinien sowie auch eine relativ intensive <sup>13</sup>C-Aufspaltung, die sich bei einer Annahme von 8 äquivalenten Kohlenstoffatomen mit einem natürlichen <sup>13</sup>C-Anteil von 1.1% graphisch reproduzieren läßt (Abb. 1, B).

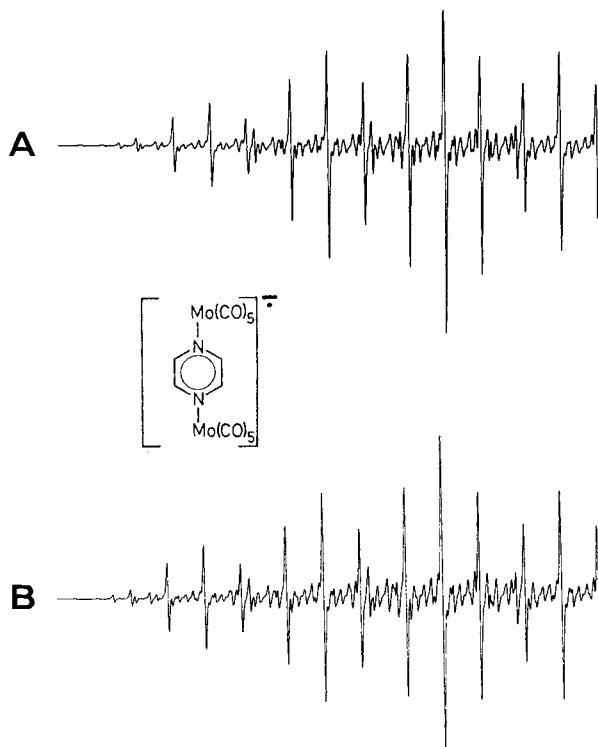


Abb. 1. (A) ESR-Teilspektrum (Tiefeldbereich) des Radikalkomplexes **1a** bei 300 K in DME; (B) Computer-gesteuerte Spektrensyntax unter Berücksichtigung der Isotope <sup>95,97</sup>Mo und <sup>13</sup>C, Linienbreite 0.012 mT, 225 theoretische Linien

**2,5-Dimethylpyrazin:** Das 2,5-Dimethylpyrazin-Radikalanion (**2**)<sup>17</sup> reagiert langsamer als die Stammverbindung **1** mit den Metallcarbonylen, ESR-spektroskopisch läßt sich erst nach einigen Stunden eine vollständige Umsetzung zu den zweikernigen Radikalkomplexen erkennen.

**Tetramethylpyrazin:** Das Einelektronenreduktions-Produkt von Tetramethylpyrazin<sup>18</sup> reagiert mit Mo(CO)<sub>6</sub> und W(CO)<sub>6</sub> in DME zu gelben Lösungen, die jedoch kein ESR-Signal aufweisen.

**Chinoxalin:** Reduziertes Chinoxalin (**3**) liefert bei der Umsetzung mit den Hexacarbonylen von Molybdän und Wolfram zwar rasch Radikale, dabei handelt es sich der ESR-Analyse zufolge jedoch zunächst um 1:1-Radikalkomplexe. In diesen Verbindungen sind sämtliche Wasserstoffatome voneinander verschieden, was sich im ESR-Spektrum durch eine große Anzahl nahezu gleich intensiver Linien manifestiert. Erst nach einigen Stunden wird die Bildung der Bis(pentacarbonyl)-Komplexe registriert.

**Phenazin:** Das Phenazin-Radikalanion (**4**) reagiert nur sehr langsam mit überschüssigem Hexacarbonylmetall, nach etwa einem Tag läßt sich ein vom Ausgangsradikal **4**<sup>20</sup> wesentlich verschiedenes paramagnetisches Teilchen beobachten, bei dem allerdings keine Metallisotopen-Kopplung feststellbar ist.

**4,4'-Bipyridin:** Reduziertes 4,4'-Bipyridin (**5**) reagiert rasch mit Hexacarbonylmolybdän oder -wolfram zu beständigen, grünen Radikalkomplexen, deren ESR-Spektren sowohl Metall- als auch  $^{13}\text{C}$ -Isotopenkopplungen erkennen lassen<sup>1)</sup>.

**(E)-1,2-Di-4-pyridylethen:** Das grüne Radikalanion **6**<sup>19)</sup> setzt sich mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bzw.  $\text{W}(\text{CO})_6$  zu einem weinroten bzw. violetten Radikalkomplex um. Auf Grund der Rotationsbarriere für die formalen Einfachbindungen<sup>19)</sup> werden für die Pyridyl-Protonen unterschiedliche Kopplungskonstanten beobachtet, einschließlich der Metall-Satelliten sind daher 7 verschiedene Kopplungen zu erwarten. Einer der Wasserstoff-Parameter ist jedoch offenbar verschwindend klein, mit den 6 übrigen Kopplungskonstanten lassen sich die komplexen ESR-Spektren reproduzieren (Abb. 2).

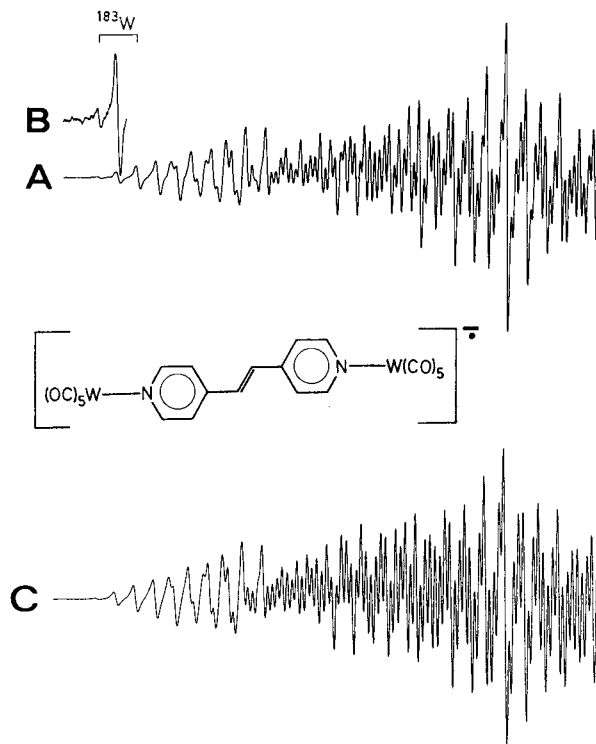


Abb. 2. (A) ESR-Teilspektrum (Tiefeldbereich) des Radikalkomplexes **6b** bei 300 K in THF, die verstärkte Randlinie (B) zeigt die  $^{183}\text{W}$ -Satellitenkopplung. (C) Computer-Simulation des ESR-Spektrums mit den Werten aus Tab. 1 und einer Linienbreite von 0.016 mT, theoretische Linienzahl 1215

In Tab. 1 sind sämtliche ESR-Parameter der Radikalanionen **1–6** sowie der entsprechenden Radikalkomplexe **1a–6a** (Mo) und **1b–6b** (W) zusammengestellt.

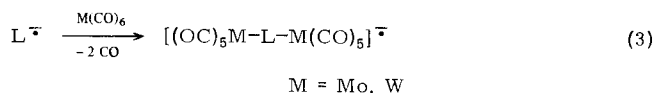
## Diskussion

Bei der Reaktion der heterocyclischen Radikalanionen **1–6** mit überschüssigem Hexacarbonylmolybdän oder -wolfram werden nach Gleichung (3) zweikernige Pentacarbonyl-Radikalkomplexe gebildet.

Tab. 1. ESR-Daten der Radikale **1(a, b)**–**6(a, b)**, Kopplungskonstanten  $a_x$  in mT

Radikal	$a_N$	$a_H$		$a_M$	$a_C(\text{CO})$	$g$
<b>1</b>	0.718	0.264		–	–	2.0035
<b>1a</b>	0.818	0.253		0.150	0.11	2.0042
<b>1b</b>	0.823	0.254		0.286	0.12	2.0061
<b>2<sup>17)</sup></b>	0.667	0.364	0.113 <sup>a)</sup>	–	–	b)
<b>2a</b>	0.770	0.364	0.143 <sup>a)</sup>	0.147	0.08	2.0038
<b>2b</b>	0.768	0.366	0.150 <sup>a)</sup>	0.28	0.12	2.0050
<b>3<sup>21)</sup></b>	0.570	0.333	0.238	0.145	–	b)
<b>3a</b>	0.698	0.324	0.161	0.132 <sup>c)</sup>	0.125	b)
<b>3b</b>	0.708	0.324	0.152	0.130 <sup>c)</sup>	0.249	b)
<b>4<sup>21)</sup></b>	0.515	0.180	0.154	–	–	2.0034
<b>4a</b>	0.562	0.218	0.083 <sup>d)</sup>	b)	b)	2.0035
<b>4b</b>	0.565	0.231	0.071 <sup>d)</sup>	b)	b)	2.0037
<b>5</b>	0.362	0.237	0.044	–	–	2.0032
<b>5a</b>	0.432	0.201	0.071 <sup>c)</sup>	0.088	0.07	2.0039
<b>5b</b>	0.433	0.192	0.080 <sup>c)</sup>	0.163	0.08	2.0050
<b>6<sup>19)</sup></b>	0.250	0.425	0.180	0.025	–	b)
			0.214	0.035		
<b>6a</b>	0.321	0.370	0.151 <sup>b)</sup>	0.070	b)	2.0034
			0.206	0.070 <sup>c)</sup>		
<b>6b</b>	0.321	0.356	0.143 <sup>b)</sup>	0.140	b)	2.0041
			0.196	0.073 <sup>c)</sup>		

a) Kopplungskonstante für Methylprotonen. – b) Nicht berichtet oder nicht beobachtet. – c) Zuordnung der Wasserstoffkopplungen im Komplex analog zum Ausgangsradikal. – d) Zuordnung der Wasserstoffkopplungen nicht sicher.



Durch Alkalimetallreduktion neutraler Bis(pentacarbonylmetall)pyrazin-Komplexe konnten entsprechende Radikale nicht erhalten werden<sup>15)</sup>, wegen der Labilität der zweikernigen Komplexe in Lösung<sup>14,15)</sup> ist offenbar zur Bildung beständiger Radikale ein Überschuß an Hexacarbonylmetall notwendig.

Die Reaktion (3) steht im Einklang mit elektrochemisch erhaltenen Meßergebnissen: Während sich die Heterocyclen **1**–**6** im Bereich von – 1.20 V (Phenazin) bis – 2.28 V (2,5-Dimethylpyrazin) reversibel reduzieren lassen<sup>22)</sup>, folgt der Elektroneneinlagerung bei  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ( $E = -2.31$  V) und  $\text{W}(\text{CO})_6$  ( $E = -2.11$  V) rasch eine Carbonylabspaltung<sup>23)</sup>. Die zweikernigen Komplexe bilden sich offensichtlich unter reduzierenden Bedingungen leichter als aus neutralen Ausgangsverbindungen<sup>8)</sup>, allerdings wird bei sterischer Hinderung eine Erschwerung der Koordination festgestellt<sup>24)</sup>; dies betrifft vor allem die Radikalanionen mit *peri*-Wasserstoff-Wechselwirkung (**3a, b** und **4a, b**) und Methylsubstituenten (**2a, b**), von Tetramethylpyrazin konnte schließlich kein Radikalkomplex mehr hergestellt werden<sup>24)</sup>. Die gebildeten Radikalkomplexe **1a, b**–**6a, b** sind aber durchweg sehr beständig, die Radikalkonzentration in Lösung nimmt auch über Monate hinweg nicht wesentlich ab.

Die Beschreibung dieser Radikalkomplexe als Liganden-zentrierte Radikalanionen mit koordinierten Metallcarbonylfragmenten beruht auf den Ergebnissen der ESR-Untersuchungen, diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die *g*-Faktoren der paramagnetischen Komplexe sind deutlich größer als die der freien, unkomplexierten Radikalanionen (Tab. 1). Nach der Theorie der *g*-Faktoren<sup>25)</sup> werden diese sowohl durch die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten und die Spindichten der beteiligten Atome beeinflusst, andererseits hängt die Größe von *g* aber auch von den Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen des paramagnetischen Zentrums ab<sup>25)</sup>. Für die Radikalkomplexe **1a**, **b** – **6a**, **b** sind wegen der schweren Atome Molybdän und insbesondere Wolfram hohe Spin-Bahn-Kopplungskonstanten zu berücksichtigen, ebenso sind an den koordinierenden Stickstoffatomen hohe Spindichten zu finden<sup>21)</sup>. Da außerdem die ersten Elektronenübergänge für diese Systeme bei recht niedrigen Energien liegen<sup>15)</sup>, kommt auf diese Weise eine relativ starke Beeinflussung des *g*-Faktors zustande, die in diesem Ausmaß bei der Koordination mit Organometall-Kationen  $R_2M^+$  ( $M = B, Al, Ga, In$ ) nicht beobachtet wird<sup>26)</sup>. Bemerkenswert sind die geringen *g*-Faktor-Abweichungen bei den Phenazin-Komplexen **4a** und **b** (Tab. 1), hier ist die Koordination auf Grund sterischer Bedrängnis offenbar beeinträchtigt, was sich auch im Fehlen der Metall-Kopplungskonstanten äußert.

Auch die *Spinverteilung* in den Radikalkomplexen unterscheidet sich merklich von der in den unkomplexierten Heterocyclen. Die  $\alpha$ -Wasserstoff-Kopplungskonstanten werden durch die  $(OC)_5M$ -Koordination in fast allen Fällen etwas geringer, die <sup>14</sup>N-Aufspaltungen sind dagegen in den Komplexen wesentlich größer als in den freien Radikalanionen (Tab. 1). Abweichungen hiervon finden sich an Zentren mit negativen Spinpopulationen (**5**, **6**)<sup>19,21)</sup> sowie bei den durch sterische Hinderung beeinträchtigten Phenazin-Komplexen **4a** und **b**; die größere Methylprotonen-Kopplung in **2a** und **b** läßt wieder auf die Sonderstellung methylierter Pyrazin-Radikalanionen<sup>17,18)</sup> mit ihren ungewöhnlich kleinen<sup>27)</sup>  $CH_3$ -Kopplungskonstanten schließen.

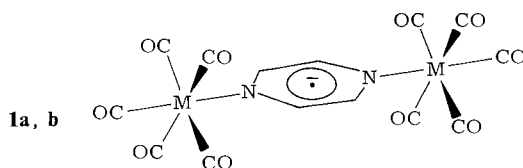
Auffallend ist, daß die Kopplungskonstanten generell in der Reihenfolge  $L^- \rightarrow [(OC)_5Mo - L - Mo(CO)_5]^- \rightarrow [(OC)_5W - L - W(CO)_5]^-$  variieren (Tab. 1), wegen der wahrscheinlich vergleichbaren Bindungslänge  $d_{N-M}$ <sup>28)</sup> (Lanthanidenkontraktion) übt die größere Pentacarbonylwolfram-Gruppe einen stärkeren Koordinationseffekt aus als das Pentacarbonylmolybdän-Fragment.

Der geschilderte Trend, d. h. Verringerung der Spindichte an den Kohlenstoff- $\pi$ -Zentren und Erhöhung der Spinpopulation im Bereich der Metall-Stickstoff-Koordination, wurde auch für paramagnetische Tetracarbonyl-Chelatkomplexe von 2,2'-Bipyridin und 1,4-Diazadienen festgestellt<sup>29-31)</sup>, mit der Verschiebung von Spindichte auf das Koordinationszentrum sind auch Hyperfeinaufspaltungen durch die Atome der Carbonylmetall-Gruppe verbunden.

Die *Metallkopplungskonstanten*  $a_{95,97Mo}$  und  $a_{183W}$  lassen sich bei allen Radikalkomplexen außer den Phenazin-Derivaten feststellen. In den Komplexen **4a** und **b** führt die Wechselwirkung zwischen den Pentacarbonyl-Fragmenten und den beiden *peri*-Wasserstoffatomen vermutlich zur Koordinationsbehinderung und zu Geometrieverzerrungen, die resultierenden Kopplungskonstanten sind mit den für planare Systeme abgeleiteten Modellen nicht mehr gut interpretierbar.

Die beobachteten Metallkopplungen (Tab. 1) lassen sich durch Vergleich mit den isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten in (2) relativieren, die so erhaltenen Verhältnisse  $a_x/A_x^{iso} \leq 0.005$  entsprechen den Werten für andere Koordinationsverbindungen paramagnetischer Heterocyclen **1** – **6**<sup>24,26,32,33</sup>. Bemerkenswert ist, daß die Kopplungskonstanten des schweren Kerns (W) doppelt so groß sind wie die des niedrigeren Gruppenhomologen Mo<sup>30,34</sup>; im Gegensatz zu der Variation bei koordinierten Atomen aus der zweiten<sup>32</sup> und dritten<sup>26</sup> Hauptgruppe ist hier, möglicherweise wegen des infolge Lanthanidenkontraktion vergleichbaren Atom-Abstands  $d_{N-M}$ <sup>28</sup>), die Wechselwirkung mit dem höheren Gruppenhomologen größer<sup>16</sup>.

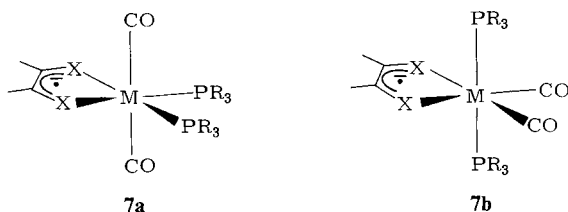
<sup>13</sup>C-Satellitenkopplungen konnten in einigen Fällen beobachtet werden (Tab. 1), besonders günstige Verhältnisse liegen bei den relativ linienarmen ESR-Spektren der Pyrazin-Radikalkomplexe **1a**, **b** vor. Durch Computer-Simulation läßt sich zeigen<sup>1)</sup> (Abb. 1), daß diese Aufspaltung durch *acht* Kohlenstoffatome mit einem natürlichen <sup>13</sup>C-Gehalt von 1.1% zustande kommt, offensichtlich handelt es sich dabei um die Kohlenstoffatome der 8 äquatorialen Carbonylgruppen, d. h. erwartungsgemäß besitzen die Komplexe eine in bezug auf die ESR-Zeitskala stabile, oktaedrische Konfiguration.



Die so bestimmten <sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten lassen sich mit entsprechenden Werten für andere paramagnetische Carbonylkomplexe vergleichen; so wird etwa für mit <sup>13</sup>CO angereichertes [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> eine <sup>13</sup>C-Kopplung von 0.33 mT angegeben<sup>35</sup>.

Dies weist, zusammen mit der Metallisotopen-Kopplung, auf eine deutliche Spindelokalisierung in die Pentacarbonylgruppe hin, wobei sich als Spinübertragungsmechanismus die  $\sigma_{M-CO}^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation<sup>36</sup> anbietet: Die Wechselwirkung des antibindenden Ligandenorbitals  $\pi_5^*$  mit niedrig liegenden, unbesetzten Metallcarbonyl-Orbitalen  $\sigma_{M-CO}^*$ <sup>37</sup>) bewirkt eine Stabilisierung, die sich zum Beispiel in einer wesentlichen Erleichterung der Elektroneneinlagerung manifestiert<sup>15,31</sup>). Der energetischen Stabilisierung entspricht die Spindelokalisierung zum Metallatom und in die für eine  $\sigma/\pi$ -Hyperkonjugation vorteilhaft angeordneten äquatorialen Carbonylgruppen.

Dieser hyperkonjugative Spinübertragungsmechanismus läßt sich nicht nur zur Deutung der Carbonyl-<sup>13</sup>C-Kopplungen, sondern auch zur Rationalisierung der verschiedenen <sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten in paramagnetischen Dicarbyldiphosphan-Komplexen heranziehen. Während *cis*-konfigurierte Radikalkomplexe **7a** relativ kleine



<sup>31</sup>P-Aufspaltungen aufweisen<sup>38)</sup>, enthalten die entsprechenden *trans*-Isomeren die P-Liganden in optimaler Position für  $\sigma_{M-P}^*/\pi^*$ -Hyperkonjugation (**7b**) und besitzen daher auch sehr viel größere <sup>31</sup>P-Kopplungskonstanten<sup>31,38)</sup>.

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

## Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Varian E 9 aufgenommen (X-Band). Als Referenzradikal zur Bestimmung von *g*-Faktoren und Kopplungskonstanten diente das Perylen-Radikalanion<sup>39)</sup>.

Zur Computer-Simulation der ESR-Spektren wurde das Programm ESPLOT<sup>36)</sup> benutzt, die Rechnungen sind an der Univac 1108-Anlage des Hochschulrechenzentrums Frankfurt durchgeführt worden.

Die Herstellung der Radikalkomplexe geschah bei Raumtemperatur in evakuierten, abgeschmolzenen Glasapparaturen nach folgendem Verfahren: Etwa 1 mg des Heterocyclus wird in ca. 1 ml getrocknetem, einkondensiertem THF gelöst und durch Reaktion mit einem frisch erzeugten Kaliumspiegel zum entsprechenden Radikalanion reduziert<sup>17-21)</sup>. Zu dieser Lösung gibt man einen Überschuß (ca. 10 mg) des jeweiligen Metallhexacarbonyls, worauf eine Farbänderung und Gasentwicklung beobachtet werden kann. Nach Beendigung dieser Gasentwicklung wird die Lösung von ungelöstem Metallhexacarbonyl dekantiert. Die gelösten Radikalkomplexe lassen sich dann ESR-spektroskopisch untersuchen.

- 1) Vorläufige Mittel.: *W. Kaim*, Inorg. Chim. Acta **53**, L151 (1981).
- 2) Vgl. z. B. *M. S. Haddad, D. N. Hendrickson, J. P. Cannady, R. S. Drago* und *D. S. Bieksza*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 898 (1979), oder *A. P. Szecsy* und *A. Haim*, ebenda **103**, 1679 (1981).
- 3) *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).
- 4) *J. S. Valentine, A. J. Silverstein* und *Z. G. Soos*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 97 (1974); *A. B. Blake* und *W. E. Hatfield*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 868, und zit. Literatur.
- 5) *E. S. Gould*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4731 (1965); **94**, 4360, 6674 (1972); *A. Haim*, Acc. Chem. Res. **8**, 264 (1975).
- 6) *H. Spiecker* und *K. Wieghardt*, Inorg. Chem. **16**, 1290 (1977); *K. Wieghardt, H. Cohen* und *D. Meyerstein*, Angew. Chem. **90**, 632 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 608 (1978).
- 7) *T. G. Dunne* und *J. K. Hurst*, Inorg. Chem. **19**, 1152 (1980); *A. J. Miralles* und *A. Haim*, ebenda **19**, 1158 (1980).
- 8) *J. H. Fuhrhop, M. Baccouche* und *M. Bünzel*, Angew. Chem. **92**, 320 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 318 (1980).
- 9) *R. W. Callahan, F. R. Keene, T. J. Meyer* und *D. J. Salmon*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1064 (1977).
- 10) *C. Creutz* und *H. Taube*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1086 (1973).
- 11) *T. J. Meyer*, Acc. Chem. Res. **11**, 94 (1978), und zit. Literatur.
- 12) *R. C. E. Belford, D. E. Fenton* und *M. R. Truter*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 17; *B. Morosin, R. C. Hughes* und *Z. G. Soos*, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 762 (1975); *F. A. Cotton* und *T. R. Felthouse*, Inorg. Chem. **19**, 328 (1980); *F. Kubel* und *J. Strähle*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 441 (1981).
- 13) *M. Hanack, F. F. Seelig* und *J. Strähle*, Z. Naturforsch., Teil A **34**, 983 (1979); *O. Schneider* und *M. Hanack*, Angew. Chem. **92**, 391 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 392 (1980); *M. Hanack*, Nachr. Chem. Techn. Lab. **28**, 632 (1980).
- 14) *R. Ernhoffer* und *R. E. Shepherd*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 859.
- 15) *K. H. Pannell* und *R. Iglesias*, Inorg. Chim. Acta **33**, L161 (1979).
- 16) *B. A. Goodman* und *J. B. Raynor*, Adv. Inorg. Radiochem. **13**, 136 (1970).



- 17) C. A. McDowell und K. F. G. Paulus, *Mol. Phys.* **7**, 541 (1964).
- 18) C. A. McDowell und K. F. G. Paulus, *Can. J. Chem.* **43**, 224 (1965).
- 19) C. S. Johnson jr. und R. Chang, *J. Chem. Phys.* **43**, 3183 (1965).
- 20) J. Eloranta, E. Salo und S. Mäkinen, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **34**, 427 (1980).
- 21) J. C. M. Henning, *J. Chem. Phys.* **44**, 2139 (1966).
- 22) B. J. Tabner und J. R. Yandle, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 381.
- 23) Vgl. J. Grobe und H. Zimmermann, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 301 (1981).
- 24) W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **215**, 337 (1981).
- 25) M. H. L. Price, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A* **63**, 25 (1950).
- 26) W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 677 (1981).
- 27) M. Brustolon, C. Corvaja und G. Giacometti, *Theor. Chim. Acta* **22**, 90 (1971).
- 28) F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 1051, Wiley-Interscience, New York 1980.
- 29) R. E. Dessy und L. A. Bares, *Acc. Chem. Res.* **5**, 415 (1972); Y. Kaizu und H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 470 (1972).
- 30) K. D. Franz, H. tom Dieck, U. Krynitz und I. W. Renk, *J. Organomet. Chem.* **64**, 361 (1974).
- 31) H. tom Dieck, K. D. Franz und F. Hohmann, *Chem. Ber.* **108**, 163 (1975).
- 32) W. Kaim, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1110 (1981).
- 33) Vgl. auch W. Kaim, *Chem. Ber.* **114**, 3789 (1981).
- 34) B. R. McGarvey, *Inorg. Chem.* **5**, 476 (1966); R. G. Hayes, *J. Chem. Phys.* **44**, 2210 (1966).
- 35) P. A. Dawson, B. M. Peake, B. H. Robinson und J. Simpson, *Inorg. Chem.* **19**, 465 (1980); vgl. auch P. J. Krusic, J. SanFilippo jr., B. Hutchinson, R. L. Hance und L. M. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2129 (1981).
- 36) Zur  $\sigma_{C-Si}/\pi$ -Hyperkonjugation bei Radikalkationen vgl. H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552, 3573 (1978), oder W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **164**, 281 (1979).
- 37) J. C. Giordan, J. H. Moore und J. A. Tossell, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, im Druck.
- 38) A. Alberti und C. M. Camaggi, *J. Organomet. Chem.* **161**, C63 (1978).
- 39) J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).

[242/81]