

ALUMINIUMORGANISCHE RADIKALKOMPLEXE VON N-HETEROZYKLEN

II *. 1,4-DIAZINE

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

A number of 1,4-diazines L has been treated with trimethylaluminium and sodium in coordinating solvents. Persistent organoaluminium radical complexes $L(\text{AlR}_2)_2^\ddagger$ were formed which can be identified and studied by high resolution ESR spectroscopy. Comparison with the iso- π -electronic radicals L^- and LH_2^\ddagger reveals an intermediate position of the ion radical complexes with respect to the spin distribution. Restriction of the coordination by steric hindrance can be established both chemically and ESR spectroscopically. The ESR investigations suggest that these paramagnetic systems should no longer be regarded as classical ion pair complexes but largely as covalently bonded coordination compounds.

Zusammenfassung

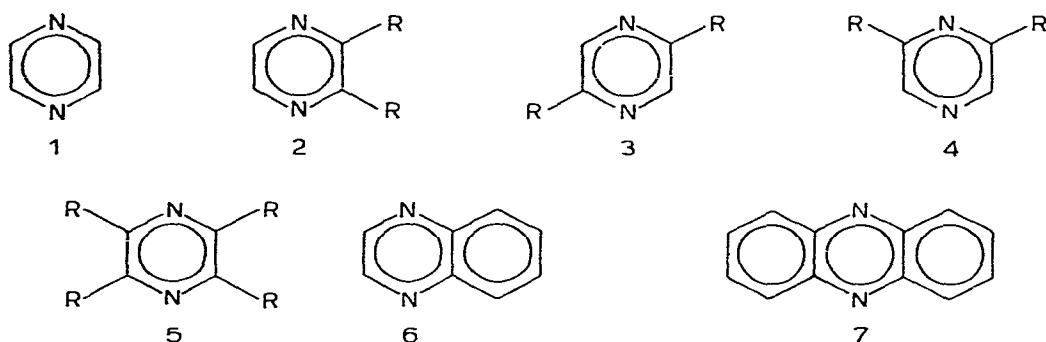
Eine Reihe von 1,4-Diazinen L wurde in koordinierenden Lösungsmitteln mit Trimethylaluminium und Natrium umgesetzt. Dabei bilden sich beständige aluminiumorganische Radikalkomplexe $L(\text{AlR}_2)_2^\ddagger$, die sich durch hochauflösende Elektronenspinresonanz identifizieren und untersuchen lassen. Der Vergleich mit den iso- π -elektronischen Radikalen L^- und LH_2^\ddagger zeigt eine Zwischenstellung der Komplex-Radikationen in bezug auf die Spinverteilung. Beeinträchtigung der Koordination durch sterische Hinderung kann sowohl chemisch wie auch ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die ESR-Untersuchungen legen nahe, dass diese paramagnetischen Systeme nicht mehr als klassische Ionenpaar-Komplexe, sondern als zum grossen Teil kovalent aufgebaute Koordinationsverbindungen beschrieben werden müssen.

* I. Mitteilung siehe Ref. 2; vorläufige Mitteilung Ref. 1.

Einleitung

Liganden, die in unterschiedlichen Redoxzuständen auftreten können, besitzen herausragende Bedeutung als Komplexbildner; Prototypen sind die Chelatverbindungen vom Typ des 2,2'-Bipyridins [3a] oder die Porphyrine und verwandte Makrozyklen [3b]. Wie kürzlich berichtet [1,4], können aber auch Nicht-Chelatliganden Molekül- oder Ionen-Komplexe in verschiedenen Oxidationsstufen bilden. Zum Studium der Donator—Akzeptor-Wechselwirkung bei paramagnetischen Zwischenprodukten erweisen sich ESR-Untersuchungen an 1,4-Diazin-Derivaten aus den folgenden Gründen als geeignet: Schon als Neutralverbindungen sind 1,4-Diazine L relative leicht reduzierbar, z.B. $E_{1/2}^{\text{Red}}$ - (Pyrazin) = -1.57 V, $E_{1/2}^{\text{Red}}$ (Chinoxalin) = -1.09 V [5]. Als Redoxsysteme vom Weitz-Typ [6] bilden sie zudem sehr beständige Radikationen, die nicht nur als Anionen L^- [7–9], sondern, in saurer Lösung, auch als Kationen LH_2^+ [10] vorliegen können. Für die Identifizierung und Charakterisierung durch Elektronenspinresonanz (ESR) ist die potentiell hohe Symmetrie D_{2h} der 1,4-Diazine von Vorteil, schliesslich stellt auch der 6-Ring-Perimeter ein vertrautes System mit zahlreichen Vergleichsmöglichkeiten dar.

In dieser Arbeit wird über paramagnetische Komplexe mit Aluminiumorganylanen berichtet, wegen des Kernspins $I = 5/2$ des Reinisotops ^{27}Al sind dabei detaillierte Informationen über die Spindichte am Metall zu erwarten. Die 1,4-Diazine 1–7 wurden als Liganden eingesetzt.



Ergebnisse

Lösungen der 1,4-Diazine 1–7 in THF reagieren in Gegenwart von Trimethylaluminium mit Natrium zu meist intensiv gefärbten, paramagnetischen Produkten. Stark verdünnte Lösungen dieser Radikale zeigen komplexe ESR-Spektren mit zum Teil über 1000 theoretischen Linien, auf Grund der guten Auflösung, d.h. Linienbreiten von 0.01 bis 0.05 mT, gelang jedoch in allen Fällen die Analyse der Spektren. Zur eindeutigen Charakterisierung der Radikale war es erforderlich, die experimentelle Hyperfeinstruktur durch graphische Simulation zu reproduzieren (vgl. Fig. 1–4), in Tabelle 1 sind die so erhaltenen ESR-Parameter der aluminiumorganischen Radikalkomplexe zusammengefasst

TABELLE 1

ESR-PARAMETER VON 1,4-DIAZIN-RADIKALIONEN, a IN mT (R = CH₃)

L	Radikal	$a_{27\text{Al}}$	$a_{14\text{N}}$	a_{H}^{CH}	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	g		
1	L ⁻		0.718	0.264 ^a		2.0035	[1]	
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.245	0.694	0.289 ^b		2.0034	[1]	
	L(AIR ₂) ₂ ^{†c}	0.258	0.682	0.292				
	L(AlEt ₂) ₂ [†]	0.253	0.694	0.290		2.0034	[1]	
	LH ₂ [†]		0.745	0.316		2.0034	[1]	
2	L ⁻		0.666	0.243	0.176	2.0035		
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.23	0.65	0.26	0.23	2.0033		
	LH ₂ [†]		0.699	0.282	0.282	2.0032		
3	L ⁻		0.667	0.364	0.113	^d	[7]	
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.240	0.653	0.345	0.200	2.0033		
	LH ₂ [†]		0.699	0.406	0.196	^d	[10]	
4	L ⁻		0.616	0.285	0.204	^d	[7]	
			0.735 ^e					
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.20	0.65 ^f	0.25	0.30	2.0033		
		0.25 ^e	0.644	0.318	0.283	^d	[10]	
			0.757 ^e					
5	L ^{-g}		0.618		0.173	^d	[8]	
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.137	0.546		0.205	2.0032		
	LH ₂ [†]		0.664		0.253	^d	[10]	
6				a_{H_2}	a_{H_5}	a_{H_6}		
	L ⁻		0.570	0.333	0.238	0.145	^d	[9]
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.203	0.611	0.368	0.220	0.120	2.0032	
	LH ₂ [†]		0.665	0.399	0.078	0.138	^d	[10]
7				a_{H_1}	a_{H_2}			
	L ⁻		0.515	0.180	0.154	^d	[9]	
	L(AIR ₂) ₂ [†]	0.132	0.592	0.094	0.132	2.0031		
	LH ₂ [†]		0.614	0.066	0.171	^d	[10]	

^a $a_{13\text{C}}(4\text{C}) = 0.288$ mT [11]. ^b $a_{13\text{C}}(4\text{C}) = 0.22$ mT. ^c 200 K. ^d Nicht berichtet. ^e Werte für zwei nicht-äquivalente Kerne. ^f Mittelwert, errechnet aus Gesamtspektrenbreite und den übrigen Kopplungskonstanten. ^g Ionenpaar K⁺L⁻ [8].

und denen der freien Liganden-Radikalanionen L⁻ und der Radikalkationen LH₂[†] gegenübergestellt.

Pyrazin (1) reagiert unter den geschilderten Bedingungen zu dem bereits beschriebene Radikal [1], von dessen ESR-Spektrum auf zwei äquivalente, koordinierte aluminiumorganische Gruppen geschlossen werden kann; gleiches gilt auch für alle weiteren 1,4-Diazin-Radikalkomplexe. Das Pyrazin-System bietet wegen seiner noch relativ übersichtlichen Hyperfeinstruktur (275 theoretische Linien) Gelegenheit zur Variation der Reaktionsbedingungen der Radikalbildung: Verwendung von Lithium oder Kalium an Stelle von Natrium hat keinen Einfluss auf die ESR-Parameter des Radikalkomplexes, ebensowenig bewirkt der Ersatz von THF durch 1,2-Dimethoxyethan, Diethylether, Dioxan

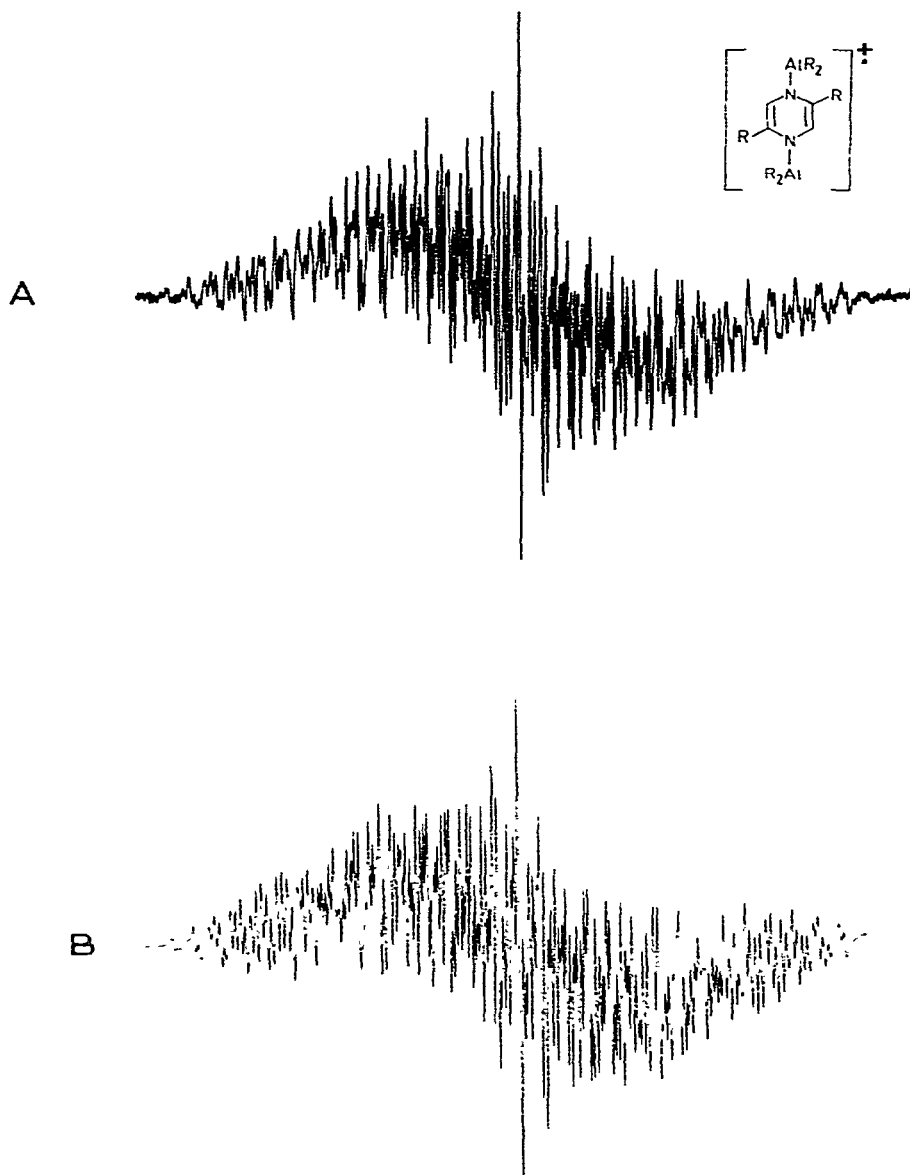


Fig. 1. (A) ESR-Spektrum von $L(AiR_2)_2^+$, $L = 2,5$ -Dimethylpyrazin in THF, (B) Computersimulation mit einer Linienbreite von 0.032 mT; 1155 theoretische Linien.

oder Triethylamin messbare Veränderungen der Hyperfeinaufspaltung. In Benzol, einem nur sehr schwach koordinierenden Lösungsmittel, wurde dagegen eine beträchtliche Verringerung von Wasserstoff- und Aluminium-Kopplungskonstanten beobachtet [1]. Erniedrigung der Messtemperatur auf 200 K führt zu nur geringfügigen Veränderungen der Kopplungskonstanten, und auch die Variation der aluminiumorganischen Komponente AlR_3 ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$) hat nur einen geringen Effekt auf die ESR-Hyperfeinstruktur, im wesentlichen ist davon der Parameter a_{27Al} betroffen (Tab. 1).

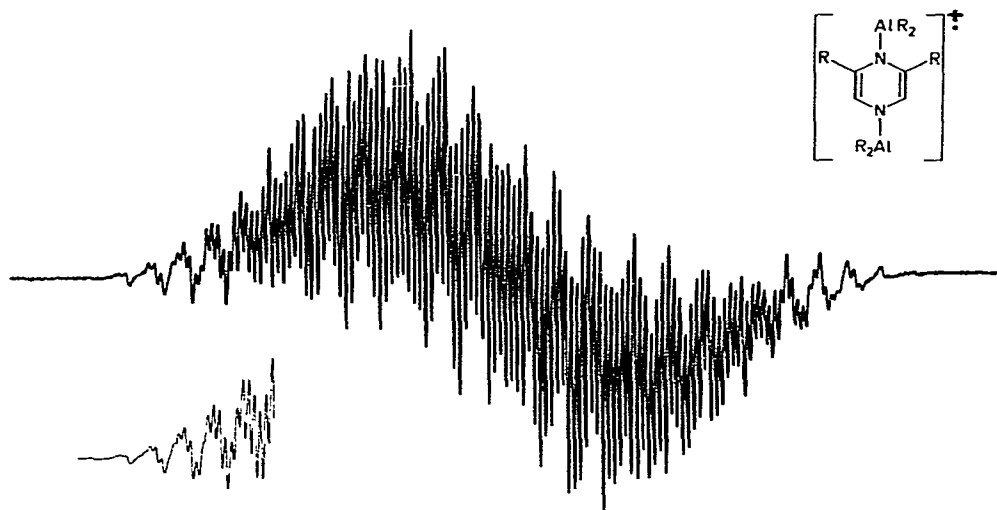


Fig. 2. ESR-Spektrum des 2,6-Dimethylpyrazin-bis(dimethylaluminium)-Komplexes in THF mit graphisch reproduziertem Randbereich (links unten); Linienbreite 0.045 mT, 6804 theoretische Linien.

2,3-Dimethylpyrazin (2) liefert mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ und Natrium in THF ein aluminiumorganisches Radikal, dessen ESR-Spektrum durch drei nahezu gleich grosse Kopplungskonstanten gekennzeichnet ist. Wie bei den meisten der komplexeren ESR-Spektren lassen sich auch hier die Parameter am besten durch Analyse der wenig überlappenden Randlinien bestimmen (Tab. 1).

Der 2,5-Dimethylpyrazin (3) -Radikalkomplex zeigt das in Fig. 1: A dargestellte ESR-Spektrum, dessen Aufspaltungsmuster durch Computer-Simulation zufriedenstellend reproduziert werden kann (Fig. 1: B).

2,6-Dimethylpyrazin (4) besitzt zwei nicht-äquivalente *N*-Koordinationsstellen, dementsprechend offenbart der betreffende Radikalkomplex ein sehr unübersichtliches ESR-Spektrum mit nahezu 7000 theoretischen Linien (Fig. 2). Auch hier lassen sich aber zumindest die kleineren Kopplungskonstanten durch Analyse im ungestörten Randbereich erhalten.

2,3,5,6-Tetramethylpyrazin (5) reagiert in $\text{THF}/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ nur langsam mit Natrium. Während sich mit den anderen 1,4-Diazinen sofort radikalische Lösungen bilden, ist hier ein längerer Kontakt mit dem Alkalimetall nötig, ausserdem wird die Abscheidung von Aluminium auf der Alkalimetalloberfläche beobachtet, Der vergleichsweise schwach gefärbte Radikalkomplex ist, anders als die Komplexe der übrigen 1,4-Diazine, lediglich einige Wochen beständig, das ESR-Spektrum ist durch zufällige Entartungen geprägt (Tab. 1).

Chinoxalin (6) bildet einen gelben Radikalkomplex, dessen ESR-Spektrum wegen geringer Linienbreite gut aufgelöst ist (Fig. 3: A); das experimentelle Spektrum lässt sich unter Berücksichtigung einer zufälligen Entartung zweier Wasserstoffkopplungen graphisch reproduzieren (Fig. 3: B).

Phenazin (7) reagiert in $\text{THF}/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit Natrium zu einem grünen Radikal, gleichzeitig ist aber auch, ähnlich wie bei 5, die Abscheidung grauen Aluminium-Metalls auf der Natriumoberfläche zu beobachten. Das gut aufgelöste ESR-Spektrum in Fig. 4: A kann mit den in Tab. 1 angegebenen Kopplungskonstanten simuliert werden (Fig. 4: B).

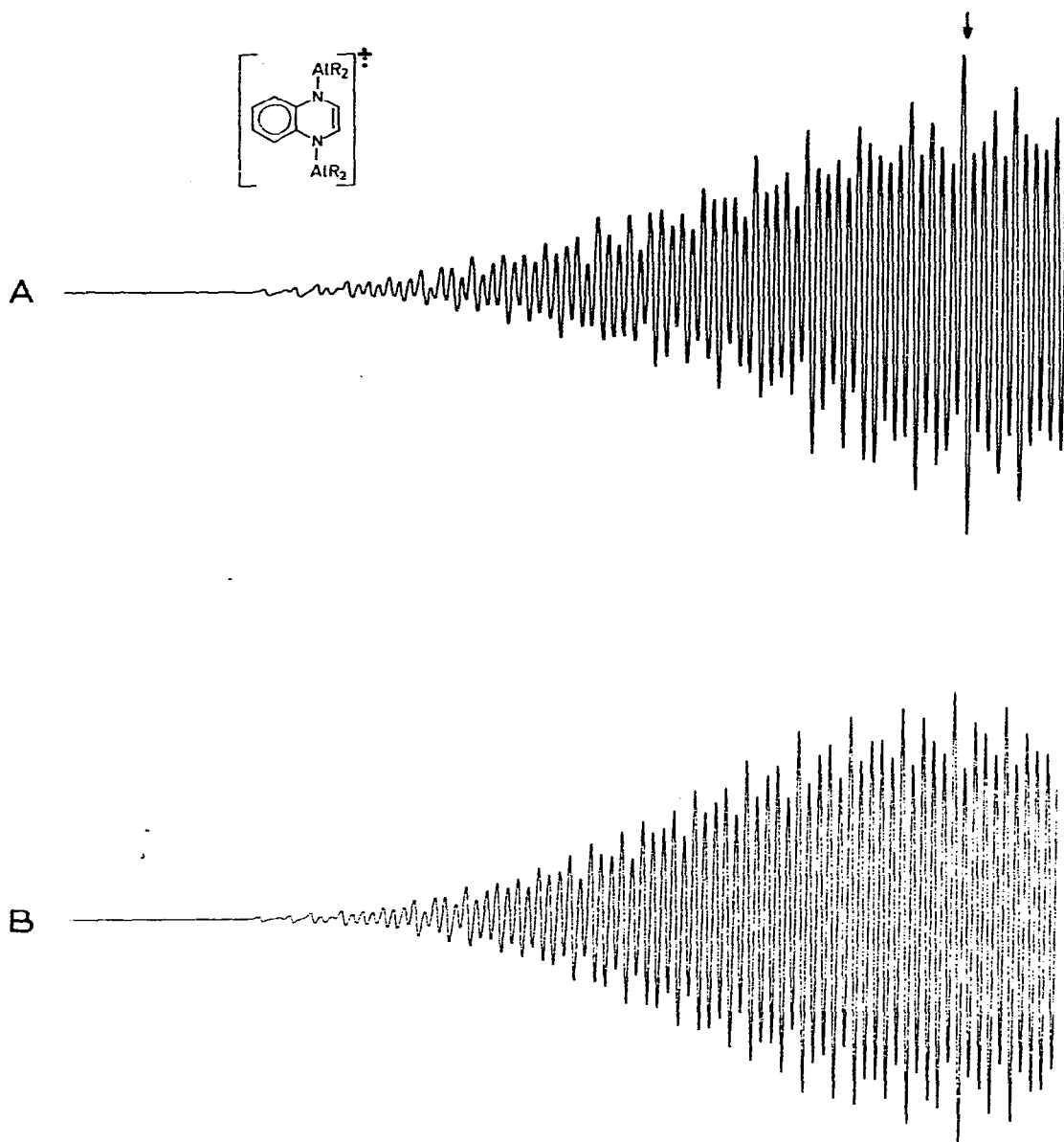


Fig. 3. (A) Tieffeld-Hälfte des ESR-Spektrums von $L(AiR_2)_2^+$, $L = \text{Chinoxalin}$ in THF, der Pfeil markiert das Spektrenzentrum. (B) Computer-Simulation mit 0.018 mT Linienbreite, theoretische Linienzahl: 1485.

Diskussion

Reaktionsverhalten

Die 1,4-Diazine 1–7 reagieren mit Trialkylaluminium und Alkalimetallen zu Radikalkomplexen, die je nach Reaktionsmedium verschiedene Konstitution

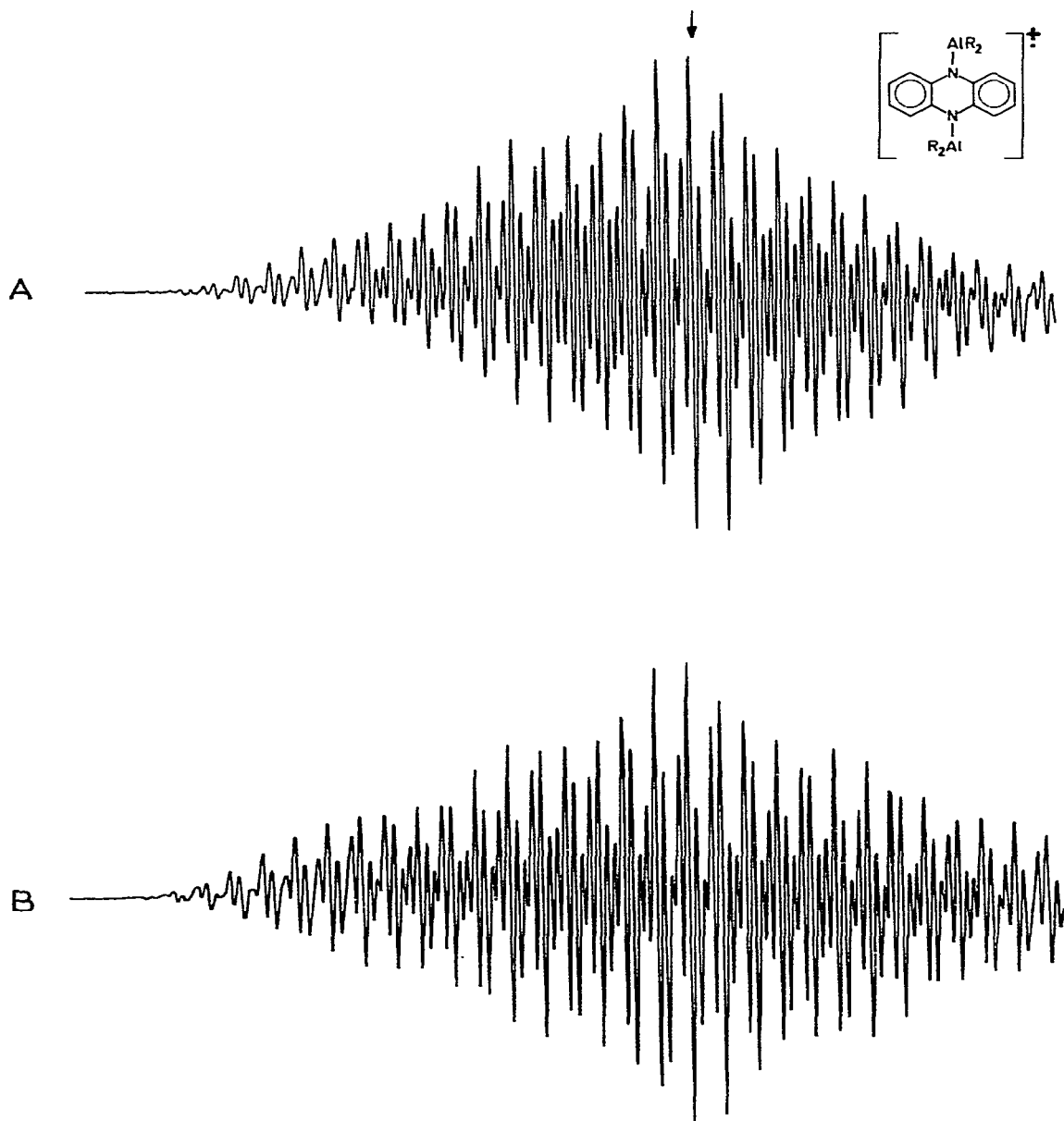
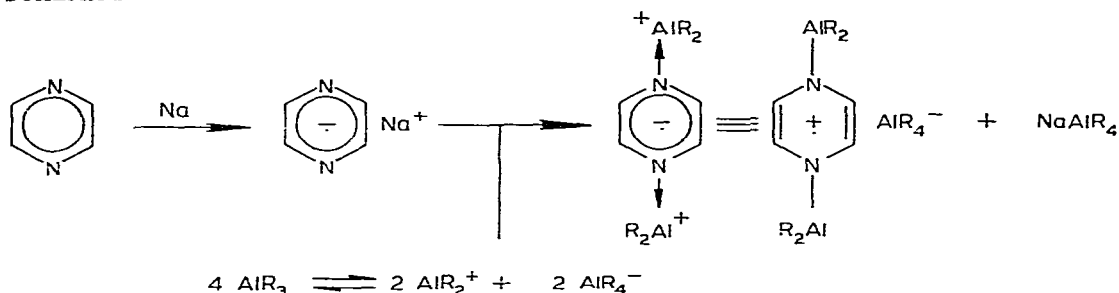


Fig. 4. (A) Ausschnitt aus dem ESR-Spektrum des Phenazin-bis(dimethylaluminium)-Ionenkomplexes in THF, der Pfeil zeigt die Spektrmitte an. (B) Graphische Computer-Reproduktion mit einer Linienbreite von 0.023 mT, 1375 theoretische Linien.

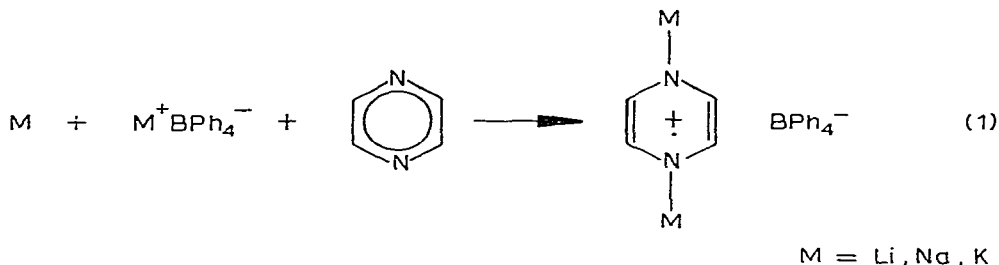
aufweisen können [1]. Während sich in Benzol die Radikationen von Molekülkomplexem $L(AlR_3)_2^+$ bilden [1,4], reagiert die aluminiumorganische Komponente in Ethern und Aminen aus ihrem Dissoziationsgleichgewicht [12,13] heraus zu Tripel-Ionenkomplexen $L(AlR_2)_2^+$; Schema 1 zeigt den Verlauf der Reaktion für Pyrazin.

SCHEMA 1



Für die Addition von AlR_2^+ -Ionen an reduzierte Kohlenwasserstoffe in Ethern gibt es zahlreiche Beispiele [14–18], ebenso ist durch analytische Untersuchungen nachgewiesen, dass sich in Benzol bevorzugt at-Komplexe mit intakten AlR_3 -Gruppierungen bilden [16,19].

Die ungewöhnlich hohe Beständigkeit der Radikallösungen von $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^{\cdot\pm}$, auch nach mehreren Monaten lässt sich keine Abnahme der Radikalkonzentration feststellen, wird durch das Entstehen der Tetraalkylaluminat-Anionen gefördert. Zum einen bildet sich bei der Reaktion NaAlR_4 als energiearmes Nebenprodukt, andererseits sollte AlR_4^- aber auch als Radikal-Gegenion zur Stabilität der paramagnetischen Komplexe beitragen. So bilden sich beispielsweise Alkalimetall-Tripelionen von Pyrazin [20] erst nach Zusatz von ähnlichen kationstabilisierenden Anionen wie z.B. Tetraphenylborat (eq. 1); bei deren Abwesenheit werden sonst nur Ionenpaare $\text{M}^+ \text{L}^-$ beobachtet [21].

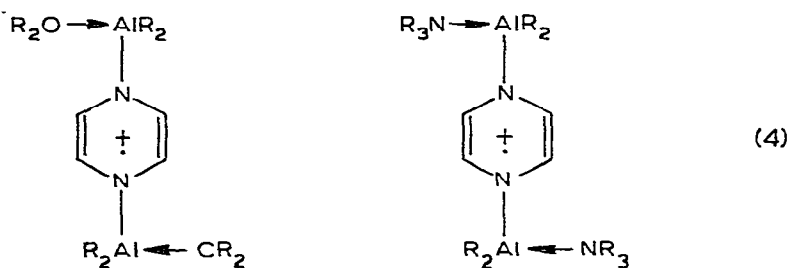


Die Beständigkeit der Radikalkomplexe von 1,4-Diazinen ist weiterhin durch die Tatsache begünstigt, dass alternative Reaktionsmöglichkeiten wenig bevorzugt sind; die alkylierende Funktion von Aluminiumalkylen würde hier zur Bildung von 1,4-Dihydropyrazin-Derivaten führen, die als potentiell "anti-aromatische" 8π -Systeme und extrem elektronenreiche Heterozyklen [22] energetisch ungünstige Reaktionsprodukte darstellen.

Verhindert man die Komplexbildung zwischen 1,4-Diazin-Radikalanionen und AlR_2^+ -Ionen (Schema 1), so sollte die im System $\text{R}_3\text{Al}/\text{THF}/\text{Na}$ sonst übliche Reaktion auftreten, nämlich Abscheidung von elementarem Aluminium [12,13]. In der Tat wird dies in geringem Ausmass bei der Umsetzung mit den Verbindungen 5 und 7 beobachtet, in beiden Fällen sind es wohl sterische Ursachen (*ortho*-Methylgruppen in 5, *peri*-Wasserstoffe bei 7), welche die Komplexierungsreaktion beeinträchtigen (Schema 1).

Das Entstehen der Radikale $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^{\cdot\pm}$ nur in stark koordinierenden Lösungs-

mitteln lässt vermuten, dass die Lösungsmittelmoleküle nicht nur den Reaktionsverlauf beeinflussen, sondern auch an der Radikalstruktur selbst beteiligt sind. Hierfür bietet sich vor allem eine Wechselwirkung mit den koordinativ ungesättigten Aluminiumatomen an:



Eine solche Koordination lässt sich jedoch ESR-spektroskopisch nicht nachweisen, obwohl dies bei Verwendung von $N(C_2H_5)_3$ als Lösungsmittel über den Kernspin der koordinierenden N-Atome (^{14}N : $I = 1$) möglich wäre.

ESR-Parameter

Die gut aufgelösten ESR-Spektren der aluminiumorganischen Radikalkomplexe ermöglichen eine detaillierte Analyse der Spinverteilung. In jedem Fall wird eine ^{27}Al -Hyperfeinwechselwirkung registriert, deren Grössenordnung mit ca. 0.2 mT den Erwartungen entspricht: Relativ zur isotropen Hyperfeinkopplungskonstante $A_{27Al}^{iso} = 98.3$ mT [23] beträgt der "s-Charakter" a/A^{iso} [24] etwa 0.2%, ähnliche Werte werden auch bei Alkalimetall-Ionenkomplexen [20,21] und Diarylthallium-Ionenpaaren [25] erhalten.

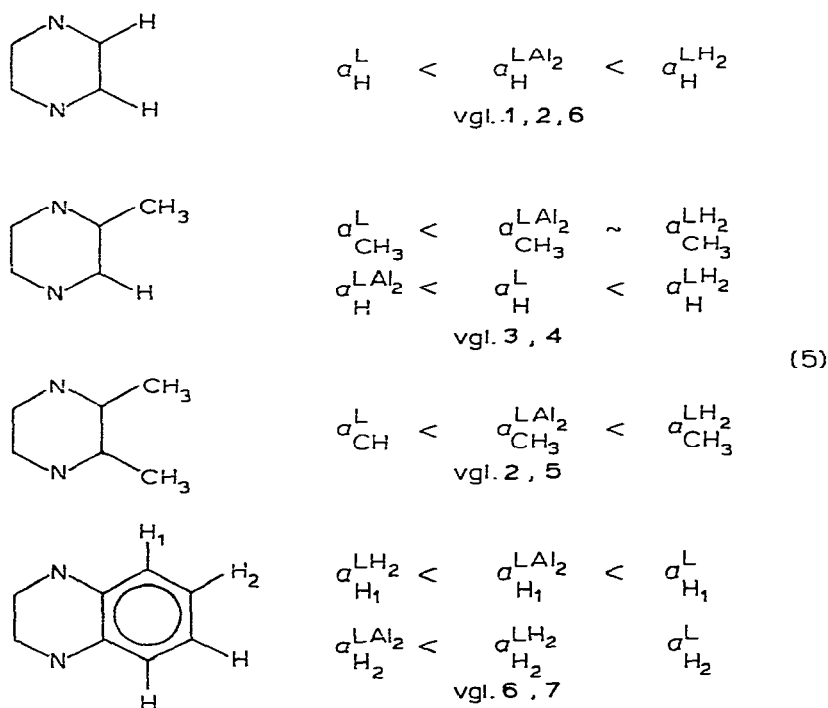
Aus den Stickstoff-Kopplungskonstanten lassen sich nur schwierig Aussagen über die Spinpopulationen gewinnen, der Wert von a_{14N} wird durch die Art der Nachbaratome stark beeinflusst [26]. Bei dem hier vorhandenen einheitlichen Substitutionsmuster ist jedoch das Verhältnis $R = a_N/a_{Al}$ von Interesse, es beträgt im allgemeinen $R = 2.7-3.0$, als Ausnahmen fallen dabei bezeichnenderweise die Komplexe der Diazine 5 ($R = 4.0$) und 7 ($R = 4.5$) auf. Diese Abweichungen sind wieder auf sterische Gründe zurückzuführen, denn sowohl Tetramethyl-Substitution in 5 als auch *peri*-Wasserstoff-Wechselwirkung bei 7 vergrössern wahrscheinlich den Abstand zwischen Stickstoff- und Aluminiumatom und beeinträchtigen so den Spin-Transfer zum Metallzentrum. In Übereinstimmung damit wurde auch nur bei diesen Derivaten 5 und 7 eine Aluminiumabscheidung, d.h. eine Erschwerung der Komplexbildung beobachtet.

Die Konstanz von $R = a_N/a_{Al}$ in den ungestörten Radikalkomplexen lässt auf einen einheitlichen Spin-Übertragungs-Mechanismus schliessen, ähnlich wie bei Kohlenwasserstoff-Radikalen [27], R_3Si -substituierten Radikalanionen [28] oder Alkalimetall-Ionenpaaren [29,30] kann diese Wechselwirkung als Spin-Polarisation aufgefasst werden. Zur quantitativen Beschreibung liesse sich dann näherungsweise eine der McConnell-Gleichung [27] analoge Beziehung $a_{Al} = Q_{NAI} \cdot \rho_N$ aufstellen [29]; da ρ_N aus HMO-Rechnungen für die Pyrazine auf etwa 0.25 abgeschätzt wird [9,10,31], ergibt sich für Q_{NAI} eine Grössenordnung von 1.0 mT. Die Verminderung dieser Proportionalitätskonstante Q_{NAI} bei den Komplexen der Diazine 5 und 7 steht im Einklang mit Berechnungen am Ionenpaar-System [2,2'-Bipyridin $^+$ Natrium $^+$], bei dem bei zunehmendem Ab-

stand d_{NNa} eine Verringerung von Q_{NNa} erhalten wurde [29].

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, verändert die Komplexbildung durch AlR_2^+ -Ionen auch die Protonen-Kopplungskonstanten in den 1,4-Diazin-Radikal-anionen, über die McConnell-Gleichung $a_{\text{H}} = Q_{\text{CH}} \cdot \rho_{\text{C}}$ [27,31] manifestiert sich so der Effekt der Koordination auf die Verteilung des ungepaarten Elektrons. Besonders aufschlussreich ist der Vergleich entsprechender Wasserstoff-Kopplungskonstanten von Diazin-Radikalanionen (a_{H}^{L}) mit denen der aluminiumorganischen Komplexe ($a_{\text{H}}^{\text{LAl}_2}$) und der 1,4-Dihydro-1,4-diazin-Radikalkationen ($a_{\text{H}}^{\text{LH}_2}$); die sich aus Tab. 1 ergebenden Trends sind im Schema 2 dargestellt.

SCHEMA 2



Aus der systematischen Zusammenstellung (Schema 2) wird deutlich, dass die Variation der grösseren, eindeutig determinierten Wasserstoff-Kopplungskonstanten in der Reihe $a_{\text{H}}^{\text{L}} - a_{\text{H}}^{\text{LAl}_2} - a_{\text{H}}^{\text{LH}_2}$ erfolgt; durch Komplexbildung von L^- zu $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^+$ ändern sich demnach die ESR-Parameter in Richtung auf die der 1,4-Dihydrodiazin-Kationen LH_2^+ . In der Molekülorbital-Beschreibung entspricht dies einer Erhöhung des Coulomb-Potentials $\alpha_{\text{N}} = \alpha + h_{\text{N}}\beta$ an den Stickstoff-Zentren; wie Korrelationsdiagramme für die Orbitalenergien von Pyrazin [32] zeigen, sollte mit dieser Vergrößerung von α_{N} bzw. h_{N} auch eine Erleichterung der Elektroneneinlagerung, d.h. eine Erhöhung des Reduktionspotentials einhergehen. Tatsächlich steigt das Reduktionspotential des Pyrazins von -1.57 V in aprotischer Lösung [5] auf ca. -0.2 V in saurem Medium [10] an. Die Zwischenstellung der Komplex-Radikalanionen deutet danach auch auf eine energetische Stabilisierung durch die Koordination hin, ähnliche Effekte der Radikalstabilisierung durch Metallkomplexbildung haben Stegmann, Scheffler

et al. bei thalliumorganischen Komplexen berichtet [25,33].

Ein bemerkenswertes ESR-Ergebnis ist das Fehlen jeglicher Hyperfein-Wechselwirkung mit den Substituenten am Aluminiumatom; sowohl die Protonenkopplungen durch die Alkylgruppen als auch die ^{14}N -Hyperfeinaufspaltung durch das (vermutlich) koordinierte Lösungsmittel $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ werden nicht beobachtet und müssen kleiner als 0.005 mT sein. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Resultaten bei C-aromatischen Radikationen, wo weitreichende Kopplungen über drei und mehr σ -Bindungen hinweg beobachtet wurden [34].

Zur Frage nach der Natur der Komplexbindung in den Radikalen $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^{\ddagger}$ ist zunächst zu prüfen, in welchem Masse die Kriterien für eine "Ionenpaar"-Beschreibung, nämlich starke Abhängigkeit der Metall-Kopplungskonstanten von Temperatur und Lösungsmittel [25,30] erfüllt sind. Wie bereits erwähnt, besitzt die Art des (koordinierenden) Lösungsmittels keinen nachweisbaren Einfluss auf die ESR-Kopplungskonstanten, Untersuchungen an thalliumorganischen Komplexen von *o*-Semichinonen zeigen dagegen eine signifikante Lösungsmittelabhängigkeit [25]. Temperaturvariation hat zwar nachweisbare, aber nur relativ geringe Veränderungen der ESR-Kopplungskonstanten von $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^{\ddagger}$ zur Folge, diese sind von gleicher Grössenordnung wie diejenigen der 1,4-Dihydropyrazin-Radikalkationen LH_2^{\ddagger} [35] oder LR_2^{\ddagger} [36]. Die Temperaturabhängigkeit da_{Al}/dT weist das für σ -Komplex-Ionenpaare abgeleitete, negative Vorzeichen auf, da bei Erhöhung der Temperatur durch zunehmende Auslenkung des Metalls aus der π -Ebene die (negative) Kopplungskonstante reduziert wird [29,30]. Das Ausmass dieser Veränderung ist jedoch recht gering und lässt auf eine verhältnismässig starke Komplexbindung $\text{N}^{\ddagger}-^{\ddagger}\text{Al}$ schliessen.

Somit unterscheiden sich diese aus Ionen gebildeten Komplexe $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^{\ddagger}$ von den klassischen "Ionenpaaren" [30] sowohl durch ihre geringe empfindlichkeit gegenüber Lösungsmittel-Solvatation als auch durch eine feste Metall-Ligand-Bindung; die Ursache hierfür liegt offenbar in einem erheblichen Ladungsausgleich $\text{L}^{\ddagger} \rightarrow ^{\ddagger}\text{AlR}_2$ bei der Koordination, was der Komplexbindung zugleich einen stark kovalenten Charakter verleiht.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Arbeitstechniken sind in [2] beschrieben.

Die Radikalkomplexe $\text{L}(\text{AlR}_2)_2^{\ddagger}$ lassen sich sowohl durch die Reaktion von Diazin-Natrium mit der aluminiumorganischen Komponente als auch durch Umsetzung des Systems 1,4-Diazin- AlR_3 -Lösungsmittel mit destilliertem Alkalimetall erhalten.

Die bislang nicht beschriebenen Radikationen L^{\ddagger} und LH_2^{\ddagger} des 2,3-Dimethylpyrazins (L) wurden durch Alkalimetallreduktion mit K in THF beziehungsweise durch elektrolytische Reduktion in einer DMF/0.1 M HClO_4 -Lösung erzeugt [10].

Dank

Die Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Bock danke ich für die Förderung mit Institutsmitteln.

Literatur

- 1 Vorläufige Mitteilung: W. Kaim, *J. Organometal. Chem.*, 201 (1980) C5.
- 2 W. Kaim, *J. Organometal. Chem.*, 215 (1981) 325.
- 3 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1980; (a) S. 119 f., (b) S. 132 ff. und dort zitierte Literatur.
- 4 W. Kaim, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 911.
- 5 K.B. Wiberg und T.P. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7154.
- 6 K. Deuchert und S. Hünig, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 875.
- 7 C.A. McDowell und K.F.G. Paulus, *Mol. Phys.*, 7 (1964) 541.
- 8 C.A. McDowell und K.F.G. Paulus, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 224.
- 9 J.C.M. Henning, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 2139.
- 10 B.L. Barton und G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1455.
- 11 E.W. Stone und A.H. Maki, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1635; vgl. auch W. Lubitz und T. Nyrönen, *J. Magn. Res.*, 41 (1980) 17.
- 12 E. Bonitz, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 742.
- 13 H. Lehmkuhl und H.D. Kobs, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1965) 2505; *Liebigs Ann. Chem.*, 719 (1968) 11.
- 14 H. Lehmkuhl, *Chimia*, 24 (1970) 182, und zitierte Literatur.
- 15 D.J. Brauer und G. Stucky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3956.
- 16 H. Lehmkuhl, J. Cuijkovic und H. Nehl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1973) 666.
- 17 A.M. McPherson, G. Stucky und H. Lehmkuhl, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) 367.
- 18 H. Hoberg und F. Aznar, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) 155.
- 19 H. Hoberg, V. Gotor und R. Mynott, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 1.
- 20 S.A. Al-Baldawi und T.E. Gough, *Can. J. Chem.*, 48 (1970) 2798 und 49 (1971) 2059.
- 21 Vgl. N.M. Atherton und A.E. Goggins, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1702.
- 22 W. Kaim, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 23 B.A. Goodman und J.B. Raynor, *Advan. Inorg. Radiochem.*, 13 (1970) 136.
- 24 T.F. Hunter und M.C.R. Symons, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1770.
- 25 H.B. Stegmann, K.B. Ulmschneider, K. Hiecke und K. Scheffler, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 145 und 118 (1976) 259.
- 26 B.K. Scheffler und H.B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1970: S. 186 ff.
- 27 H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 632; H.M. McConnell und D.B. Chesnut, *ibid.*, 28 (1958) 107.
- 28 F. Gerson, J. Heinzer und H. Bock, *Mol. Phys.*, 18 (1970) 461.
- 29 C. Gooijer, N.H. Velthorst und C. MacLean, *Mol. Phys.*, 24 (1972) 1361.
- 30 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.
- 31 F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
- 32 E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970, S. 165 und 204.
- 33 H.B. Stegmann, K. Scheffler und P. Schuler, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 365.
- 34 H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3552, 3573, 3585; *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4429.
- 35 M.R. Das und G.K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 792.
- 36 M.K. Ahn und C.S. Johnson, Jr., *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 632.