

JOM 23469

Dialan-Radikalanionen $[R_2Al-AIR_2]^{•-}$ *

Werner Uhl und Annegret Vester

Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität, Postfach 2503, W-2900 Oldenburg (Deutschland)

Wolfgang Kaim und Jürgen Poppe

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80 (Deutschland)

(Eingegangen den 26. November 1992)

Abstract

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) (**1**) with an Al–Al bond reacts with sodium or potassium in 1,2-dimethoxyethane to yield dark blue radical monoanions $[R_2Al-AIR_2]^{•-}$, which are quite persistent after recrystallization and can be characterized spectroscopically (ESR, UV-VIS, IR) as π -radicals. Surprisingly, similar compounds are formed by the single electron transfer reaction of **1** with neopentyl- or trimethylsilylmethyl-lithium in the presence of the chelating *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine.

Zusammenfassung

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialan(4) (**1**) mit Aluminium–Aluminium-Bindung reagiert mit den Alkalimetallen Natrium und Kalium in 1,2-Dimethoxyethan unter Bildung dunkelblauer und in reiner Form sehr beständiger Radikalmonoanionen $[R_2Al-AIR_2]^{•-}$, die ESR-, UV-VIS- und IR-spektroskopisch als π -Radikale zu charakterisieren sind. Überraschenderweise entstehen entsprechende Verbindungen auch durch Einelektronenübertragung bei der Umsetzung von **1** mit Neopentyl- oder Trimethylsilylmethylithium in Gegenwart des Chelatbildners *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin.

Gegenwärtig untersuchen wir eingehend [1,2] die chemischen Eigenschaften des erstmals in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]dialans(4) (**1**), der bisher einzigen bei Raumtemperatur beständigen und kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindung mit isolierter Al–Al- σ -Bindung [3]. **1** verfügt über dreifach koordinierte, ungesättigte Aluminiumatome; dies legt Umsetzungen mit starken Reduktionsmitteln nahe, um durch einen Elektronentransfer in unbesetzte, bindende π -Orbitale am Metall die Bindungsordnung der Al–Al-Bindung zu erhöhen. Über entsprechende Untersuchungen an Tetraalkyldiboranen(4) wurde bereits früher berichtet [4], wobei bemerkenswerterweise nur ein Elektron in das leere π -Molekülorbital unter Bildung von

Radikalanionen zu übertragen war. In jüngster Zeit veröffentlichte Umsetzungen mit tetraaryl- [5] oder aminosubstituierten [6] Diboranen(4) führten dagegen zum erwarteten Transfer zweier Elektronen und der Isolierung eines Dianions mit Bor–Bor-Doppelbindung.

1. Umsetzungen des Dialans(4) (1**) mit Alkalimetallen**

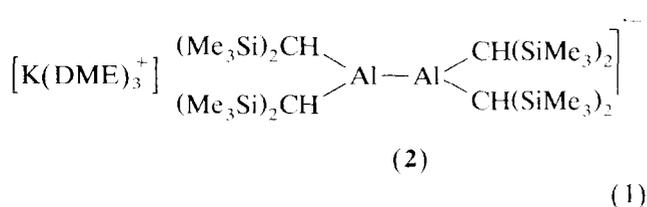
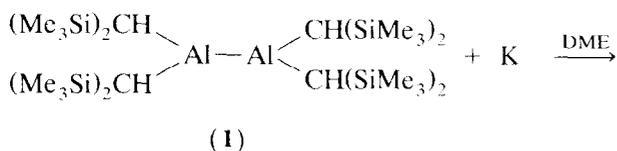
Im Cyclovoltammogramm des Dialans **1** läßt sich in Tetrahydrofuran mit Tetra(n-butyl)ammoniumperchlorat als Leitsalz bis -2 V keine Reduktionswelle nachweisen; wir beschränkten unsere Untersuchungen daher zunächst auf die Alkalimetalle als sehr starke Reduktionsmittel. Während man in unpolaren Solventien wie n-Hexan selbst in Gegenwart eines sehr großen Überschusses an Kalium oder in siedendem Lösungsmittel auch nach mehreren Wochen keine Reaktion

Correspondence to: Dr. W. Uhl.

* Herrn Prof. Dr. H. Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

beobachtet, färbt sich eine Lösung von **1** in 1,2-Dimethoxyethan (DME) bei Zusatz des Alkalimetalls innerhalb weniger Stunden tief dunkelblau. Nach 16 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur wird auf -60°C abgekühlt, wobei nicht umgesetztes, in DME sehr schwer lösliches **1** auskristallisiert und durch Abpipettieren der Lösung abgetrennt wird. Dabei ist auf strengen Sauerstoffausschluß zu achten, da der Ansatz außerordentlich empfindlich gegenüber Sauerstoff reagiert und die blaue Farbe beim Kontakt mit Luft sehr rasch verschwindet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein dunkelblauer, fester Rückstand, der sich aus Mischungen von DME und n-Pentan umkristallisieren läßt. Die mit sehr schön ausgebildeten Kanten und Flächen ausfallenden, undurchsichtigen Kristalle erwiesen sich jedoch als röntgenamorph, so daß die Konstitution der Verbindung nicht durch eine Kristallstrukturbestimmung zu verifizieren war. In den NMR-Spektren beobachtet man nur sehr breite Resonanzen, was auf das Vorliegen einer paramagnetischen Verbindung hinweist.

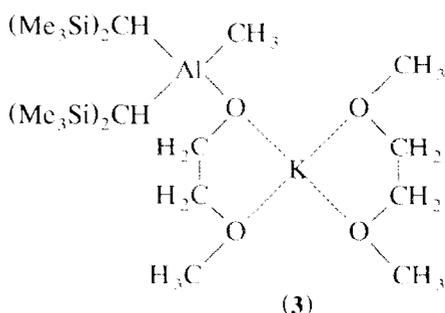
Die Elementaranalyse gibt mit einem Verhältnis Kalium zu Aluminium von exakt 1:2 bereits einen sehr guten Hinweis auf das Vorliegen eines Radikalmononions **2** (Gl. (1)), in dem offensichtlich nur ein Elektron auf das Edukt **1** übertragen wurde und die Al-Al-Bindung intakt blieb. Dies wird eindeutig durch das ESR-Spektrum mit elf äquidistanten Linien bestätigt, die sich leicht durch die Kopplung des Elektrons zu zwei äquivalenten Aluminiumatomen ($Al: I = 5/2$) erklären lassen; die Signale der Kalium-Verbindung weisen eine sehr große ESR-Linienbreite auf, die keine Aussage zur Feinstruktur zuläßt (siehe unten).



In gereinigter Form zeigt das Radikalalanion **2** eine sehr große Beständigkeit. Selbst in DME-Lösung bei Tageslicht und Raumtemperatur bleibt die blaue Farbe über einen Zeitraum von mehr als vier Wochen unverändert, bevor unter Zersetzung vollständige Entfärbung eintritt. Ein nach dem Abtrennen des

Lösungsmittels aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt neben einem intensiven, für das Edukt **1** charakteristischen Signal eine unübersichtliche Zahl weiterer, unbekannter Folgeprodukte an. Läßt man dagegen den Ansatz zur Darstellung von **2** mit einem Überschuß an Kalium über die oben genannte Reaktionszeit von 16 Stunden hinaus zwei Tage bei Raumtemperatur rühren, tritt Entfärbung unter Bildung zweier neuer Verbindungen ein, von denen bisher aber nur eine zu isolieren und vollständig zu charakterisieren war (**3**). Wir werden über dieses Folgeprodukt in einer anschließenden Publikation ausführlich berichten [7].

Natrium reagiert mit **1** sehr ähnlich wie Kalium und ergibt dunkelblaue Kristalle des zu **2** vollkommen analogen Natrium-dialanmononions. Lithium zeigt dagegen ein deutlich abweichendes Verhalten; es ergibt zunächst zwar ebenfalls dunkelblaue Lösungen, aber mit dem vollständigen Auflösen des Dialans(4) **1** nach ungefähr zwei Stunden in DME verschwindet auch die blaue Farbe, und wir isolieren in hoher Ausbeute die zu **3** analoge Lithiumverbindung, über die wir ebenfalls in einer anschließenden Publikation berichten wollen [7].

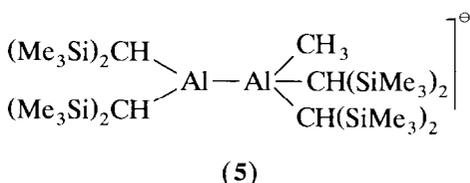
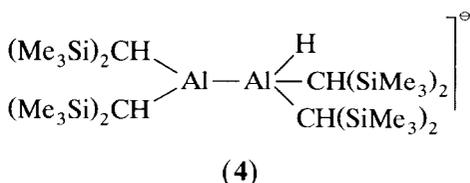


Somit reagiert das Dialan(4) **1** mit Alkalimetallen, ähnlich wie Tetraalkyldiborane(4) [4], unter Aufnahme von nur einem Elektron und Bildung von Radikalalanionen. Der Transfer eines zweiten Elektrons durch Behandeln mit überschüssigem Alkalimetall, der mit tetraaryl- bzw. diaryldiamino-substituierten Diboranen(4) zu Verbindungen mit B-B-Doppelbindung führt [5,6], wird nicht beobachtet; möglicherweise ist ein entsprechendes Derivat des Aluminiums unter den vorliegenden Bedingungen zu unbeständig, und wir erhalten lediglich Zersetzungsprodukte.

2. Reaktion des Dialans(4) (1) mit Neopentyl- und Trimethylsilylmethylithium

Das Dialan(4) (1) reagiert, wie bereits in [2] beschrieben, mit tert-Butyllithium unter β -Eliminierung und Anlagerung des dabei gebildeten Hydridions an ein Aluminiumatom des Edukts; dabei entsteht das Dialanat(5) (4), in dem die Al-Al-Bindung erhalten

bleibt. Mit Methyllithium bildet sich das sehr ähnliche Addukt **5**. Um die Anlagerung der Base an die ungesättigten Aluminiumatome zu verhindern, setzten wir daraufhin das Dialan **1** mit den sterisch höher abgeschirmten, einer β -Eliminierung nicht mehr zugänglichen Lithiumorganyle Neopentyl- und Trimethylsilylmethylithium um, erhielten aber einen ganz unerwarteten Reaktionsverlauf.



Vereinigt man das Dialan(4) (**1**) in *n*-Pentan und Tetramethylethylendiamin bei -50°C mit den genannten Lithiumverbindungen, fällt zunächst, wie bei ähnlichen Reaktionen häufig beobachtet, ein farbloser

Niederschlag aus, der jedoch beim langsamen Erwärmen ab einer Temperatur von ungefähr -10°C eine tiefblaue Farbe annimmt. Nachdem kurze Zeit bei Raumtemperatur gerührt wurde, läßt sich der Niederschlag abfiltrieren und aus wenig Diethylether umkristallisieren. Wie bereits im ersten Abschnitt beschrieben, muß bei allen Tätigkeiten auf strengen Sauerstoffausschluß geachtet werden; zudem sind die etherischen Lösungen selbst in der Kälte nicht über mehrere Tage haltbar. Die Elementaranalyse der tiefblauen Kristalle ergibt ein Li- zu Al-Verhältnis von 1:2, und das ESR-Spektrum zeigt wiederum elf äquidistante Signalgruppen, so daß die Lithiumverbindungen hier weder ein Addukt ergeben noch als starke Basen deprotonierend wirken, sondern im Sinne einer Einelektronenübertragung [8] als Reduktionsmittel ein Elektron je Formeleinheit an das Dialan(4) (**1**) unter Bildung der entsprechenden Radikalmonoanionen **6** abgeben (Gl. (2)). Der Verbleib der Alkyldradikale wurde nicht untersucht.

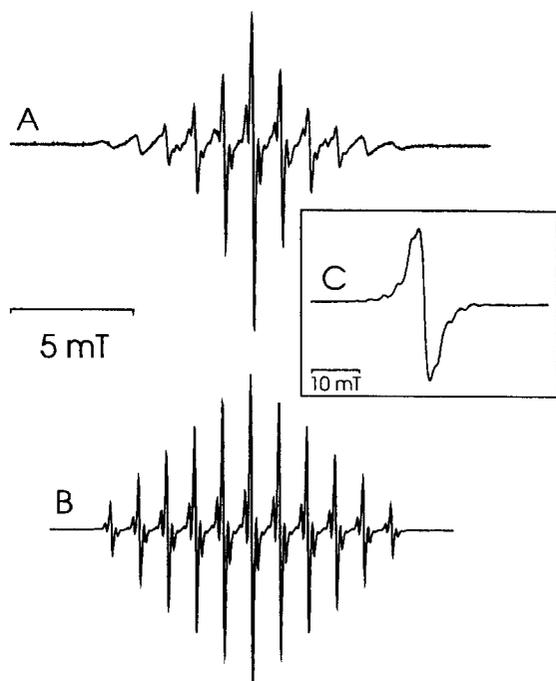
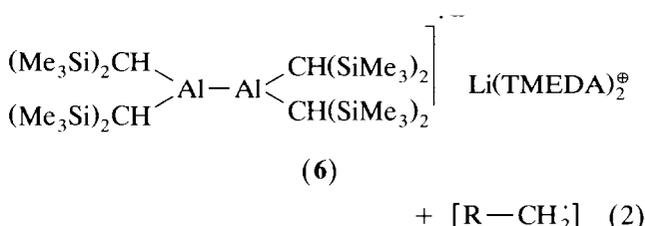
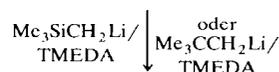
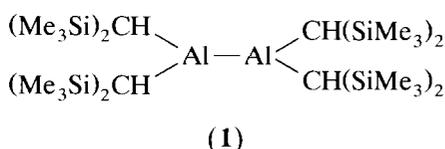


Abb. 1. (A) ESR-Spektrum von **6** bei 295 K in Diethylether mit starker anisotroper Linienverbreiterung. (B) Computersimulation des zentralen Teils von (A) mit $a(^{27}\text{Al}) = 1.11$ mT (2 Al-Atome), $a(^{29}\text{Si}) = 0.435$ mT (8 Si-Atome) und einer Linienbreite von 0.08 mT. (C) ESR-Spektrum von **6** bei 110 K in glasartig erstarrter Diethyletherlösung.

Das ESR-Spektrum von **6** in Diethylether zeigt bei Raumtemperatur (Fig. 1(A)) bei $g = 2.0025$ ein Undezett mit einer Kopplungskonstanten von 1.11 mT für die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei äquivalenten ^{27}Al -Kernen ($I = 5/2$; 100% natürliche Häufigkeit). Die hierfür erwartete Intensitätsverteilung 1:2:3:4:5:6:5:4:3:2:1 wird zwar beobachtet, die äußeren Linien sind jedoch zunehmend aufgrund einer offenbar langsamen Rotation des großen Radikal-anions in Lösung und demzufolge ungenügender Ausmittelung anisotroper Beiträge von g -Faktor und ^{27}Al -Kopplungskonstante verbreitert (Zeitskala der ESR-Spektroskopie nur $ca. 10^{-6}$ bis 10^{-8} s). Flankiert werden die Linien des ^{27}Al -Undezetts durch jeweils zwei intensivere und zwei sehr schwache Satellitenlinien, die durch Kopplung ($\langle a_{\text{Si}} \rangle$)

= 0.435 mT) des ungepaarten Elektrons mit ein oder zwei Isotopen ^{29}Si ($I = 1/2$, 4.6% natürliche Häufigkeit) hervorgerufen werden. Aufgrund der Anwesenheit von acht äquivalenten Siliziumpositionen ergeben sich statistisch [9] folgende Häufigkeiten: 68.6% (kein ^{29}Si), 26.5% (ein ^{29}Si), 4.5% (zwei ^{29}Si). Die Simulation des zentralen Teils des ESR-Spektrums gibt die resultierenden Satellitenlinien gut wieder (Fig. 1(B)).

Bei 110K in glasartig erstarrter Diethyletherlösung liefert **6** ein Signal mit einem deutlich erkennbaren Undezett ($2 \times ^{27}Al$, Kopplungskonstante 2.83 mT). Aus der Beziehung $3\langle a \rangle = a_1 + a_2 + a_3$ für die isotrope ($\langle a \rangle$) und die anisotropen Komponenten der Hyperfeinaufspaltung ergeben sich nach $3 \times 1.11 \text{ mT} = 3.33 \text{ mT} = a_1 + 2.83 \text{ mT} + a_3$ sehr geringe Werte für a_1 und a_3 ; die zugehörigen Hyperfeinaufspaltungen sind hier, wie auch die ^{29}Si -Kopplungen, nicht aufgelöst, sondern verschwinden in der breiten Komponente bei $g = 2.0046$ (Fig. 1(C)).

Die ESR-Daten bestätigen, daß es sich bei **6** um ein in der Aluminium-Aluminium-Bindung zentriertes π -Radikalanion handelt. Sowohl die Nähe des isotropen g -Faktors bei 2.0025 zu dem des freien Elektrons ($g = 2.0023$) als auch die große (a_2 -)Komponente für die ^{27}Al -Kopplung der immobilisierten Radikale in Ethermatrix zeigen eindeutig eine gute π/σ -Separierung an [10]. Die z.B. im Vergleich zum $AlEt_2^{\cdot-}$ [11] niedrige isotrope Hyperfeinaufspaltung $a(^{27}Al)$ ist ebenfalls charakteristisch für in der π -Knotenebene liegende sp^2 -Zentren von π -Radikalen [4,10]; bei Abweichungen von der ebenen sp^2 -Konfiguration steigen die Kopplungskonstanten entsprechend der Fermi-Kontakt-Beziehung rasch an [10,11]. Die Hyperfeinkopplung der zum π -System des Dialans β -ständigen Kerne 1H (Methin) und ^{29}Si ist über σ/π -Hyperkonjugation determiniert [12]. Während die in der π -Knotenebene liegenden Methinprotonen [3] keine detektierbare Aufspaltung zeigen, wird für die in guter Position zur $\sigma(Si-C)/\pi(Al-Al)$ -Hyperkonjugation befindlichen ^{29}Si -Kerne eine Hyperfeinkopplung gefunden. Der Wert für $a(^{29}Si)$ von 0.435 mT ist zwar geringer als für $CH(SiMe_3)_2$ -substituierte π -Radikalkationen [12], allerdings muß wegen der längeren $Al-C(Si)$ -Bindung im Vergleich zu $C-C(Si)$ sowie der negativen Ladung in **6** mit einer verringerten Hyperkonjugation gerechnet werden. Die stabilisierende Wirkung der $CH(SiMe_3)_2$ -Gruppen im Radikalanion ist daher überwiegend abschirmender Art, während in der Neutralverbindung die starke Donorwirkung [12] des $CH(SiMe_3)_2$ -Rests möglicherweise einen zusätzlichen elektronischen Beitrag zur Beständigkeit liefert. Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Dialan-Radikalanionen sind die isoelektronischen Radikalkationen

von Disilenen $Ar_2Si=SiAr_2$ trotz niedrigen Redoxpotentials nicht beständig [13].

Das UV/VIS-Spektrum von **6** zeigt drei Absorptionsmaxima bei 368, 451 und 551 nm sowie eine Schulter bei 650 nm, die im entsprechenden Trialkylalan fehlen [14]. Die Absorption bei 370 nm ordnen wir üblicherweise der Metall-Metall- σ -Bindung in Dimetall-Derivaten der dritten Hauptgruppe zu [14,15]. Eine weitere Bande bei 250 nm, die wir auf eine hyperkonjugative Wechselwirkung des als guter Elektronendonator bekannten Substituenten mit den ungesättigten Metallatomen zurückführen [14,15], tritt auch in den neutralen Bis(trimethylsilyl)methyl-Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums auf; bemerkenswerterweise besitzt jedoch ihr Extinktionskoeffizient einen im Vergleich zu den entsprechenden neutralen Dimetallderivaten wie **1** außerordentlich niedrigen Wert. Die neu auftretenden langwelligen Banden bei 551 und 650 nm (Schulter) sind auf Anregungen des zusätzlichen Elektrons zurückzuführen.

Während bei der Umsetzung von **1** mit überschüssigem Trimethylsilylmethylolithium das Radikalanion **6** in sehr großer Reinheit entsteht, lassen sich aus dem Rohprodukt der Neopentyllithium-Reaktion durch mehrfaches Behandeln mit unpolaren Solventien zwei weitere, gelbe Verbindungen extrahieren, die nur schwierig durch Umkristallisieren voneinander zu trennen sind und deren Zusammensetzung gegenwärtig in unserer Arbeitsgruppe eingehend untersucht wird. Verbindung **6** wurde inzwischen auch auf anderem Weg in einer zweiten Arbeitsgruppe erhalten und seine Konstitution durch eine Kristallstrukturbestimmung bestätigt [16].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von gereinigtem Argon und in getrockneten Lösungsmitteln (n-Pentan über $LiAlH_4$; DME und Diethylether über Na-Benzophenon; TMEDA über Na, aufbewahrt über Molekularsieb) durchgeführt. Neopentyllithium erhielten wir nach [17], Trimethylsilylmethylolithium nach [18]; beide Lithiumverbindungen wurden zur Reinigung im Vakuum sublimiert.

3.1. Umsetzung von **1** mit Kalium

0.82 g (1.2 mmol) Dialan(4) (**1**) werden in 30 ml DME gelöst und mit 0.08 g (2.0 mmol) Kalium in kleinen Stücken versetzt. Die Lösung wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nimmt dabei langsam eine tiefblaue Farbe an. Sie wird anschließend auf $-60^\circ C$ gekühlt und bei dieser Temperatur vorsichtig von der auskristallisierten, nicht umgesetzten Ausgangsverbindung abpipettiert. Das Lösungsmittel de-

stilliert man im Vakuum bei Raumtemperatur ab und löst den schwarzblauen Rückstand in möglichst wenig DME. Nach Zugabe des gleichen Volumens n-Pentan kristallisiert **2** beim Abkühlen auf -30°C aus. Ausbeute: 0.80 g (67%) dunkelblaue, sehr luftempfindliche Kristalle. Zers.-P. (unter Argon; abgeschmolzene Kapillare): $140-142^\circ\text{C}$. Elementaranalyse: gef. K 3.9, Al 5.3, C 48.9, H 10.5; ber. (für 3 Moleküle DME je Formeleinheit) K 3.9, Al 5.4, C 48.0, H 10.7%. ESR-Spektrum (in DME): $g = 2.0027$, Undezett, $a_{Al} = 1.17$ mT. IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1285sh, 1245s $\delta(\text{CH}_3)$; 1208w, 1192m, 1165sh, 1125sh, 1090sh, 1050w $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CO})$ (DME); 1015s $\delta(\text{CH})$; 950 DME; 920sh, 890sh, 840vs, 775s, 745m, 725sh $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 660s $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$; 605w $\nu_s(\text{SiC}_3)$; 555 DME; 518sh, 500m, 480sh, 455w $\nu(\text{AlC})$; 400w; 355vw, 310vw $\delta(\text{SiC}_3)$. UV-VIS (Diethylether) (ϵ in $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 247 (760), 360 (150), 545 (90), 609 nm (Schulter).

Eine entsprechende Vorschrift gilt für die Synthese der analogen Natriumverbindung (Ausbeute 84%).

3.2. Darstellung von **6** aus **1** und Neopentyllithium

0.84 g (1.22 mmol). Dialan(4) (**1**) werden in 10 ml n-Pentan gelöst, mit 2 ml TMEDA versetzt, auf -50°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.095 g (1.22 mmol) Neopentyllithium in n-Pentan vereinigt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der beim langsamen Erwärmen ab -10°C eine tiefblaue Farbe annimmt. Die Suspension wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der Rückstand mehrfach mit n-Pentan gewaschen. Nach Auflösen in möglichst wenig Diethylether kristallisiert **6** beim Abkühlen auf -60°C aus. Ausbeute: 0.65 g (57%), dunkelblaue, sehr luftempfindliche Kristalle, die sich in Gegenwart von Diethylether langsam zersetzen.

3.3. Darstellung von **6** aus **1** und Trimethylsilylmethyl-lithium

0.47 g (0.68 mmol) Dialan(4) (**1**) werden in 10 ml n-Pentan und 2 ml TMEDA gelöst und bei -30°C tropfenweise mit einem Überschuß von Trimethylsilylmethyl-lithium (0.12 g, 1.28 mmol) in 10 ml n-Pentan versetzt. Der zu Beginn ausfallende farblose Niederschlag nimmt ab -20°C eine tiefblaue Farbe an. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 15 min gerührt und anschließend filtriert. Den Rückstand kristallisiert man aus möglichst wenig Diethylether um. Aus dem Filtrat lassen sich geringe Mengen der Ausgangsverbindung **1** isolieren, der Verbleib des

überschüssigen Lithiumorganyls ist unbekannt. Ausbeute: 0.38 g (60%) **6**.

3.4. Charakterisierung von **6**

Zers.-P. (unter Argon, abgeschmolzene Kapillare): $148-150^\circ\text{C}$. Elementaranalyse: gef. Al 5.8, Li 0.8, C 51.0 H 11.8; ber. Al 5.8, Li 0.8, C 51.7, H 11.7%. ESR-Spektrum: siehe Text. IR-Spektrum (Nujol-Verreibung zwischen CsBr-Platten; cm^{-1}): 1290m, 1248s $\delta(\text{CH}_3)$; 1182vw, 1159w, 1128w, 1097w, 1069sh, 1035m $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$; 1015s $\delta(\text{CH})$; 947w, 900sh, 843vs, 776m, 750m $\rho(\text{CH}_3(\text{Si}))$; 667m $\nu_{as}(\text{SiC}_3)$; 610 $\nu_s(\text{SiC}_3)$; 568vw, 518sh, 507m, 460m $\nu(\text{AlC})$; 434vw $\rho(\text{SiC}_3)$. UV-VIS (Diethylether) (ϵ in $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 250 (660), 368 (250), 451 (230), 551 (420), 650 nm (Schulter).

Dank

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Uhl, A. Vester und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, **443** (1993) 9.
- 2 W. Uhl und A. Vester, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 3 W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1113.
- 4 H. Klusik und A. Berndt, *Angew. Chem.*, **93** (1981) 903; H. Klusik und A. Berndt, *J. Organomet. Chem.*, **232** (1982) C21.
- 5 A. Moezzi, M.M. Olmstead und P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 2715.
- 6 A. Moezzi, R.A. Bartlett und P.P. Power, *Angew. Chem.*, **104** (1992) 1075.
- 7 W. Uhl, A. Vester, D. Fenske und G. Baum, unveröffentlicht.
- 8 W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **18** (1985) 160.
- 9 W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.*, **164** (1979) 281.
- 10 M. Symons, *Chemical and Biological Aspects of Electron-Spin Resonance Spectroscopy*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1978.
- 11 A. Begum, A.R. Lyons und M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2290 und 2388.
- 12 H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.*, **15** (1982) 9.
- 13 R. West, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 1231.
- 14 W. Uhl, M. Layh und T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.*, **364** (1989) 289.
- 15 W. Uhl, M. Layh und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.*, **368** (1989) 139.
- 16 C. Pluta, K.R. Pörschke, C. Krüger und K. Hildenbrand, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 17 R.R. Schrock und J.D. Fellmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3359.
- 18 C. Tessier-Youngs, O.T. Beachley (Jr.), J.P. Oliver und K. Butcher, *Inorg. Synth.*, **24** (1986) 95.