

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 R₂Mg 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
[Pz(MgC ₂ H ₅) ^{•-}	0.684	0.272 [b]	[c]	[c]
[Pz(MgC ₂ H ₅) ₂] ^{•-}	0.685	0.284	0.029	0.31
[Pz(MgC ₄ H ₉) ^{•-}	0.680	0.260 [b]	[c]	[c]
[Pz(MgC ₄ H ₉) ₂] ^{•-}	0.677	0.285	0.036	0.33
[(Me ₄ Pz)(K)] ^{•-}	0.618	0.173 [d]	—	[c]
[(Me ₄ Pz)(MgC ₂ H ₅) ₂] ^{•-}	0.595	0.192 [d]	0.024	[c]

[a] Pz = Pyrazin, Me₄Pz = 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 ¹³C-Satellitenkopplung (4 C) auch die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit zwei Magnesium-Kernen in natürlicher Häufigkeit nachweisen.

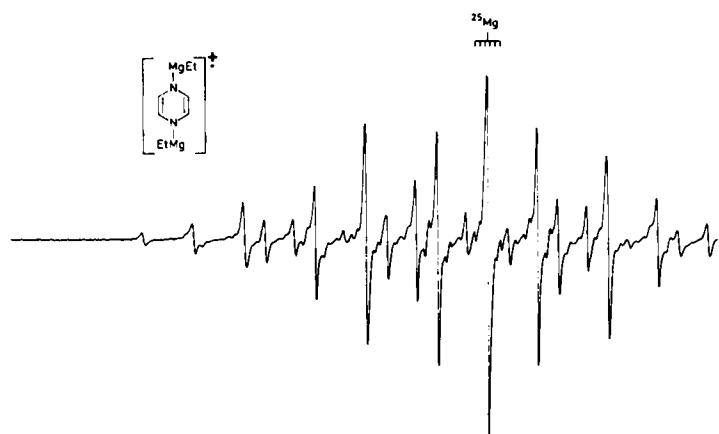


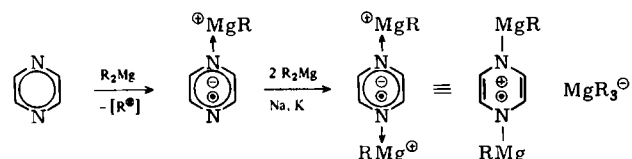
Abb. 1. B) Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum des Radikalkomplexes, der bei der Reaktion von Pyrazin mit Diethylmagnesium und Kalium in Tetrahydrofuran (THF) entsteht. Die ²⁵Mg-Satelliten der Hauptlinie sind bezeichnet (²⁵Mg: I = 5/2, 10%).

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

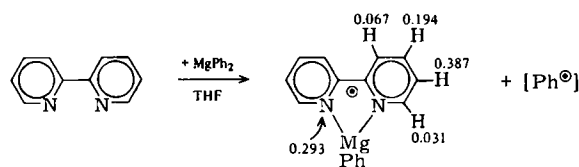
Die Beschreibung der Radikalkomplexe lehnt sich an die Interpretation analoger Organoaluminium-^[6a)] und Organosilicium-Koordinationsverbindungen^[6b)] an. Begünstigt durch die Dissoziation von Organomagnesiumverbindungen in Ethern^[10]



wird zunächst ein Acceptor RMg⁺ an das durch Elektronenübertragung reduzierte Pyrazin koordiniert; Reduktion durch ein Alkalimetall führt zur Koordination einer zweiten Gruppe RMg⁺ 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