

*Journal of Organometallic Chemistry*, 198 (1980) 215–224  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REDOXREAKTIONEN AN NICKELORGANOKOMPLEXEN DURCH NITROSOVERBINDUNGEN UND ALIPHATISCHE ALDEHYDE: MÖGLICHKEITEN DES EINSATZES DER SPINTRAPMETHODE

E. DINJUS \*, D. WALTHER,

*Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Chemie, 69 Jena, Am Steiger 3 (D.D.R.)*

R. KIRMSE und J. STACH

*Karl-Marx-Universität Leipzig, Sektion Chemie, 701 Leipzig, Liebigstrasse 18 (D.D.R.)*

(Eingegangen den 22. April 1980)

### Summary

ESR investigations of the reaction between  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  and aromatic nitroso compounds (RNO) show the formation of paramagnetic, unstable complexes containing the radical  $RNO^{\bullet}$  which is followed by elimination of nitroxide radicals  $C_2H_5(R)NO^{\bullet}$ .

$(bipy)Ni(COD)$  is oxidized by RNO to give nickel(I) species and several trapped radicals derived from COD. In the presence of aldehydes no paramagnetic nickel species, but ethyl radicals and spin adducts of the aldehydes can be observed. The mechanism of the reactions is discussed.

### Zusammenfassung

ESR-Untersuchungen der Reaktion von  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  mit aromatischen Nitrosoverbindungen zeigen zunächst die Bildung von paramagnetischen instabilen Komplexverbindungen mit  $RNO^{\bullet}$  Radikalen, die anschliessend unter Eliminierung von Nitroxidradikalen abreagieren.  $(bipy)Ni(COD)$  reagiert hingegen unter Oxidation des Zentralmetalls zu Nickel(I)-Verbindungen und verschiedenen  $COD^{\bullet}$ -Radikalen.

In Anwesenheit von Aldehyden sind paramagnetische Ni-Spezies nicht nachweisbar. Es können nur Ethylradikale und Spinaddukte der Aldehyde beobachtet werden.

Der Mechanismus der Reaktionen wird diskutiert.

### 1. Einleitung

Über reduktive Eliminierung und oxidative Addition als wesentliche Teilschritte katalytischer Reaktionen an Übergangsmetallverbindungen, ist eine

Vielzahl mechanistischer Untersuchungen publiziert worden [1]. Durch 2,2'-Dipyridyl stabilisierte Nickel(II)- $\sigma$ -Organoverbindungen (bipy)NiR<sub>2</sub> wurden von Yamamoto u.a. in ihrem reaktiven Verhalten gegenüber polaren Olefinen untersucht [2]. Stark  $\pi$ -acide Hetero- $\pi$ -Systeme reagieren unter Bildung von Nickel(0)-Komplexen und Spaltung der Nickel-C- $\sigma$ -Bindung der Ausgangsverbindung [3]. Für den ersten Schritt dieser Reaktionen werden folgende Mechanismen diskutiert: (a) Homolytische Spaltung der Ni-R-Bindung [3], (b)  $\beta$ -Hydridabstraktion unter Bildung von Alkan und Alken aus den entstehenden instabilen Nickel-Hydrid-Spezies und (c) die konzertierte Spaltung von Ni-R-Bindungen unter R-R-Bildung.

Die Reaktion von (bipy)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit aromatischen Nitrosoverbindungen sollte geeignet sein, über diesen Reaktionsschritt weitere Informationen zu gewinnen, da Verbindungen des Typs RNO einerseits als stark  $\pi$ -acide Hetero- $\pi$ -Systeme die reduktive Eliminierung auslösen, andererseits aber auch als Spintraps eventuell entstehende Radikale in Nitroxidradikale überführen und dem ESR-Experiment zugänglich machen sollten [5]. Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit war es, mit Hilfe der Spintrapmethode Hinweise über Anfangsschritte der Aldolkondensation aliphatischer Aldehyde, die durch bestimmte Nickel(0)-Komplexe und Nickel(II)- $\sigma$ -Organoverbindungen ausgelöst wird, zu gewinnen [6].

## 2. Ergebnisse und Diskussionen

Bei der Reaktion von (bipy)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> oder (bipy)Ni(COD) mit Nitrosodurol oder Nitrosomesitylen wird sowohl in Toluol als auch in Benzol ein kompliziertes Reaktionsverhalten beobachtet, das stark von der Temperatur abhängig ist. Anhand der in den ESR-Spektren registrierten paramagnetischen Spezies können folgende Ergebnisse abgeleitet werden.

### 2.1. Reaktion zwischen (bipy)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Nitrosodurol oder Nitrosomesitylen

Beim Start der Reaktion, im Falle von Toluol als Lösungsmittel bei  $T = -78^\circ\text{C}$  und in Benzol unmittelbar nach dem Auftauen der Lösung, werden ESR-Spek-

TABELLE 1

TYPISCHE PARAMETER DES SPIN-HAMILTONOPERATORS DER NITROXIDRADIKALE ERHALTEN DURCH REAKTION VON (bipy)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> MIT NITROSODUROL (ND) UND NITROSOMESITYLEN (NM) (Kopplungskonstanten in G)

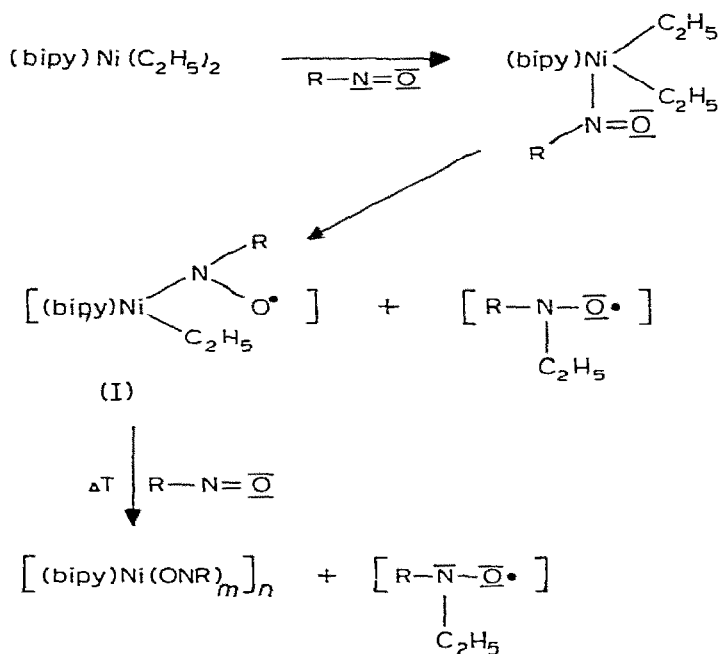
Radikal	Spin-trap	Lösungsmittel	T (°C)	$g_0 \pm 0.0003$	$a_0(\text{N}) \pm 0.10$	$a_0(\text{Hp}) \pm 0.10$	$a_0(^{13}\text{C}) \pm 0.10$
I	ND	Toluol	-80	2.0120	12.87	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
I	ND	Benzol	20	2.0130	12.50	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
I	NM	Benzol	20	2.0130	12.38	<sup>a</sup>	<sup>a</sup>
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	ND	Toluol	20	2.0061	13.58	10.87 (2 H)	6.60
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	NM	Benzol	20	2.0063	12.38	10.38 (2 H)	<sup>a</sup>
$\cdot\text{C}_2\text{H}_5$	ND	Benzol	20	2.0062	13.75	11.15 (2 H)	<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nicht beobachtet.

tren erhalten (Fig. 1a), die auf Grund ihrer Spektrenparameter nur einer Spezies zugeordnet werden können, in der die Nitrosoverbindung unmittelbar am (bipy)Ni-Komplexrumpf koordiniert ist. Diese Struktur wird sowohl durch den relativ hohen  $g_0$ -Wert von  $g_0 = 2.0125 \pm 0.0010$ , die Größe der  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante, die Linienbreite der  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinstrukturlinien von  $H_{pp} \approx 6.5 \text{ G}$  als auch durch das Fehlen anderer Hyperfeinstrukturwechselwirkungen gestützt. Eine Erhöhung der Temperatur der Reaktionslösung (Lösungsmittel Toluol) auf Raumtemperatur oder eine Untersuchung der benzolischen Reaktionslösung wenige Minuten nach dem Auftauen der Lösung hat ein völlig anderes Spektrum zur Folge (Fig. 1b), Auf Grund seiner Spektrenparameter [7] weist dieses Spektrum in guter Ausbeute getrappte Ethylradikale aus (Tabelle 1).

Die experimentellen Ergebnisse stehen mit einem Reaktionsweg entsprechend Schema 1 im Einklang:

SCHEMA 1



Danach greift die Nitrosoverbindung im ersten Schritt die freie Axialposition des planaren Nickelcomplexes an. Durch die Ladungsübertragung vom Zentralatom auf den zusätzlichen  $\pi$ -aciden Liganden wird die homolytische Spaltung der Nickel-Ethyl-Bindung begünstigt, so dass Ethylradikale entstehen, die durch überschüssiges Nitrosodurool getrappt werden. Bei tiefen Temperaturen sind die getrappten Radikale, offensichtlich wegen ihrer Dimerisierung [7], nicht nachweisbar. Erst bei Erhöhung der Temperatur erscheint das typische ESR-Signal für ein Ethyl-duryl-nitroxid-Radikal (Tabelle 1). Obwohl bereits Komplexverbindungen mit koordinierten Nitrosoverbindungen bekannt sind [8], stellt die oben beschriebene Reaktion, die zu I führt, einen der seltenen

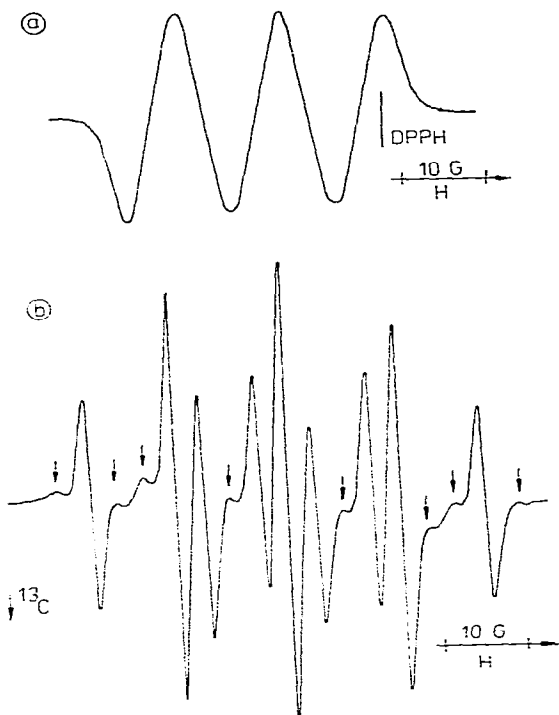


Fig. 1. (a) X-Band ESR-Spektrum des an Nitrosodurool addierten  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$ -Komplexrumpfes, aufgenommen bei  $T = -80^\circ C$  nach vorhergehendem kurzen Mischen der Reaktionspartner bei Raumtemperatur. Lösungsmittel Benzol; (b) X-Band ESR-Spektrum des Ethyl-duryl-nitroxid-Radikals, erhalten von der Reaktionsmischung (a) nach 5 Minuten Verweilzeit bei Raumtemperatur.

Fälle dar, in denen ein Metallkomplexrumpf durch eine Nitrosoverbindung getrappt wird [9].

Die Reaktion zwischen  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  und Nitrosoverbindungen stellt also eine radikalische Eliminierung von Ethylradikalen dar, wobei, bedingt durch die Besonderheiten des verwendeten Liganden, keine Nickel(0)-Verbindungen gebildet werden, sondern paramagnetische Nickel(II)-Komplexe, deren analytische Daten auf eine Clusterstruktur komplizierter Zusammensetzung hinweisen.

## 2.2. Reaktion von $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$ mit Isobutyraldehyd bzw. Propionaldehyd in Anwesenheit von Spintraps

In Gegenwart aliphatischer Aldehyde, die mit  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  allein katalytisch unter Oligomerisation oder Aldolkondensation reagieren [6], sind bei Anwesenheit von Nitrosodurool bzw. Nitrosomesitylen folgende Spezies ESR-spektroskopisch nachweisbar: unmittelbar nach dem Erwärmen der Lösungen auf Raumtemperatur wird zunächst das Spinaddukt der Ethylradikale beobachtet, nach etwa 5 min. treten jedoch Signale auf, die den Spinaddukten von Aldehydradikalen zuzuordnen sind (Fig. 2). Im Gegensatz zur oben beschriebenen Reaktion von  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  mit Nitrosoverbindungen in Abwesenheit von Aldehyden konnten keine ESR-Signale gefunden werden, die auf ein kom-

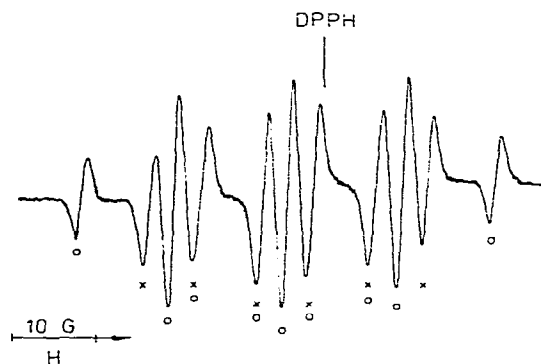
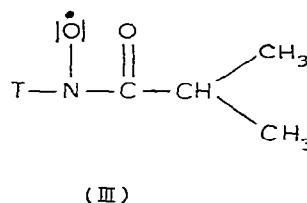
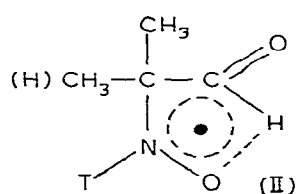


Fig. 2. X-Band ESR-Spektrum einer Reaktionsmischung von  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$ , Propionaldehyd und Nitrosodurol in Benzol, aufgenommen nach einstündigem Stehen der Mischung bei Raumtemperatur. Die Signale des Aldehydradikaladduktes an Nitrosodurol vom Typ II sind durch Kreuze markiert, die des Ethyl-duryl-nitroxid-Radikals durch Kreise.

plexgebundenes Radikal vom Typ I schliessen lassen.

Um zu klären, inwieweit das Auftreten von Aldehydradikalen an das Vorhandensein des Nickelkomplexes gebunden ist und um Aussagen über die Art der Aldehydradikale zu treffen, wurde die Wirkung der Spintraps auf die Aldehyde in Abwesenheit des Nickelkomplexes ESR-spektroskopisch verfolgt. Während in einer Mischung von Propionaldehyd und Nitrosodurol oder Nitrosomesitylen in Benzol oder Toluol in Inertgasatmosphäre keine Radikale auftreten, konnten im Falle des Isobutyraldehydes sowohl in Benzol als auch in Toluol Nitroxidradikale nachgewiesen werden, die von zwei Aldehydradikalen verschiedener Struktur herrühren (II und III).



(T : Duryl – oder Mesityl –)

Die Parameter der Aldehydadduktradikale vom Typ II, insbesondere der gegenüber den Radikalen vom Typ III hohe  $g_0$ -Wert wie auch die Grösse der  $\beta$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten mit einem Proton (Tabelle 2) legen die im obigen Formbild gezeigten Strukturen nahe; alle anderen denkbaren Strukturen haben ein anderes Spektrum zur Folge [10,11].

Aus den diskutierten ESR-Experimenten erscheint folgender Reaktionsmechanismus für die Reaktion von  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  mit aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von Nitrosoverbindungen plausibel: Im ersten Schritt tritt eine Reaktion zwischen dem Nickelkomplex und dem aliphatischen Aldehyd als CH-acider Verbindung ein. Dadurch wird die Bildung eines komplexierten Radikals I verhindert. Im Verlaufe dieser Reaktion bildet sich Ethan, das gas-

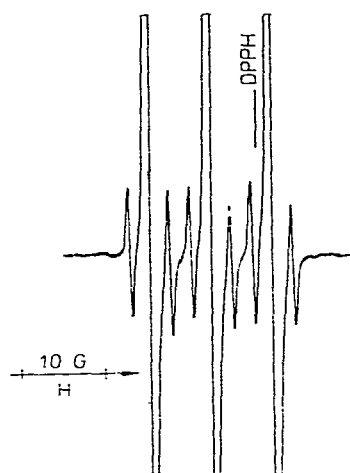


Fig. 3. X-Band ESR-Spektrum des bei der Reaktion von iso-Butyraldehyd und Nitrosodurol in Toluol erhaltenen Acyl-duryl-nitroxidradikals vom Typ III, aufgenommen bei Raumtemperatur bei hoher Verstärkung.

chromatographisch nachgewiesen wurde und sehr wahrscheinlich die Species IV. Bei Untersuchungen am System  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{Phenol}$  stellten Wilke u. a. [12] ebenfalls fest, dass  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit aciden Verbindungen stufenweise reagiert. Im zweiten Schritt greift die Nitrosoverbindung in die Reaktion ein und bewirkt die Bildung des nachgewiesenen Spinadduktes des Ethylradikals. Das Auftreten des Propionaldehydradikal-Spinadduktes legt den Schluss nahe, dass diese von der Reaktion des Spintraps mit dem noch komplexgebundenen "Aldehydanion" herrührt. Gleiches ist auch als Ursache für das im Vergleich zum System Isobutyraldehyd/Spintrap verzögerte Auftreten des Isobutyraldehydradikal-Spinadduktes im System Isobutyraldehyd/ $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{Spintrap}$  anzunehmen. Dabei wird entsprechend der besseren Radikalbildungstendenz

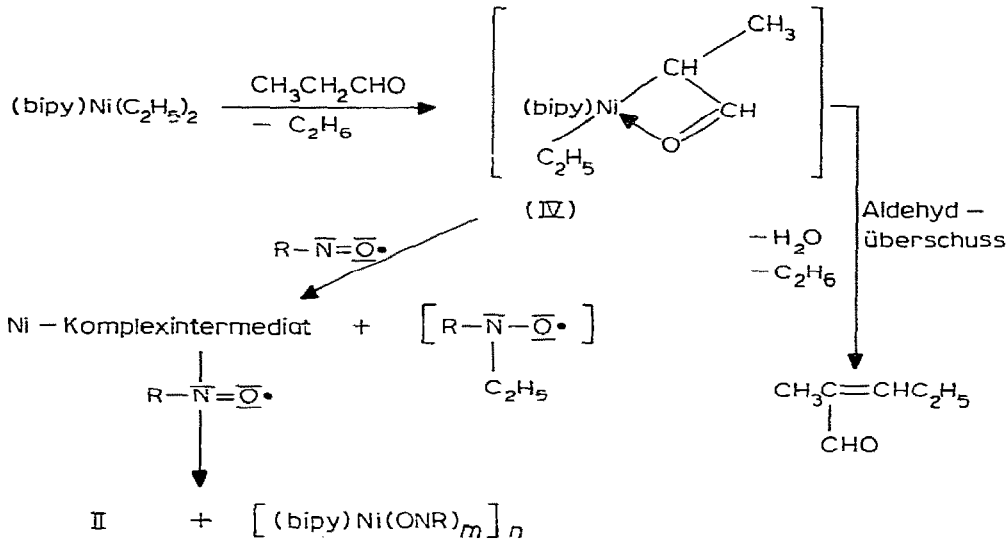
TABELLE 2

PARAMETER DES SPIN-HAMILTONOPERATORS FÜR NITROXIDRADIKALE, ERHALTEN DURCH RADIKALADDITION VON ISO-BUTYRALDEHYD (i-BA) UND PROPIONALDEHYD (PA) AND NITROSODUROL (ND) UNDER NITROSOMESITYLEN (NM) BEI RAUMTEMPERATUR (Kopplungskonstanten in G)

Aldehyd	Spin-trap	Lösungs-mittel	Radi- kal- Typ	$g_0 \pm 0.0003$	$a_0(\text{N}) \pm 0.10$	$a_0(\text{H}) \pm 0.10$	$a_0(\text{X}) \pm 0.05$	<sup>a</sup>
i-BA	ND	Benzol	II	2.0065	13.90	7.10 (1 H)		c
i-BA	ND	Toluol	III	2.0070	7.31	b	4.75	d
i-BA	NM	Benzol	II	2.0065	13.62	6.70 (1 H)		c
i-BA	NM	Toluol	III	2.0070	7.11	b	0.57 (2 H)	e
i-BA	NM	Toluol	II	2.0062	13.50	5.40 (1 H)		c
PA <sup>f</sup>	ND	Benzol	II	2.0065	13.85	6.50 (1 H)		c

<sup>a</sup> Hyperfeinstrukturkopplung mit anderen Kernen. <sup>b</sup> Keine  $\beta$ -Protonen vorhanden. <sup>c</sup> Nicht beobachtet. <sup>d</sup> <sup>13</sup>C-Hyperfeinstrukturkopplung. <sup>e</sup> Hyperfeinstrukturkopplung mit den beiden aromatischen Ringprotonen (*m*-Stellung). <sup>f</sup> Spektrum wird erst nach Zutritt von Luft beobachtet.

SCHEMA 2



des Isobutyraldehyds dessen Radikal-Spinaddukt wesentlich schneller gebildet als das des Propionaldehydes.

In Schema 2 ist der diskutierte Reaktionsverlauf für Propionaldehyd zusammengefasst.

### 2.3. Reaktion zwischen $(bipy)Ni(COD)$ und Nitrosodurol oder Nitrosomesitylen

Bei der Reaktion von  $(bipy)Ni(COD)$  mit den Nitrosoverbindungen werden sofort nach dem Start der Reaktion [siehe 1a] paramagnetische Spezies nachgewiesen, die für Nickel(I)-Verbindungen sprechen (Tabelle 3 und Fig. 4a). Im weiteren Verlauf der Reaktion (Temperaturerhöhung auf Raumtemperatur und Reaktionszeiten 5 min) werden Nitroxidradikalspektren beobachtet. Entsprechend ihren Parametern sind diese mindestens 2 unterschiedlichen, vom COD abgeleiteten getrappten Radikalen zuzuordnen (Tabelle 3 und Fig. 4b). Auf

TABELLE 3

PARAMETER DES SPIN-HAMILTONOPERATORS DER "NITROXIDRADIKALE", ERHALTEN DURCH REAKTION VON  $(bipy)Ni(COD)$  MIT NITROSODUROL (ND) UND NITROSOMESITYLEN (NM): (a) STARTPHASE, (b) NACH ERWÄRMEN (Kopplungskonstanten in G)

Spin-trap	Lösungsmittel	$g_0 \pm 0.0003$	$a_0(N) \pm 0.10$	$a_0(H_p) \pm 0.10$	Radikal-Typ
ND	Toluol <sup>a</sup>	2.030	—	—	Ni <sup>I a</sup>
	Toluol <sup>b</sup>	2.0060	13.50	5.50 (1 H)	COD
ND	Benzol <sup>a</sup>	2.002	—	—	Ni <sup>I b</sup>
	Benzol <sup>b</sup>	2.0065	13.63	7.00 (1 H)	COD
NM	Benzol <sup>a</sup>	2.002	—	—	Ni <sup>I b</sup>
	Benzol <sup>b</sup>	2.0066	13.75	5.75 (1 H)	COD

<sup>a</sup> Nickel(I)-Komplexintermediat. <sup>b</sup> Nickel(I)-Komplexradikal.

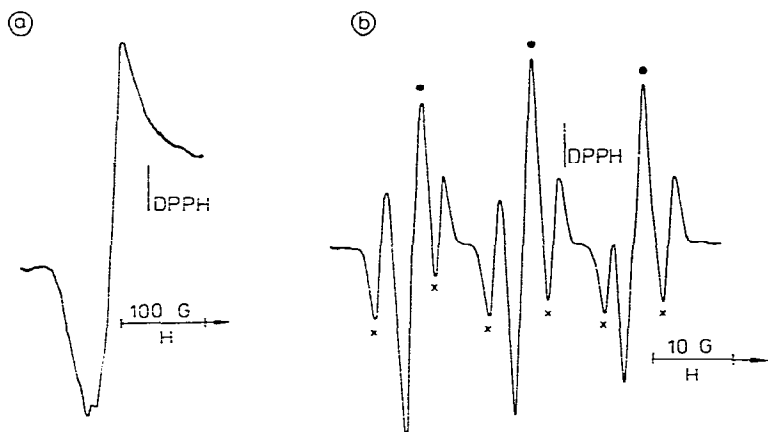


Fig. 4. (a) X-Band ESR-Spektrum des bei der Reaktion von  $(bipy)Ni(COD)$  mit Nitrosodurol in Toluol erhaltenen Nickel(I)-Komplexintermediat aufgenommen bei  $T = -80^{\circ}C$ ; (b) X-Band ESR-Spektrum einer Reaktionsmischung von  $(bipy)Ni(COD)$  und Nitrosodurol in Benzol nach halbstündigem Stehen bei Raumtemperatur. Die Kreuze markieren die Signale des COD-Radikals; die Punkte markieren die Signale des im Reaktionsverlauf entstehenden Bis(duryl)nitroxid-Radikals.

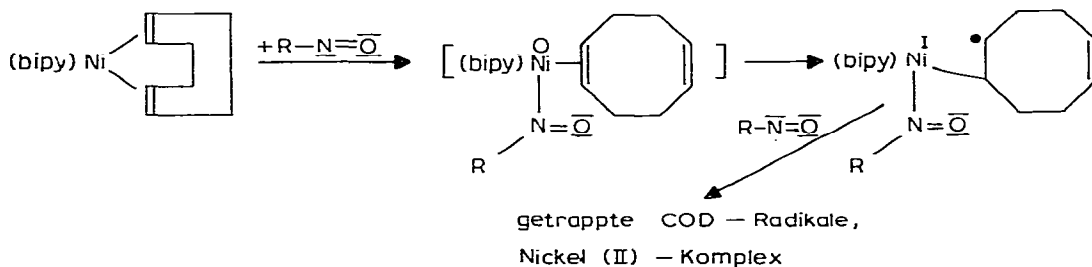
Grund der gefundenen  $^{14}N$  und  $\beta$ - $^1H$ -Kopplungskonstanten kann es sich dabei nur um solche handeln, die sich in der geometrischen Anordnung der Doppelbindung zum Radikalkohlenstoff unterscheiden.

Eine naheliegende Erklärung für die erhaltenen Ergebnisse ist die Einelektronenoxidation des Zentralatoms der formalen Oxidationsstufe Null durch die Nitrosoverbindung, die andererseits das in der Koordinationssphäre befindliche aktivierte COD zu trappen in der Lage ist. Im unkomplexierten Zustand reagiert COD mit den Nitrosoverbindungen unter den gewählten Bedingungen (Raumtemperatur, benzolische Lösung) nicht. Somit kann der erste Reaktionsschritt wie im Schema 3 formuliert werden. Anschliessend erfolgt die Abspaltung getrappter COD-Radikale unterschiedlicher Struktur und die Oxidation zum Nickel(II)-Komplex, der die gleiche Zusammensetzung besitzt, wie das stabile Endprodukt der Reaktion zwischen  $(bipy)Ni(C_2H_5)_2$  und Nitrosoverbindungen.

#### 2.4. Reaktion von $(bipy)Ni(COD)$ mit Isobutyraldehyd und Propionaldehyd in Anwesenheit der Spintrap

Das ESR-Experiment zeigt, dass im System  $(bipy)Ni(COD)/Propionaldehyd/$

SCHEMA 3





Spintrap weder Nickel(I)-Spezies noch spingetrappte COD-Radikale beobachtet werden. Stattdessen tritt das Spin-Addukt des Propionaldehyds auf, das bereits unter 2.2. beschrieben wurde. Damit sind eindeutige Aussagen über den Reaktionsverlauf möglich: Im ersten Reaktionsschritt wird COD durch Propionaldehyd substituiert. Da freies COD mit Spintrap nicht reagiert, wird das Ausbleiben von spingetrappten COD-Radikalen verständlich. Andererseits wird der Propionaldehyd durch Komplexbildung an der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Bindung so weit aktiviert, dass, im Unterschied zum freien Propionaldehyd, eine Reaktion mit dem Spintrap erfolgt. Diese Aktivierung ist auch die notwendige Voraussetzung für den einleitenden Schritt der katalytischen Aldolkondensation durch bestimmte Nickel(0)-Komplexe hoher Elektronendichte am Zentralatom [6]. Auch im System (bipy)Ni(COD)/Isobutyraldehyd/Spintrap sind analoge ESR-Spektren zu beobachten.

### 3. Schlussfolgerungen

Stark  $\pi$ -acide Hetero- $\pi$ -Systeme wie aromatische Nitrosoverbindungen RNO bewirken bei der Reaktion mit (bipy)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> eine homolytische Spaltung der Ni—C- $\sigma$ -Bindung. Nach Koordination eines RNO' Radikals am Zentralatom kann die Bildung von Ethylradikalen in Form der Nitroxide als Folge der spintrap-induzierten radikalischen Reaktion nachgewiesen werden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von aliphatischen Aldehyden wird die  $\alpha$ -CH-Aktivierung der Aldehyde, die bei der komplexkatalysierten Aldolkondensation angenommen wurde [6], durch Ethanbildung und den Nachweis spingetrappter Aldehydradikale belegt.

(bipy)Ni(COD) reagiert mit RNO unter Oxidation zu einer Nickel(I)-Spezies und COD-Radikalen, die als Spinaddukte mit RNO nachgewiesen werden konnten. Aldehyde unterdrücken diese Reaktion infolge Substitution des COD. Auch für diesen Fall kann die  $\alpha$ -CH-Aktivierung der Aldehyde durch entsprechende Radikale nachgewiesen werden.

Die  $\alpha$ -CH-Aktivierung aliphatischer Aldehyde am Komplexrumpf bipy-Ni, die normalerweise zu instabilen, schnell weiterreagierenden Spezies führt (Aldolkondensation, u.a.) und somit dem direkten Nachweis entzogen wird, konnte durch das Auffinden der Aldehyd-Spinaddukte ESR-spektroskopisch bewiesen werden.

### 4. Experimentelles

(bipy)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und (bipy)Ni(COD) wurden wie früher beschrieben hergestellt [2,13].

*Vorbereitung der Proben für die ESR-Messungen:* Die Reaktanden, in Benzol oder Toluol gelöst, wurden nach dem Überschichtungsprinzip bei tiefen Temperaturen (−78°C) in geeignete Probenröhrchen gefüllt, um eine Reaktion bis zum ESR-Experiment weitestgehend zu verhindern. Alle Operationen erfolgten unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Verwendung von gereinigtem Argon. Die Konzentrationen an Komplexverbindungen waren  $2 \times 10^{-3}$  Mol/l. Spintrap wurde im molaren Verhältnis oder in doppelter Konzentration zugesetzt. Die Konzentrationen an aliphatischen Aldehyden betragen  $10^{-1}$  Mol/l.

Alle ESR-Messungen wurden im X-Band ( $\nu$  9.3 GHz) an einem "E-112" Spektrometer der Firma Varian (USA) im Temperaturbereich von  $123 \leq T \leq 295$  K durchgeführt.

Die erhaltenen Nitroxidradikal-ESR-Spektren können mit dem nachstehenden isotropen Spin-Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$\mathcal{H}_{sp} = \beta g_0 \hat{S} \vec{H} + a_0(N) \hat{S} \hat{I}(N) + \sum_{i=1}^n a_{oi}(H) \hat{S} \hat{I}_i(H) + a_o(^{13}C) \hat{S} \hat{I}(^{13}C)$$

Hierbei ist  $g_0$  der gemittelte  $g$ -Tensor,  $a_0(N)$ ,  $a_{oi}(H)$  und  $a_o(^{13}C)$  sind die entsprechenden isotropen Hyperfeinstrukturkopplungskonstanten, die von der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Kernen der Isotope  $^{14}N$ ,  $^1H$  und  $^{13}C$  herrühren. Alle anderen Symbole haben ihre übliche Bedeutung.

## Literatur

- 1 (a) J.H. Elson, D.G. Morrell und J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, **84** (1975) C7; (b) J.K. Kochi, *Accounts Chem. Res.*, **7** (1974) 351; (c) M.F. Lappert und P.W. Lednor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 948; (d) P.K. Wong, K.S.Y. Lau und J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 5956; (e) J.K. Stille und K.S.Y. Lau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5841; (f) T. Yamamoto und A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, **117** (1967) 365; (g) M.J.S. Gynane, M.F. Lappert und S.J. Miles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 192.
- 2 T. Yamamoto, A. Yamamoto und S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3350.
- 3 D. Walther, *Z. Chem.*, **17** (1977) 348.
- 4 T. Yamamoto, Y. Nakamura und A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **49** (1976) 191.
- 5 (a) E.G. Janzen, *Accounts Chem. Res.*, **4** (1971) 31; (b) C. Lagercrantz, *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 3466.
- 6 D. Walther und E. Dinjus, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **440** (1978) 22.
- 7 S.R. Terabe, K. Kuruma und R. Konaka, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1973) 1252.
- 8 (a) C.J. Popp und R.O. Radsgale, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1845; *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1822; (b) S. Otsuka, Y. Aotani, Y. Tatsung und T. Yoshida, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 656; (c) D. Mansay, M. Dreme, S.C. Chottard und J. Guilhem, *J. Organometal. Chem.*, **161** (1978) 207.
- 9 A. Hudson, M.F. Lappert und B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 551.
- 10 A. Mackor, T.A.J.W. Waier und Th.J. de Boer, *Tetrahedron*, **24** (1968) 1623.
- 11 R. Kirmse, J. Stach, E. Dinjus und D. Walther, *Z. Chem.*, im Druck.
- 12 G. Wilke und G. Herrmann, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 591.
- 13 (a) T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, A. Yamamoto, K. Morifuji und S. Ikeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 5198; (b) H. Mori, K. Ikeda, J. Nagaoka, S. Hirayanagi, M. Ikeyama und A. Kihl, *Japan Pat.* 70/28574 (1970); *Chem. Abstr.*, **74** (1971) 3729; (c) E. Dinjus, *Dissertation*, Jena, 1973.