

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

Von Wolfgang Kaim\*

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

Untersuchungen zur Reduzierbarkeit von Pyrazinen<sup>[6]</sup> haben nun ergeben, daß sie in Ethern mit  $\text{RMgX}$  oder  $\text{R}_2\text{Mg}$  zu beständigen Radikal-Komplexen reagieren, deren ESR-Parameter signifikant von denen der „freien“ Radikal-Anionen abweichen (Tabelle 1).

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

Radikal	$a_N$	$a_{11}^{(c)}$	$a_{^3\text{Mg}}$	$a_{^1\text{C}}$
Pz <sup>·</sup>	0.718	0.264	—	0.288
[Pz(MgC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>·</sup>	0.684	0.272	[c]	[c]
[Pz(MgC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>·</sup>	0.685	0.284	0.029	0.31
[Pz(MgC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>·</sup>	0.680	0.260	[c]	[c]
[Pz(MgC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>·</sup>	0.677	0.310	[c]	[c]
[Me <sub>2</sub> Pz] <sup>·</sup>	0.677	0.285	0.036	0.33
[Me <sub>2</sub> Pz](K <sup>+</sup> )	0.618	0.173	[d]	[c]
[Me <sub>2</sub> Pz](MgC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>·</sup>	0.595	0.192	[d]	[c]

[a] Pz = Pyrazin, Me<sub>2</sub>Pz = 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 <sup>13</sup>C-Satellitenkopplung (4 C) auch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei Magnesium-Kernen in natürlicher Häufigkeit nachweisen.

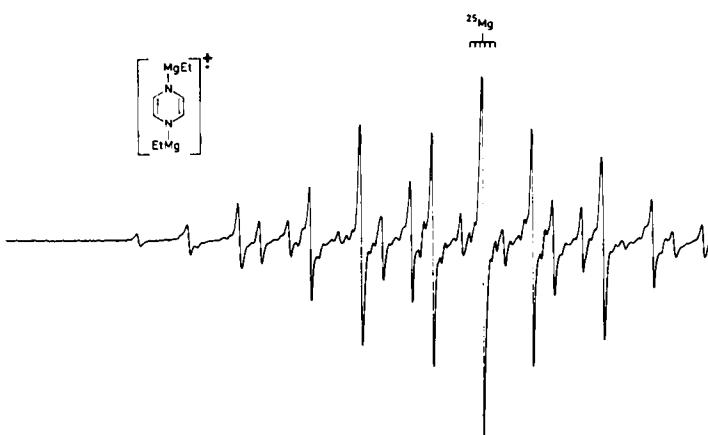


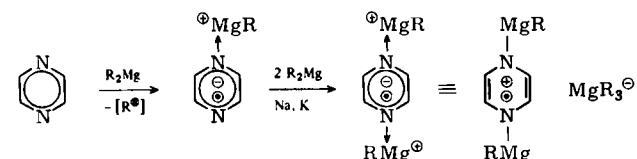
Abb. 1. B) Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum des Radikalkomplexes, der bei der Reaktion von Pyrazin mit Diethylmagnesium und Kalium in Tetrahydrofuran (THF) entsteht. Die <sup>25</sup>Mg-Satelliten der Hauptlinie sind bezeichnet (<sup>25</sup>Mg: I = 5/2, 10%).

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

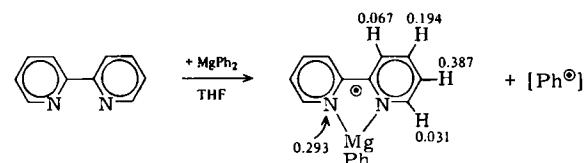
Die Beschreibung der Radikalkomplexe lehnt sich an die Interpretation analoger Organoaluminium-<sup>[6a]</sup> und Organosilicium-Koordinationsverbindungen<sup>[6b]</sup> an. Begünstigt durch die Dissoziation von Organomagnesiumverbindungen in Ethern<sup>[10]</sup>



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



Aus Grignard-Reagentien und dem Chelatbildenden 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“<sup>[5]</sup> wären dann als Radikal-anion-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 „Radikal-anion-Radikalkation-Paare“ ist mit dem offensichtlichen Duoblett-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. Strohmeier, 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<sup>[1]</sup>. N-Heterocyclen wie Pyrazin 1 können vorteilhaft als „Elektronentransfer-Fallen“<sup>[11]</sup> benutzt werden, denn

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