

Journal of Organometallic Chemistry, 215 (1981) 325–335
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ALUMINIUMORGANISCHE RADIKALKOMPLEXE VON N-HETEROZYKLEN

I. PYRIDIN-DERIVATE *

WOLFGANG KAIM *

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. Januar 1981)

Summary

The reduction behaviour of pyridine derivatives in the presence of organoaluminum compounds has been studied by high resolution ESR spectroscopy. Pyridine as well as 4,4'-bipyridine react with AlR_3 ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, Cl$) and alkali metals in THF to form persistent blue radical cation complexes of the violene type, which have the coordinatively unsaturated AlR_2 substituents presumably solvated by THF molecules. 2,2'-Bipyridine reacts with alkyl- or aryl-aluminum compounds and alkali metals to yield neutral radicals, whose chelate structure leads to a coordinatively saturated aluminum atom. Therefore, these radicals are persistent also in non-coordinating solvents. The ESR data of the organoaluminum radicals indicate a distinct spin redistribution on complexation which is accompanied by radical stabilization.

Zusammenfassung

Das Reduktionsverhalten von Pyridin-Derivaten in Gegenwart aluminiumorganischer Verbindungen wurde mittels hochauflösender ESR-Spektroskopie untersucht. Sowohl Pyridin als auch 4,4'-Bipyridin reagieren mit AlR_3 ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, Cl$) und Alkalimetallen in THF unter Bildung beständiger, blauer Radikalkation-Komplexe vom Violen-Typ, in denen die koordinativ ungesättigten AlR_2 -Substituenten wahrscheinlich durch THF-Moleküle solvatisiert sind. 2,2'-Bipyridin reagiert mit Aluminiumorganen und Alkalimetall zu neutralen Radikalen, deren Chelatstruktur zu einem koordinativ gesättigten

* Vorläufige Mitteilung Ref. 1.

Aluminiumatom führt; die Radikale sind daher auch in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln beständig. Die ESR-Daten der aluminiumorganischen Radikale zeigen eine deutliche Spin-Umverteilung durch Komplexbildung an, damit verbunden ist eine Radikal-Stabilisierung.

Einleitung

Aluminiumorganische Radikale sind bislang kaum systematisch untersucht worden [2], obwohl sich das Element auf Grund seiner nuklearen Eigenschaften gut für resonanzspektroskopische Messungen eignet: ^{27}Al , 100% nat. Häufigkeit, $I = 5/2$, $A_{\text{iso}} = 98.3$ mT [3]. Zwar bilden Aluminiumverbindungen als Lewis-Säuren Addukte mit paramagnetischen Donatoren wie zum Beispiel Nitroxiden [4], Semichinonen [5–7], Aroxylen [8] * und d^1 -Metallsystemen [9,10]; andererseits sind aber von reinen Aluminiumorganen nur die in Matrix erzeugten Spezies $\text{AlR}_3^{\cdot -}$ und $\text{R}_2\text{C}^{\cdot -}\text{AlR}_3$ bekannt [11]. Als paramagnetische Koordinationsverbindungen des Aluminiums sind ferner der Komplex $\text{Al}(\text{bipy})_3$ [12] sowie die Addukte von Al-Atomen mit Ethylen und Acetylen [13] zu nennen, mehrere weitere Veröffentlichungen [14–24] mit insbesondere stickstoffhaltigen aluminiumorganischen Radikalen enthalten entweder keine oder eine unzutreffende Charakterisierung der paramagnetischen Spezies.

Wie vor kurzem mitgeteilt [1], lassen sich jedoch durch Reaktion von AlR_3 und bestimmten Aza-Aromaten mit Alkalimetall beständige Radikalkomplexe herstellen und ESR-spektroskopisch identifizieren. Im folgenden wird über die Resultate bei Pyridin-Derivaten berichtet; das Reduktionsverhalten von $\text{AlR}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ -Systemen war bereits Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen gewesen [14–20].

Ergebnisse

Bei der Reaktion von Alkalimetallen (Li, Na, K) mit überschüssigem Pyridin/Trimethylaluminium in THF entstehen allmählich blaue Lösungen, die ein intensives ESR-Signal aufweisen. Hochauflösung offenbart ein Spektrum mit einer zunächst wenig charakteristischen Hyperfeinaufspaltung (Fig. 1: A), das sich jedoch nach Verstärken im ungestörten Randbereich (Fig. 1: B) analysieren und graphisch reproduzieren lässt (Fig. 1: C).

Die Multiplizitäten sowie die Größenordnungen der Kopplungskonstanten legen nahe dass es sich bei dem beobachteten Radikal um ein 4,4'-Bipyridin-Derivat handelt, in der Tat ergibt die Verwendung von 4,4'-Bipyridin in THF an Stelle von Pyridin ein identisches ESR-Spektrum. Eine weitere Bestätigung der getroffenen Zuordnung lässt sich durch Reaktion von Pyridin- d_5 erhalten; die Wasserstoffkopplungskonstanten ermässigen sich auf etwa 1/7, während die Linienanzahl durch den Übergang von ^1H ($I = 1/2$) nach ^2H ($I = 1$) ansteigt (Tab. 1).

* Bei dem Radikal in [8], vermutlich der Komplex eines sterisch gehinderten Aroxyls mit einem $\text{AlR}_2^{\cdot -}$ -Ion, sind die in [8] angegebenen Ladungsvorzeichen zu vertauschen.

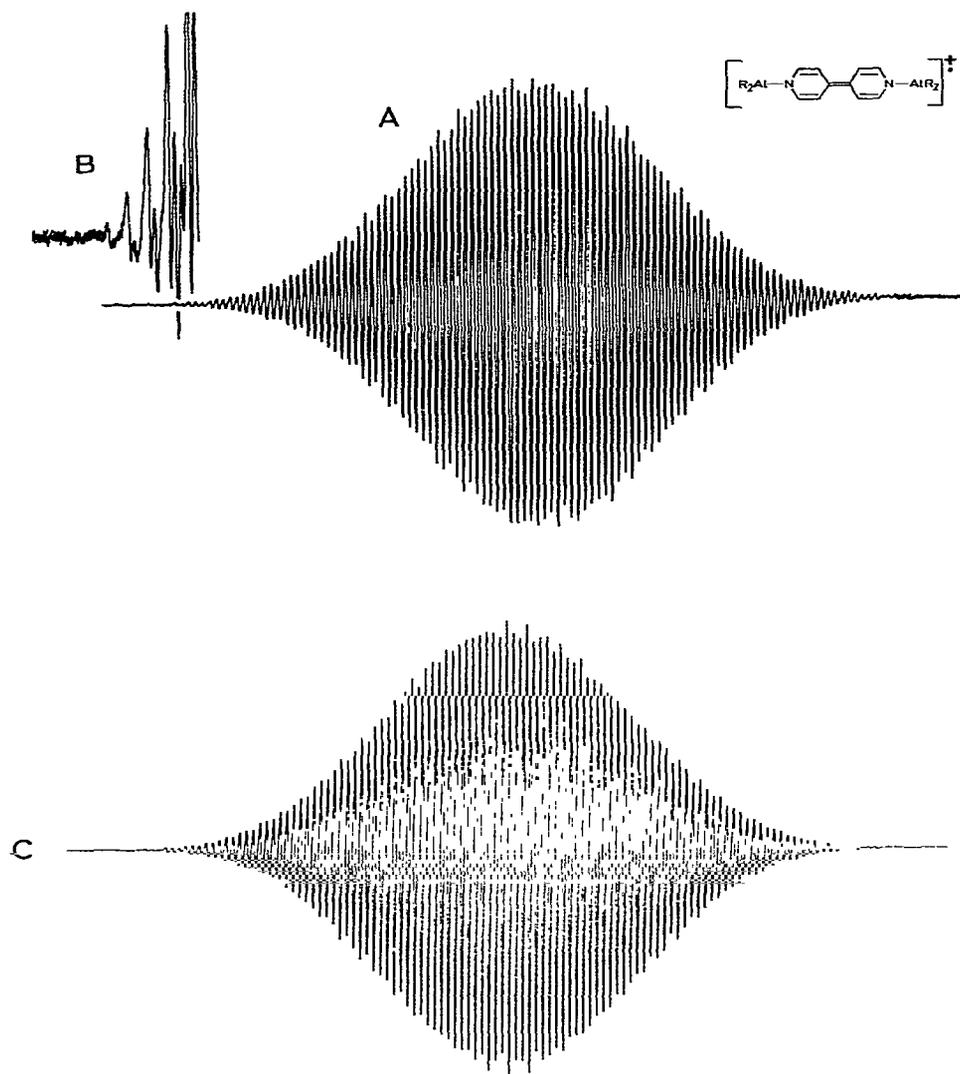


Fig. 1. (A) ESR-Spektrum des in der Reaktion von Pyridin und Trimethylaluminium mit Natrium in THF entstehenden Radikals. Verstärkung des Randbereiches (B) erlaubt die Analyse des Spektrums und seine graphische Simulation (C) bei einer Linienbreite von 0.010 mT. Theoretische Linienzahl: 1375.

Die Reaktion von Triethylaluminium mit Pyridin (oder 4,4'-Bipyridin) und Alkalimetall in THF führt zu ähnlichen Ergebnissen, die ESR-Kopplungskonstanten sind geringfügig verschieden von denen des Methylderivats (Tab. 1). Ebenso reagiert auch Triphenylaluminium unter Bildung eines blauen Radikals mit dem g -Faktor 2.0030, eine relativ grosse Linienbreite verhinderte jedoch die vollständige Analyse des zugehörigen ESR-Spektrums. Da auch das Reduktionsverhalten des Systems $\text{AlCl}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen war [15–17,20], ist hierfür ebenfalls eine Alkalimetallreduktion in THF durchgeführt worden. Das in [17] veröffentlichte ESR-Spektrum der resul-

TABELLE 1

ESR-PARAMETER VON 4,4'-BIPYRIDIN-RADIKALIONEN, KOPPLUNGSKONSTANTEN a_X IN mT

		R = CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	[25]
a_N	0.362	0.352	0.348	0.354	0.323
a_{H_2}	0.044	0.096 ^a	0.099	0.115	0.157
a_{H_3}	0.237	0.192 ^a	0.190	0.177	0.133
a_{Al}		0.128	0.134	0.177	0.339 ^b
g	2.0032	2.0030	2.0030	2.0033	

^a Nach Deutierung: $a_{D_2} = 0.015$ mT, $a_{D_3} = 0.030$ mT. ^b N-Methyl-Kopplungskonstante.

tierenden blauen Lösung lässt sich reproduzieren (Fig. 2: A), die Analyse dieses Spektrums weicht jedoch ab von der in [17] angegebenen Interpretation (die im übrigen ein diamagnetisches Molekül darstellt): Eine sorgfältige Computer-

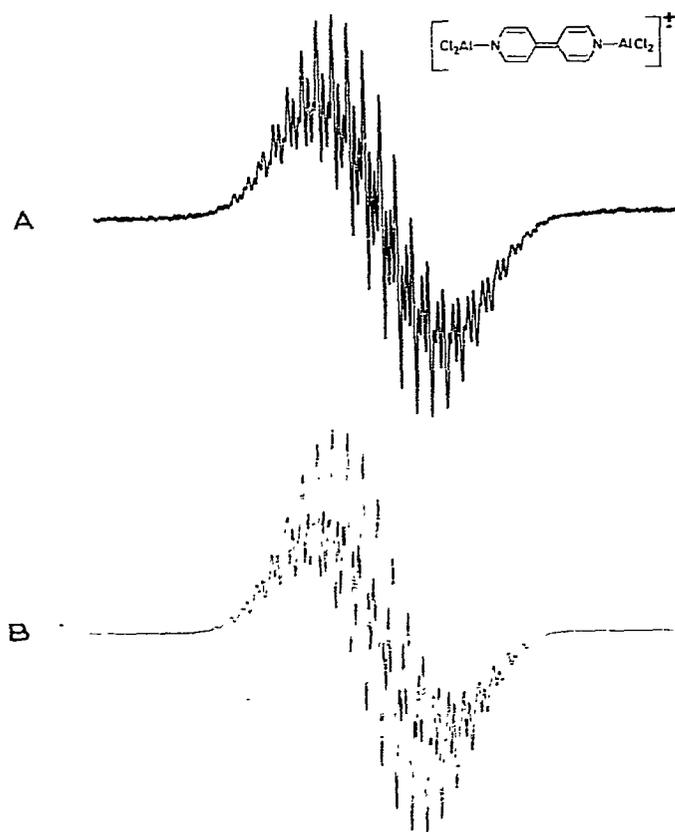


Fig. 2. (A) ESR-Spektrum des Radikals aus der Reaktion von Kalium Pyridin und Aluminiumchlorid in THF. (B) Computer-Reproduktion mit einer Linienbreite von 0.070 mT.

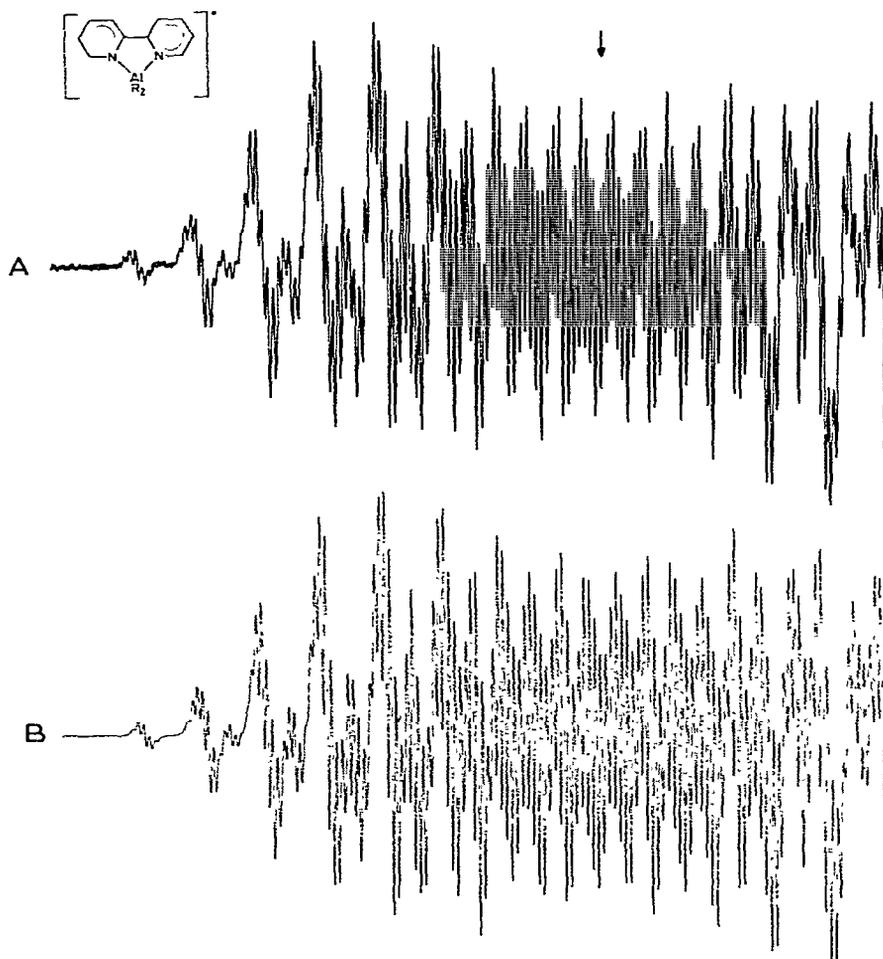


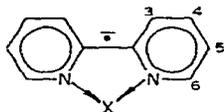
Fig. 3. (A) Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum des Radikals, welches in der Reaktion von 2,2'-Bipyridin und $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit Natrium in Benzol gebildet wird; der Pfeil zeigt das Spektrenzentrum an. (B) Computer-Simulation mit einer Linienbreite von 0.018 mT, 2430 theoretische Linien.

Simulation (Fig. 2: B), welche insbesondere die erhebliche Linienbreite sowie die Gesamtaufspaltung des Spektrums berücksichtigt, legt auch hier die Struktur eines kationischen 4,4'-Bipyridin-Komplexes nahe (Tab. 1). Diese Charakterisierung steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der Deuterierungsexperimente in [17], die darin gezeigte Computer-Simulation ergibt hingegen keine befriedigende Übereinstimmung mit dem experimentellen ESR-Spektrum.

4-Methyl- und 4-t-Butylpyridin reagieren mit AlR_3 und Natrium in THF unter Gelbfärbung, ein beständiges Radikal wird nicht beobachtet.

2,2'-Bipyridin bildet mit aluminiumorganischen Verbindungen gelbe Komplexe [18,26]. Reduziert man diese in Gegenwart von weiterem AlR_3 mit Natrium in THF, Benzol oder n-Heptan, so entstehen gelb-grüne [18] Lösungen von sehr beständigen Radikalen. Das hochaufgelöste ESR-Spektrum des Methylderivats (Fig. 3: A) zeigt die Anwesenheit nur einer Organoaluminium-

TABELLE 2

ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN a_X (mT) PARAMAGNETISCHER 2,2'-BIPYRIDYNKOMPLEXE

X	a_N	a_{H_3}	a_{H_4}	a_{H_5}	a_{H_6}	a_X	
Na ⁺	0.261	0.121	0.121	0.470	0.057	0.057 ^d	[27] ^a
Zn(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	0.285	0.063	0.217	0.348	0.063	^c	[28]
Al(CH ₃) ₂ ⁺	0.304	0.026	0.259	0.304	0.026	0.404 ^e	^b
Al(C ₂ H ₅) ₂ ⁺	0.300	0.028	0.270	0.300	0.028	0.436 ^f	^b
Al(C ₆ H ₅) ₂ ⁺	0.29	^c	0.29	0.29	^c	0.39 ^g	
CH ₂ ²⁺	0.434	0.023	0.281	0.239	0.065	2.424 ^h	[29] ^a

^a Zuordnung verändert [46]. ^b Zuordnung in [1] vertauscht auf Grund fehlerhafter Zählweise. ^c Nicht beobachtet. ^d a_{23Na} . ^e a_{27Al} ; bei 200 K: 0.420 mT. ^f a_{27Al} ; bei 200 K: 0.452 mT. ^g a_{27Al} . ^h N-Methylen-Kopplungskonstante.

Gruppe im Radikal, es lässt sich mit den in Tab. 2 angegebenen Kopplungskonstanten sehr gut reproduzieren (Fig. 3: B).

Ein ähnliches ESR-Spektrum wird bei der Reaktion mit Triethylaluminium oder Diethylaluminiumchlorid erhalten, dieses Radikal II (R = C₂H₅) besitzt eine etwas grössere ²⁷Al-Kopplung (Tab. 2). Auch Triphenylaluminium bildet einen entsprechenden Radikalkomplex, wie im 4,4'-Bipyridinderivat ist die Linienbreite relativ gross.

Diskussion

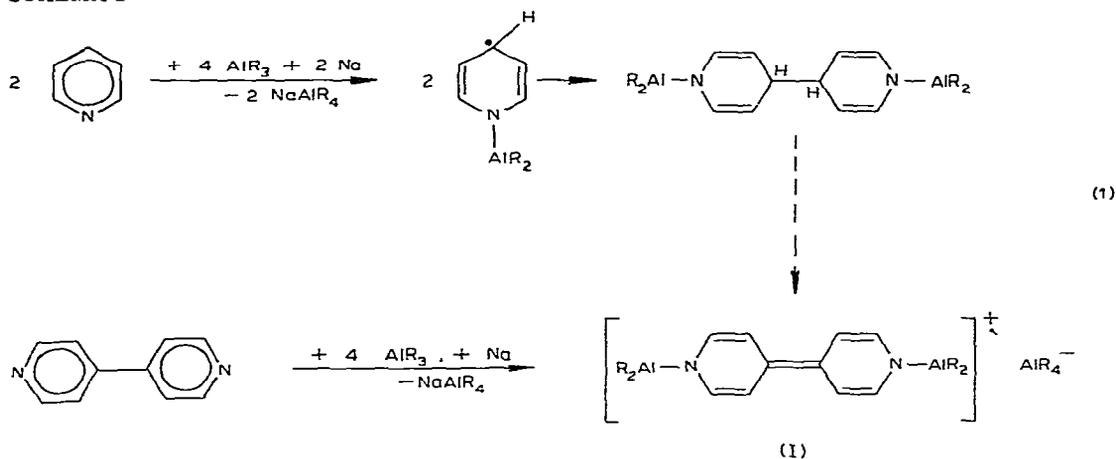
Reaktionsverhalten

Sowohl Pyridin als auch 4,4'-Bipyridin reagieren mit AlR₃ (R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅, Cl) und Alkalimetall zu sehr beständigen blauen Radikalen, welchen der ESR-Analyse zufolge die Konstitution eines 4,4'-Bipyridin-Derivats zukommt. Diese paramagnetischen Lösungen wurden zwar bereits mehrfach bei der elektrolytischen oder Alkalimetall-Reduktion von Pyridin/AlR₃-Komplexen beobachtet [14–17,19,20], wegen unzureichender ESR-Analyse ist ihre Struktur jedoch, trotz des Auftretens von 4,4'-Bipyridin als Hydrolyse-Produkt [15,19,20], nicht erkannt worden. Die Dimerisation von 4-unsubstituierten Pyridinen unter reduzierenden Bedingungen und die Entstehung von 4,4'-Bipyridin-Radikalen ist eine sowohl synthetisch [30,31] wie auch spektroskopisch [31] wohlbekannte Reaktion, sie wird durch Ionenpaarbildung [32], Protonierung [33] oder Alkylierung [33,34] gefördert.

In analoger Weise ist für die Bildung der blauen Radikale ein Mechanismus nach (1) anzunehmen, wobei auch insbesondere der erheblichen Eigendissoziation von Aluminiumalkylen und -halogeniden $2 AlR_3 \rightleftharpoons AlR_2^+ + AlR_4^-$ in koordinierenden Lösungsmitteln [35–37] Rechnung getragen wird (Schema 1).

Die ESR-spektroskopisch ermittelte Struktur der Radikale I steht auch im Einklang mit der intensiven, blauen Farbe der paramagnetischen Lösungen, eine langwellige Absorption bei ca. 600–700 nm ist charakteristisch [38] für 4,4'-Bipyridin-Radikalkationen ("Violene" [38,39]).

SCHEMA 1

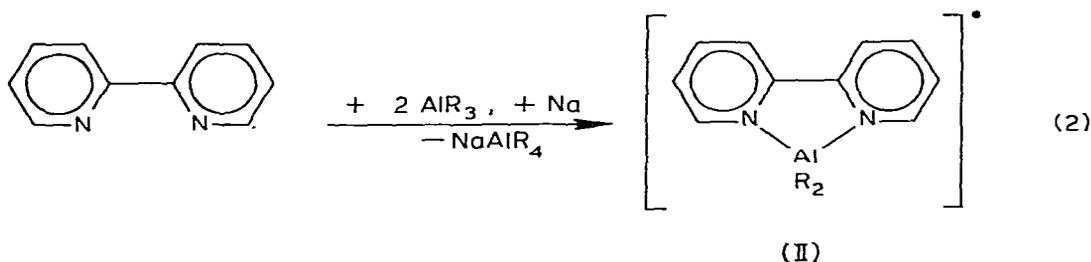


Da der *N*-Substituent AlR_2 ein koordinativ ungesättigtes Aluminiumatom aufweist, findet vermutlich Solvataion durch THF-Moleküle des Lösungsmittels statt, ESR-spektroskopisch lässt sich eine solche Koordination jedoch nicht überprüfen [40]. Hinweise auf eine derartige, zusätzliche Koordination des Aluminiumatoms finden sich aber in den Arbeiten von Lehmkuhl et al. [15,17], die bei der Elementaranalyse der isolierten blauen Komplexe immer Verhältnisse $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{AlR}_2 > 1$ gefunden hatten (Koordination von Pyridin).

Verhindert man die langsam verlaufende Eliminierung im primären Pyridin-Dimerisationsprodukt (1) völlig durch Einführung von schlechten Abgangsgruppen *R* in 4-Position, dann lässt sich kein Radikal nachweisen; eine Dissoziation des Tetrahydro-4,4'-bipyridin-Systems in Pyridinyl-Radikale [41] findet, zumindest bei Raumtemperatur, nicht statt.

2,2'-Bipyridin reagiert mit AlR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) und Alkalimetall zu einem Radikal II, welches auf Grund der ESR-Analyse nur ein Aluminiumatom enthält und dementsprechend Chelatstruktur aufweisen sollte (Schema 2).

SCHEMA 2



Die Komplexierung von AlR_2^+ auch in nicht-kordinierenden Lösungsmitteln ist durch die guten Komplexbildungseigenschaften von 2,2'-Bipyridin und durch die resultierende koordinative Absättigung des Aluminiumatoms in II begünstigt. Sowohl die Beständigkeit als auch die ESR-Parameter der neutralen Radikale II sind nahezu unabhängig vom Koordinationsvermögen des Lösungsmittels.

Metallorganische Radikale vom Typ II sind in einigen Fällen bereits beobachtet worden: So führt die Reaktion von $RZnCl$ mit Lithium-2,2'-Bipyridin zu Radikalkomplexen $[bipy(ZnR)]^{\cdot}$, die sich allerdings nur bei tiefen Temperaturen als beständig erweisen [28]. Clopath und von Zelewsky [42] haben die Chelatkomplexe anorganischer Salze mit 1,4-Diazadien-Radikalanionen untersucht, und schliesslich sind in der dritten Hauptgruppe Diarylthalliumkomplexe mit Liganden vom *o*-Semichinonimin-Typ nennen, die sich aus Kondensationsreaktionen von R_2TlOH und anschliessende Oxidation bilden [43].

Alle hier vorgestellten aluminiumorganischen Radikalkomplexe I und II sind bei Raumtemperatur in geschlossenen Systemen beständig, ESR-spektroskopisch lässt sich auch nach mehreren Monaten keinerlei Abnahme der Radikalkonzentration feststellen.

ESR-Parameter

Die Radikale I und II lassen sich vorteilhaft mit unsubstituierten Liganden-Radikalanionen sowie mit den entsprechenden alkylierten Radikalkationen vergleichen (Tab. 1); im Falle von II sind daneben auch die paramagnetischen 2,2'-Bipyridin-Komplexe $[bipyNa]^{\cdot}$ und $[bipy(ZnR)]^{\cdot}$ von Interesse (Tab. 2).

Die Anordnung der 4,4'-Bipyridin-Radikalanionen in Tabelle 1 offenbart charakteristische Trends für die Wasserstoff-Kopplungskonstanten: Im Liganden-Anion ist a_{H_2} verhältnismässig klein, dieser Parameter steigt jedoch über die Al-Komplexe bis zum dialkylierten Kation beträchtlich an; für a_{H_3} ergibt sich ein umgekehrtes Verhalten. Diese Trends lassen sich in einer Molekülorbitalbeschreibung durch Störungsrechnung 1. Ordnung [44] rationalisieren, die π -Spinverteilung in allen Radikalen aus Tabelle 1 kann durch die gleiche Molekülorbitalsymmetrie repräsentiert werden. Vergrösserung des Coulomb-Integrals $\alpha_N = \alpha + h_N\beta$, d.h. zunehmende "Elektronegativität" der Stickstoffzentren bewirkt in der Tat eine Zunahme der HMO-Spinpopulation $\rho_2^{HMO} = c_{ij}^2$ und eine Verringerung von ρ_3^{HMO} [25]; verbunden damit ist auch eine Absenkung des entsprechenden Molekülorbitals, was einer Radikalstabilisierung entspricht.

Die Zwischenstellung der Organoaluminium-Komplexe lässt sich auch chemisch formulieren: Gegenüber unsubstituiertem 4,4'-Bipyridin-Radikalanion verhalten sich die $^+AlR_2$ -Gruppen als Akzeptoren, verglichen mit dem CH_3 -Substituenten im Dimethylviolen-Radikalkation wirkt AlR_2 jedoch als Donator.

Bemerkenswert ist weiterhin der Effekt des starken Akzeptors $AlCl_2$ im Vergleich zu AlR_2 : Neben der zu erwartenden Veränderung der Protonen-Kopplungen reflektieren vor allem die verschiedenen Parameter $a_{2,7,Al}$ die unterschiedlichen Substituenteneigenschaften, bei entsprechenden *o*-Semichinonkomplexen sind diese Differenzen weniger stark ausgeprägt [5–7]. Zu erwähnen ist auch der etwas grössere *g*-Faktor des chlorhaltigen Komplexes I ($R = Cl$), dies lässt auf eine zwar geringe, jedoch vorhandene Spindichte an den Cl-Atomen schliessen [45]. Eine Kopplungskonstante a_{Cl} wird nicht beobachtet [42], die relativ grosse Linienbreite (Fig. 2) könnte jedoch durch eine kleine, nicht aufgelöste Chlor-Hyperfeinaufspaltung hervorgerufen sein ($^{35,37}Cl/I = 3/2$). Die Stickstoff-Kopplungskonstanten in Tabelle 1 sind relativ wenig aussagekräftig, ihre Grösse wird stark durch die Art des Nachbaratoms beeinflusst und zeigt z.B. für die drei Aluminium-Komplexe nur geringe Variationen.

Charakteristische Trends finden sich ebenfalls bei den ESR-Kopplungskonstanten von 2,2'-Bipyridin-Radikalkomplexen (Tab. 2). Beim Übergang vom Ionenpaar mit Na^+ über die ZnR^+ - und AlR_2^+ -Komplexe bis zum Methylen-überbrückten Radikalkation erhöhen sich a_{N} und a_{H_4} , und in der gleichen Reihe verringern sich a_{H_3} und a_{H_5} ; a_{H_6} zeigt in diesem Bereich keinen monotonen Verlauf. Auch hier ist als Ursache die zunehmende π -Akzeptorwirkung der N-Zentren anzunehmen, hervorgerufen durch entsprechende Koordination und begleitet von zunehmender Radikalstabilisierung [46].

Die Reihe der Radikalkomplexe in Tabelle 2 ermöglicht so eine vergleichende Beschreibung der Komplexbindung in den Radikalen II. Während $[\text{bipyNa}]^+$ als Ionenpaarkomplex aufzufassen ist [27,47], lassen die ESR-Resultate für die Radikale II eher eine Ähnlichkeit zum CH_2 -überbrückten Radikalkation erkennen. Dieser Vergleich legt nahe, dass die "ionischen Anteile" der N-Al-Bindung verhältnismässig gering sind, es findet bei der Komplexbildung offenbar ein erheblicher Ladungsausgleich $\text{bipy}^- \rightarrow {}^+\text{AlR}_2$ statt.

In gleichem Sinne ist auch die Temperaturabhängigkeit von a_{X} zu interpretieren: Während bei $[\text{bipyNa}]^+$, wie bei nahezu allen echten Ionenpaaren [43,48], eine starke Variation von a_{Na} mit der Temperatur beobachtet wird [47], ist die Abhängigkeit von $a_{27\text{Al}}$ bei II nur gering (Tab. 2); die Änderung da_{X}/dT geht allerdings in die gleiche Richtung, was analog zu $a_{23\text{Na}}$ [47] auch für $a_{27\text{Al}}$ ein negatives Vorzeichen der Kopplungskonstanten nahelegt.

Unterschiedliche R-Substituenten der AlR_2 -Gruppe haben ebenfalls nur einen recht geringen Einfluss auf die Kopplungskonstante, die ^{27}Al -Kopplung hängt dabei wesentlich auch von den sterischen Eigenschaften des Substituenten R ab [49]. Somit lassen sich die Radikale I und II zwar formal als paramagnetische Ionen-Komplexe bezeichnen, eine reine Ionenpaarbeschreibung wird Koordinationsverbindungen dieses Typs jedoch offenbar nicht mehr gerecht.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian E9-Gerät aufgenommen: Messfrequenz ca. 9.5 GHz, 330 mT Magnetfeldstärke, 100 kHz Feldmodulation. g -Faktoren sind im Vergleich zu Perylen-Radikalanion in DME bestimmt worden, dieses Radikal diente auch zur Skaleneichung [50].

Die ESR-Computersimulationen wurden unter Verwendung des Programms ESPLOT [51] durchgeführt.

Alle Reaktionen erfolgten in geschlossenen Glasapparaturen im Hochvakuum; zur Radikalerzeugung wurden die heterozyklische Komponente und die Aluminiumverbindung in trockenem, einkondensierten THF gelöst und mit frisch destilliertem Alkalimetall in Kontakt gebracht. Im Falle von 2,2'- und 4,4'-Bipyridin bilden sich dabei sofort die entsprechenden Radikalkomplexe; Pyridin reagiert zunächst unter Gelbfärbung (kein ESR-Signal), diese Lösungen werden jedoch nach kurzem Stehenlassen blau und zeigen dann eine intensive ESR-Absorption [31]. 4-Picolin reagiert unter analogen Bedingungen nicht zu einem beständigen Radikal.

Aluminiumalkyle wurden von Alfa bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt, Triphenylaluminium ist nach [52] hergestellt worden.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium gefördert. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. H. Bock für seine grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Kaim, *J. Organometal. Chem.*, **201** (1980) C5.
- 2 R. Köster und P. Binger, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **7** (1965) 263; vgl. auch M.F. Lappert und P.W. Lednor, *Advan. Organometal. Chem.*, **14** (1976) 345 oder P.R. Jones, *ibid.*, **15** (1977) 273.
- 3 B.A. Goodman und J.B. Raynor, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **13** (1970) 136.
- 4 B.M. Hoffman und T.B. Eames, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 5168; **93** (1971) 3141.
- 5 G.A. Abakumov und E.S. Klimov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **202** (1972) 827.
- 6 G.A. Abakumov, E.S. Klimov, V.V. Ershov, und I.S. Belostotskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 930; vgl. A.I. Prokoviev, T.I. Prokovieva, N.N. Bubnov, S.P. Solodovnikov, I.S. Belostotskaya, V.V. Ershov und M.I. Kabachnik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **234** (1977) 845.
- 7 G.A. Razuvaev, G.A. Abakumov, E.S. Klimov, E.N. Gladyshev und P.Y. Bayushkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1977) 1128.
- 8 E. Müller, P. Ziemek und A. Rieker, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 207; A. Rieker, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 601.
- 9 A.E. Shilov, A.K. Zefirova und N.N. Tikhomirova, *Zh. Fiz. Khim.*, **33** (1959) 2113; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **132** (1960) 1082; A.H. Maki und E.W. Randall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82** (1960) 4109; H.J.M. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, C.H. Vrinssen und E.H. Adema, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **81** (1962) 225. P.E.M. Allen, J.K. Brown und R.M.S. Obaid, *Trans. Faraday Soc.*, **59** (1963) 1808; T.S. Dzhabiev und A.E. Shilov, *Zh. Strukt. Khim.*, **6** (1965) 302; E. Angelescu, C. Nicolau und Z. Simon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3910; G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 764 und **80** (1968) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6** (1967) 790 und **7** (1968) 821; *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 309; **21** (1970) 377 und **23** (1970) 155.
- 10 A.G. Evans, J.C. Evans und E.H. Moon, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 2390.
- 11 A. Begum, A.R. Lyons und M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2290, 2385.
- 12 S. Herzog, K. Geisler und H. Präkel, *Angew. Chem.*, **75** (1963) 94.
- 13 P.H. Kasai und D. McLeod, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5609 und **99** (1977) 3521.
- 14 R. Köster, G. Benedikt und H.W. Schrötter, *Angew. Chem.*, **76** (1964) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **3** (1964) 514.
- 15 H. Lehmkuhl, G. Fuchs und R. Köster, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 2511.
- 16 H. Hoberg und E. Ziegler, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **6** (1967) 452.
- 17 E. Ziegler, G. Fuchs und H. Lehmkuhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **355** (1967) 145.
- 18 H. Lehmkuhl und H.D. Kobs, *Liebigs Ann. Chem.*, **719** (1968) 11.
- 19 R. Köster, H. Bellut, G. Benedikt und E. Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.*, **724** (1969) 34.
- 20 H. Lehmkuhl, *Chimica*, **24** (1970) 182.
- 21 H. Lehmkuhl und K. Ziegler in *Houben-Weyl-Müller Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/4, S. 171, Verlag Thieme, Stuttgart, 1970.
- 22 H. Hoberg und U. Greibsch, *Liebigs Ann. Chem.*, (177) 1516.
- 23 M. Skowrońska-Ptasńska, K.B. Starowieyski und S. Pasynekiewicz, *J. Organometal. Chem.*, **141** (1977) 149.
- 24 H. Hoberg, S. Krause und E. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, **184** (1980) 1; vgl. hierzu A. Hudson, *ibid.*, **194** (1980) 137 oder [1].
- 25 J. Bruin und F. Gerson, *Helv. Chim. Acta*, **58** (1975) 2422.
- 26 K.H. Thiele und W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **348** (1966) 179; *ibid.*, **349** (1967) 33.
- 27 T. Takeshita und N. Hirota, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 6421.
- 28 J. Boersma, A. Mackor und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 337.
- 29 P.D. Sullivan, J.Y. Fong, M.L. Williams und V.D. Parker, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 1181.
- 30 E. Weitz, *Angew. Chem.*, **66** (1954) 658.
- 31 P. Hanson, *Advan. Heterocycl. Chem.*, **25** (1979) 205; vgl. dort insbesondere S. 234 und zitierte Literatur.
- 32 J. Chaudhuri, S. Kume, J. Jagur-Grodzinski und M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 6421.
- 33 D. Guerin-Ouler, C. Nicolin, C. Sieiro und C. Lamy, *Mol. Phys.*, **34** (1977) 161.
- 34 C.O. Schmakel, K.S.V. Santhanam und P.J. Elving, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 5083.
- 35 E. Bonitz, *Chem. Ber.*, **88** (1955) 742.
- 36 H. Lehmkuhl und H.D. Kobs, *Tetrahedron Lett.*, **29** (1965) 2505.

- 37 Vgl. J.Y. Corey und R. Lamberg, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 275.
- 38 S. Hünig und W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 1523.
- 39 S. Hünig, *Pure Appl. Chem.*, 15 (1967) 109.
- 40 Vgl. W. Kaim, H. Bock, P. Hawker und P.L. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 577 bzw. *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3196.
- 41 Vgl. B. Schroeder, W.P. Neumann, J. Hollaender und H.-P. Becker, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 850.
- 42 P. Clopath und A. v. Zelewsky, *Chem. Commun.*, (1971) 47 und *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 52.
- 43 H.B. Stegemann, K.B. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 145, *ibid.*, 118 (1976) 259.
- 44 E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 132 ff.
- 45 M.S. Blois, H.W. Brown und J.E. Maling, *Free Radicals in Biological Systems*, Academic Press, New York 1961.
- 46 W. Kaim, unveröffentlicht.
- 47 C. Gooijer, N.H. Velthorst und C. MacLean, *Mol. Phys.*, 24 (1972) 1361.
- 48 J.H. Sharp und M.C.R. Symons in M. Szwarc (Ed.), *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, S. 177 ff, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York 1972.
- 49 K.B. Ulmschneider, H.B. Stegemann, K. Scheffler und G. Viertel, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 237.
- 50 J.R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3702.
- 51 W. Kaim und H. Bock, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) 281.
- 52 T. Mole, *Austral. J. Chem.*, 16 (1963) 794.