

Elektronenübertragung durch Grignard-Reagentien: Direkter Nachweis von Organomagnesium-Radikalkomplexen

Von Wolfgang Kaim*

Zur Beschreibung der Reaktionen von Alkylmetallverbindungen mit organischen Substraten werden Elektronenübertragungsmechanismen herangezogen^[1]. Schon mehrfach ist über die Entstehung von Radikalanionen bei der Umsetzung elektronenarmer Verbindungen mit Grignard-Reagentien berichtet worden^[5]; die Struktur dieser paramagnetischen Spezies blieb jedoch unklar^[5].

Untersuchungen zur Reduzierbarkeit von Pyrazinen^[6] haben nun ergeben, daß sie in Ethern mit RMgX oder R_2Mg zu beständigen Radikalen reagieren, deren ESR-Parameter signifikant von denen der „freien“ Radikalanionen abweichen (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten a , [mT] von Organomagnesium-Radikalkomplexen [a].

Radikal	a_N	$a_{H11}^{(11)}$	$a_{2H_{Mg}}^{(2H_{Mg})}$	$a_{1H}^{(1H)}$
Pz^-	0.718	0.264	—	0.288
$[\text{Pz}(\text{MgC}_2\text{H}_5)]^\cdot$	0.684	0.272 [b]	[c]	[c]
$[\text{Pz}(\text{MgC}_2\text{H}_5)_2]^\cdot$	0.685	0.284	0.029	0.31
$[\text{Pz}(\text{MgC}_2\text{H}_5)]^\cdot$	0.680	0.260 [b]	[c]	[c]
$[\text{Pz}(\text{MgC}_2\text{H}_5)]^\cdot$	0.677	0.285	0.036	0.33
$[(\text{Me}_2\text{Pz})(\text{K})]^\cdot$	0.618	0.173 [d]	—	[c]
$[(\text{Me}_2\text{Pz})(\text{MgC}_2\text{H}_5)]^\cdot$	0.595	0.192 [d]	0.024	[c]

[a] Pz = Pyrazin, Me_2Pz = Tetramethylpyrazin. [b] Kopplungskonstanten nicht-äquivalenter Kerne. [c] Nicht beobachtet. [d] Methylproton-Kopplungskonstante.

Setzt man Pyrazin mit Grignard-Reagentien um, so erhält man komplexe ESR-Spektren für Radikale mit nicht-äquivalenten Kernen. Bringt man diese Lösung jedoch mit einem Alkalimetall in Kontakt, dann wird das Spektrum (Abb. 1B) einer symmetrischen Spezies beobachtet. Bei Hochauflösung läßt sich neben der ^{13}C -Satellitenkopplung (4 C) auch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei Magnesium-Kernen in natürlicher Häufigkeit nachweisen.

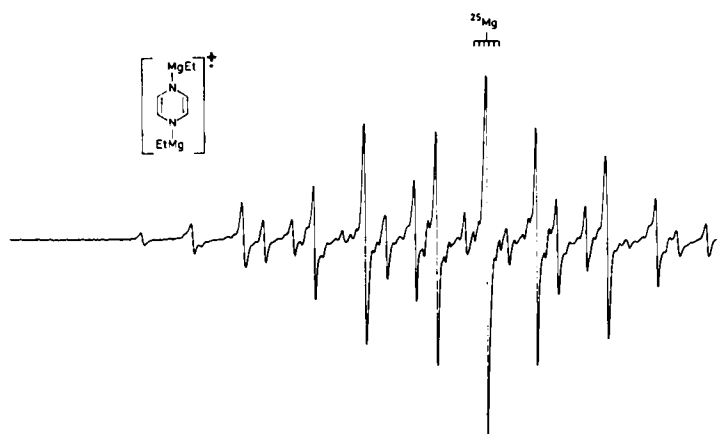


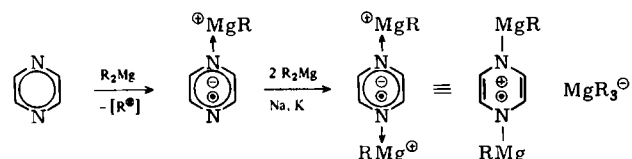
Abb. 1. B) Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum des Radikalkomplexes, der bei der Reaktion von Pyrazin mit Diethylmagnesium und Kalium in Tetrahydrofuran (THF) entsteht. Die ^{25}Mg -Satelliten der Hauptlinie sind bezeichnet (^{25}Mg : $I = 5/2$, 10%).

[*] Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

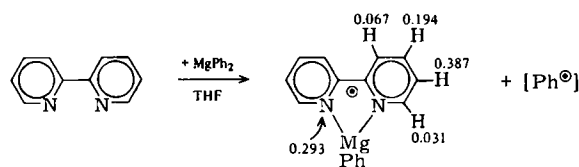
Die Beschreibung der Radikalkomplexe lehnt sich an die Interpretation analoger Organoaluminium-^[6a] und Organosilicium-Koordinationsverbindungen^[6b] an. Begünstigt durch die Dissoziation von Organomagnesiumverbindungen in Ethern^[10]



wird zunächst ein Acceptor RMg^\oplus an das durch Elektronenübertragung reduzierte Pyrazin koordiniert; Reduktion durch ein Alkalimetall führt zur Koordination einer zweiten Gruppe RMg^\oplus an das zweite N-Atom.



Aus Grignard-Reagentien und dem Chelat-bildenden 2,2'-Bipyridyl läßt sich ebenfalls ein sehr beständiges Radikal erhalten (ESR-Kopplungskonstanten in mT).



Analog sollte die Umsetzung von Grignard-Reagentien mit leicht reduzierbaren Sauerstoff-Verbindungen, z. B. Ketonen, zu interpretieren sein: Die beobachteten radikalischen „Zwischenstufen“^[15] wären dann als Radikalanion-Organometallkation-Komplexe zu formulieren.

Eingegangen am 16. Januar, ergänzt am 13. März 1981 [Z 978]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 289-297

- [1] Vgl. J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 545.
- [5] Anmerkung bei der Korrektur: Eine kürzlich erschienene Mitteilung über den Reaktionsmechanismus bei der Reduktion aromatischer Ketone durch Grignard-Reagentien enthält keine Analyse der registrierten ESR-Spektren. Die Formulierung der paramagnetischen Spezies als „Radikalanion-Radikalkation-Paare“ ist mit dem offensichtlichen Dublett-Charakter der beobachteten Radikale nicht vereinbar: E. C. Ashby, A. B. Goel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4983.
- [6] a) W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) C 5; 215 (1981) 325, 337; b) *Angew. Chem.* 92 (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 911; c) *ibid.* 93 (1981) 620, 621 bzw. 20 (1981) 599, 600; *Inorg. Chim. Acta* 53 (1981) L 151; *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 677.
- [10] W. Strohmeyer, F. Seifert, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 63 (1959) 683.

Ambivalentes Koordinationsverhalten von Lithiumtetrahydridoaluminat bei Elektronentransfer-Reaktionen

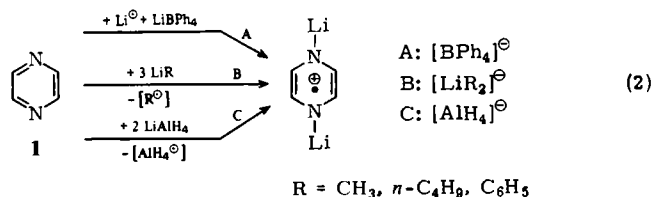
Von Wolfgang Kaim*

Elektronentransfer-Mechanismen spielen bei Reaktionen von Alkylmetall- und Hydridometall-Verbindungen mit reduzierbaren organischen Substraten eine bedeutende Rolle^[1]. N-Heterocyclen wie Pyrazin 1 können vorteilhaft als „Elektronentransfer-Fallen“^[11] benutzt werden, denn

[*] Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

vollständige Reduktion würde zu einer ungünstigen Elektronenkonfiguration führen^[8]; die intermediären Radikalanionen sind dementsprechend mit stationären Methoden nachweisbar (ESR, UV). Mit den Heterocyclen 1, Chinoxalin 2 und 4,4'-Bipyridyl 3 als Substraten der Elektronentransfer-Reaktion mit LiAlH_4 fanden wir nun eine bemerkenswerte Ambivalenz der Metallkoordination.

1 reagiert sowohl mit LiAlH_4 als auch mit LiR unter Elektronenübertragung zu radikalischen „Tripel-Ionen“^[12] mit zwei koordinierten Li-Ionen.



Im Gegensatz dazu lagern die Radikalanionen 2^\ominus und 3^\ominus nicht Li^+ , sondern H_2Al^+ an. Die ESR-Parameter dieser Radikalkomplexe (Tabelle 1) stimmen gut mit denen der entsprechenden Dimethylaluminium-Spezies überein^[10].

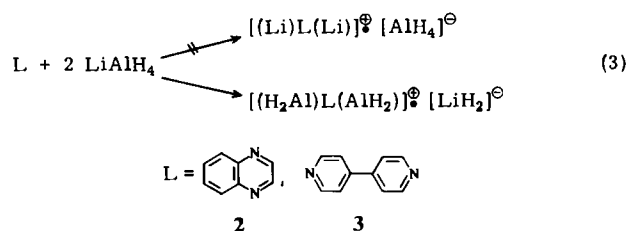
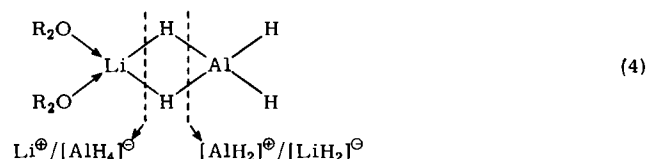


Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten a , [mT] von Organoaluminium-Radikalkomplexen.

	$[2(\text{AlX}_2)_2]^\oplus$		$[3(\text{AlX}_2)_2]^\oplus$	
	X = H	X = CH ₃ , [10]	X = H	X = CH ₃ , [10]
a_N	0.618	0.611	a_N	0.347 0.352
a_{H_2}	0.380	0.368	a_{H_2}	0.099 0.096
a_{H_3}	0.120	0.120	a_{H_3}	0.198 0.192
a_{H_4}	0.120	0.120	$a^{\text{III}}_{\text{Al}}$	0.149 0.128
$a^{\text{II}}_{\text{Al}}$	0.238	0.203	$a^{\text{III}}_{\text{H}}$	≤ 0.020 —
$a^{\text{III}}_{\text{H}}$	0.028	—		

Das ambivalente Koordinationsverhalten von LiAlH_4 ist auf die Struktur dieser Verbindung in Lösung zurückzuführen; eine Anordnung wie in (4) bietet zwei plausible Möglichkeiten für polare Dissoziation.



Während reduzierte Pyrazine wie 1 zur Bildung von Ionenpaaren oder Tripel-Ionen mit Alkalimetall-Ionen neigen^[12], kennt man von den weniger basischen Radikalanionen 2^\ominus und 3^\ominus keine entsprechenden Komplexe. Bei der Elektronenübertragung mit LiAlH_4 bevorzugen sie dementsprechend die stärker koordinierenden^[10] H_2Al^+ -Ionen.

Eingegangen am 2. Oktober 1981 [Z 990]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 298–304

- [1] J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978; siehe auch *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 15, S. 26; Nr. 30, S. 38.
[8] W. Kaim, *Angew. Chem.* 93 (1981) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 599.
[10] W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 325, 337.
[11] W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 2; *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1110; *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) C 17.
[12] Siehe S. A. Al-Baldawi, T. E. Gough, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2059.

Rotation von polymerisierten Vesikeln im elektrischen Wechselfeld**

Von Hans-Henning Hub, Helmut Ringsdorf und Ulrich Zimmermann*

Suspendierte Zellen rotieren im elektrischen Wechselfeld bei bestimmten Frequenzen^[1a]. Die Frequenzbereiche, in denen Rotation aller suspendierten Zellen beobachtet wird, sind art- und membranspezifisch (z. B. für Mesophyll-Protoplasten von *Avena sativa* 20–40 kHz, Erythrozyten 100–200 kHz, Hefezellen 140–180 kHz, permanente Zelllinien 30–40 kHz, Pronase-behandelte pflanzliche Protoplasten und Erythrozyten 1 MHz). Die Rotation (etwa 1 Umdrehung/s) hängt vom Quadrat der Feldstärke ab^[1]. Theoretisch läßt sie sich auf eine Wechselwirkung zwischen induzierten Dipolen in benachbarten Zellen zurückführen, wobei maximale Kopplung zwischen den benachbarten Dipolen bei einer gegenseitigen Orientierung von 45° auftritt^[1b]. Daher sollte Rotation einer freien Zelle, die weit genug von Elektroden und anderen Zellen entfernt ist, nicht möglich sein (siehe aber^[2]). Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Zellen erzeugt ein Drehmoment, das im zeitlichen Mittel von Null verschieden ist. Das maximale Drehmoment tritt bei $\omega\tau = 1$ auf (τ : Relaxationszeit des Dipolaufbaus, ω : Winkelfrequenz). Zu höheren und niedrigeren Frequenzen hin sollte deshalb nach der Theorie der Anteil rotierender Zellen stetig abnehmen.

Unsere Untersuchungen an Erythrozyten, pflanzlichen Protoplasten und permanenten Zelllinien zeigten aber, daß im Frequenzbereich 70–140 MHz Rotation von Zellen induziert werden kann. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment läßt sich unter anderem durch die Annahme erklären, daß dem Dipolaufbau in der biologischen Zelle verschiedene Relaxationsmechanismen zugrundeliegen. Dipole können durch Orientierung der Phospholipide und/oder Proteine in der Membran oder aber durch Ladungstrennung an der Membran induziert werden. Für den letztgenannten Mechanismus kann die Relaxationszeit τ berechnet werden^[3].

Systeme wie z. B. polymerisierte Diin-Lipidvesikel (Lipid 1 oder 2), die homogen aufgebaut und bei denen die Komponenten fixiert sind, sollten deshalb nur noch einen

[*] Prof. Dr. U. Zimmermann
Arbeitsgruppe Membranforschung am Institut für Medizin
der Kernforschungsanlage
Postfach 19 13, D-5170 Jülich
Dr. H. H. Hub, Prof. Dr. H. Ringsdorf
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 160 an U. Z.) unterstützt. Wir danken Dr. I. Bräutigam und Dr. G. Pilwar, KFA Jülich, für Diskussionsbeiträge.