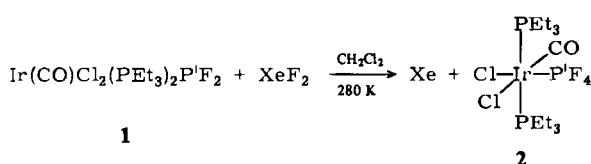


$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_2(\text{P}'\text{F}_4)$ **2** herstellen, dessen ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren eindeutig die Existenz der Ir-P' F_4 -Gruppe beweisen. Dazu setzen wir **1** mit XeF_2 um, einem nützlichen milden Fluorierungsmitte^[4].



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 220 K sehr gering, dagegen ab 280 K hoch. Der bei Raumtemperatur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabile PF_4 -Komplex – ein weißer Feststoff – wurde durch partielle Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **2** in CD_2Cl_2 bei 300 K zeigt ein breites Quintett aus Triplets, die dem P'-Kern (Abb. 1a), und ein enges Doublett aus Quintetts, die den P-Kernen zuzuordnen sind (Abb. 1b). Das ^{19}F -NMR-Spektrum bei 220 K im gleichen Lösungsmittel zeigt ein breites Doublett aus Triplets^[5]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist bei 220 K scharf, wird aber bei 190 K sehr unscharf, was das Vorliegen einer fluktuierenden Struktur beweist. Die statische Struktur muß mindestens zwei unterschiedliche F-Positionen enthalten.

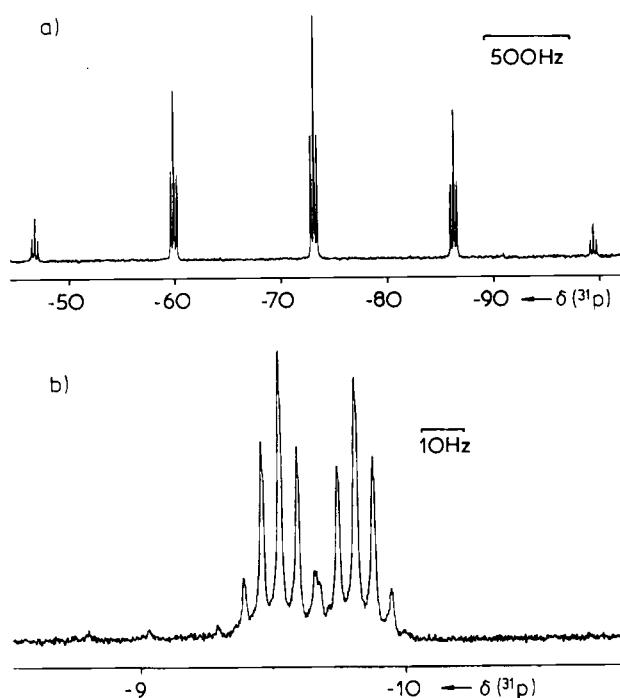


Abb. 1. Ausschnitte aus dem 80.1 MHz- $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum von **2** bei 300 K in CD_2Cl_2 , die a) dem P'-Kern und b) den P-Kernen zuzuordnen sind.

Eingegangen am 26. März,
in veränderter Fassung am 3. Mai 1984 [Z 776]

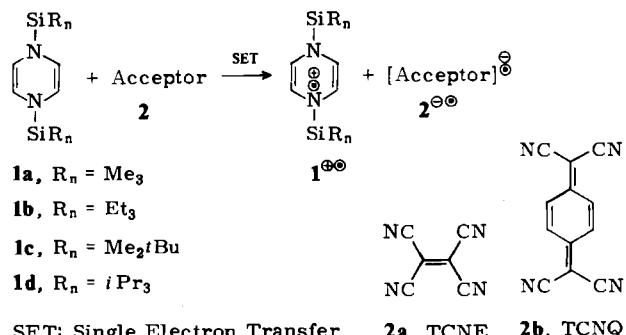
- [1] W. Malisch, H. A. Kaul, E. Gross, U. Thewald, *Angew. Chem.* **94** (1982) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 549; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1281.
- [2] J. M. Dupart, A. Grand, S. Pace, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2316.
- [3] E. A. V. Ebsworth, N. T. McManus, N. J. Pilkington, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 484.
- [4] D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 321; M. J. Atherton, J. H. Holloway, *ibid.* 1977, 424; 1978, 254.
- [5] **2**, $^{31}\text{P}[\text{H}]$ - und ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , Standard 85proz. H_3PO_4 für P, CCl_4 für F): $\delta(\text{P}) = -9.87$, $\delta(\text{P}') = -72.9$, $\delta(\text{F}) = -0.20$; $^1J(\text{PP}') = 1062$, $^2J(\text{PP}') = 22.6$, $^3J(\text{PF}) = 5.8$ Hz.

Isoelektronische Radikalionen aus Einelektronenübertragungsreaktionen: Direkter Nachweis beständiger, solvensgetrennter Radikalation/Radikalkation-Paare**

Von Wolfgang Kaim*

Für Reaktionen organischer Verbindungen mit Organometall-Reduktionsmitteln wird die Möglichkeit von Elektronenübertragungsmechanismen diskutiert^[1]. Obwohl zahlreiche Hinweise auf ein solches Verhalten vorliegen, wurden doch einige Befunde nicht korrekt interpretiert, insbesondere was die Identität der beobachteten langlebigen Radikalspezies betrifft^[1,2]. Das Primärprodukt einer Einelektronenübertragung zwischen diamagnetischen “closed shell”-Reaktanten, das Paar aus entgegengesetzt geladenen Radikalionen, ist wegen der Instabilität einfacher Organometall-Radikalkationen^[3] im allgemeinen sehr unbeständig.

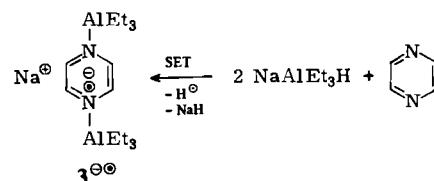
N-silylierte 1,4-Dihydropyrazine **1** sind elektronenreiche^[4] Reduktionsmittel^[5] mit stabiler Radikalzwischenstufe^[4,6]. Bei Umsetzungen von **1** mit den Aczeptoren Tetracyanethylen (TCNE) **2a** oder Tetracyanochinodimethan (TCNQ) **2b** konnten nun beide Radikalionen nebeneinander nachgewiesen werden.



Dies ist der erste direkte Nachweis thermischer Einelektronenübertragung unter Beteiligung organischer Reduktionsmittel wie **1**, die Hauptgruppenmetalle enthalten; frühere derartige Befunde haben sich als nicht zutreffend erwiesen^[2].

Variation der Organometall-Komponente^[4,7] zeigt, daß neben der elektronischen Stabilisierung durch das Pyrazinsystem auch sterische Effekte eine wesentliche Rolle spielen: Je größer die Substituenten R am Silicium, desto beständiger sind die Radikalionen-„Paare“ in Lösung; im Falle der Bis(triisopropylsilyl)-Verbindung **1d** lassen sich beide Spezies bequem bei Raumtemperatur beobachten (Abb. 1).

Vom Pyrazinsystem gesehen verläuft diese Elektronenübertragung in umgekehrter Richtung wie die des oxidierten Pyrazins mit Organometall-Reduktionsmitteln^[8], z. B. zu $3^{\bullet\bullet}$.



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

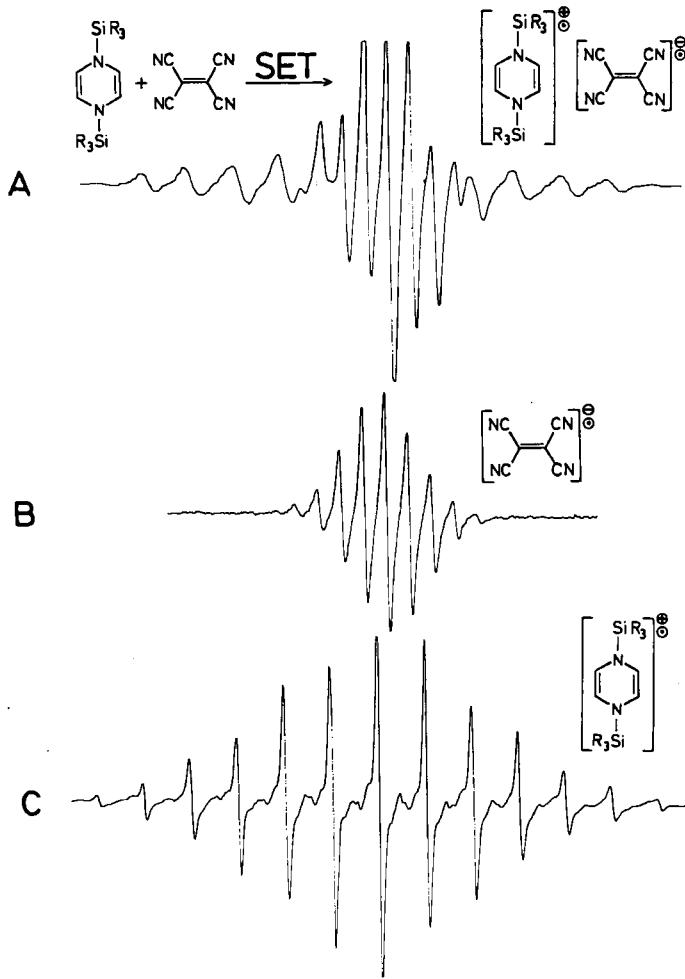


Abb. 1. Bei der Umsetzung von **1d** ($E_{ox} = -0.35$ V) mit TCNE **2a** ($E_{red} = +0.33$ V vs. SCE) bei Raumtemperatur in Dichlormethan findet entsprechend der Potentialdifferenz eine Einelektronenübertragung statt. Die Primärprodukte, die Radikalionen **1d^{•+}** und **2a^{•+}**, können als solvensgetrennte Ionen nebeneinander nachgewiesen werden; das ESR-Spektrum der Reaktionslösung (A) ist eine Überlagerung von Spektren der Komponenten **2a^{•+}** (B) und **1d^{•+}** (C) [4]. Charakteristisch ist insbesondere die Aufhebung der Inversionsymmetrie in (A) wegen leicht unterschiedlicher g -Faktoren der Komponenten (**2a^{•+}**: $g = 2.0029$; **1d^{•+}**: $g = 2.033$); die Linienverbreiterung in (A) gegenüber (C) kommt möglicherweise durch schwache Assoziationsbildung zustande.

Das Auftreten iso- π -elektronischer Radikalionen^[9] wie **1^{•+}** und **3^{•+}** demonstriert die hervorragende Eignung des Pyrazinsystems zur Untersuchung von Elektronenübertragungsphänomenen.

Ein eingegangen am 5. April 1984 [Z 789]

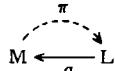
- [1] Vgl. W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 436.
- [2] E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7779; *ibid.* 103 (1981) 973; vgl. W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 140; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 289.
- [3] J. K. Kochi: *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York 1978.
- [4] W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 707.
- [5] R. A. Sulzbach, A. F. M. Iqbal, US-Pat. 3781291; *Chem. Abstr.* 80 (1974) 60030w.
- [6] W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.
- [7] Herstellung durch reduktive Silylierung von Pyrazin (¹H-NMR in CDCl₃/TMS). **1b**: gelbes Öl, $K_p = 85^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; $\delta = 0.7$ (m, 30 H), 4.65 (s, 4 H); **1c**: gelbe Kristalle, Subl. $80^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; $\delta = -0.02$ (s, 12 H), 0.98 (s, 18 H), 4.62 (s, 4 H); **1d**: gelbe Kristalle, Subl. $120^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; $\delta = 1.13$ (pseudo-s, 42 H), 4.78 (s, 4 H).

- [8] Vgl. W. Kaim, W. Lubitz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 892; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1209; W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1712.
- [9] W. Kaim, *Angew. Chem.* 92 (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 911.

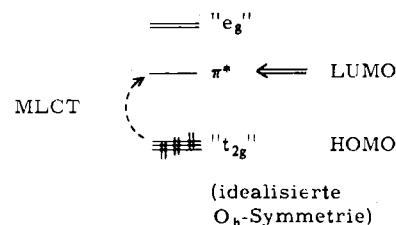
π -Rückbindung und Stabilität der Oxidationsstufen in Tetracarbonyldicyclopentadienyl(μ -pyrazin)-dimangan(I)-Komplexen**

Von Renate Groß und Wolfgang Kaim*

Übergangsmetalle mit low-spin-d⁶-Konfiguration wie Fe^{II}, Ru^{II}, Os^{II} oder Cr⁰, Mo⁰ und W⁰ sind zur Rückbindung mit π -Acceptor-Liganden L befähigt:

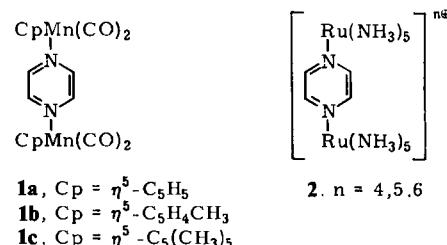


Kennzeichnend für solche Komplexe sind intensive MLCT-(Metal-to-Ligand Charge Transfer)-Banden^[1,2] – oft schon im sichtbaren Bereich des Spektrums – und eine typische, wohldokumentierte^[3] Photochemie. Daß diese MLCT-Elektronenübergänge (Schema 1) in ein Ligand- π^* -Orbital stattfinden, läßt sich elektrochemisch und durch ESR-Studien zeigen^[4].



Schema 1.

An Mangan(I)-Komplexen sind solche Untersuchungen bisher kaum durchgeführt worden^[5], obwohl es eine umfangreiche Koordinationschemie des Fragments MnCp(CO)₂ gibt, insbesondere auch im Hinblick auf eine Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden^[6,7].



- 1a**, Cp = η^5 -C₅H₅
1b, Cp = η^5 -C₅H₄CH₃
1c, Cp = η^5 -C₅(CH₃)₅

$$2. n = 4, 5, 6$$

Bei unseren Versuchen, Organometall-Analoga des Creutz-Taube-Systems **2**^[8] zu studieren, haben wir die zweikernigen Pyrazinkomplexe **1**^[9] hergestellt und sowohl elektrochemisch als auch spektroskopisch untersucht. Der Vergleich mit Ru^{II}-, Fe^{II}- und Cr⁰-Komplexen macht die herausragende Stellung der Mn^I-Komplexe deutlich (Tabelle 1).

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, R. Groß

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Für Hilfe bei den elektrochemischen Messungen danken wir Frau A. Veltmann.