

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**<sup>•+</sup> und **2a**<sup>•+</sup>, können als solvensgetrennte Ionen nebeneinander nachgewiesen werden; das ESR-Spektrum der Reaktionslösung (A) ist eine Überlagerung von Spektren der Komponenten **2a**<sup>•+</sup> (B) und **1d**<sup>•+</sup> (C) [4]. Charakteristisch ist insbesondere die Aufhebung der Inversionsymmetrie in (A) wegen leicht unterschiedlicher  $g$ -Faktoren der Komponenten (**2a**<sup>•+</sup>:  $g = 2.0029$ ; **1d**<sup>•+</sup>:  $g = 2.033$ ); die Linienverbreiterung in (A) gegenüber (C) kommt möglicherweise durch schwache Assoziationsbildung zustande.

Das Auftreten iso- $\pi$ -elektronischer Radikalionen<sup>[9]</sup> wie **1**<sup>•+</sup> und **3**<sup>•+</sup> demonstriert die hervorragende Eignung des Pyrazinsystems zur Untersuchung von Elektronenübertragungssphänomenen.

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.

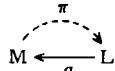
[7] Herstellung durch reduktive Silylierung von Pyrazin (<sup>1</sup>H-NMR in  $CDCl_3/TMS$ ). **1b**: gelbes Öl,  $K_p = 85^\circ C / 10^{-4}$  Torr;  $\delta = 0.7$  (m, 30 H), 4.65 (s, 4 H); **1c**: gelbe Kristalle, Subl.  $80^\circ C / 10^{-4}$  Torr;  $\delta = -0.02$  (s, 12 H), 0.98 (s, 18 H), 4.62 (s, 4 H); **1d**: gelbe Kristalle, Subl.  $120^\circ C / 10^{-4}$  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.

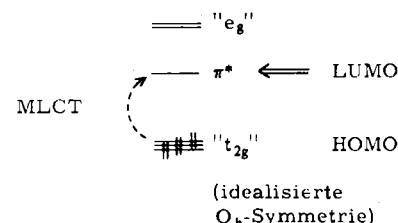
## $\pi$ -Rückbindung und Stabilität der Oxidationsstufen in Tetracarbonyldicyclopentadienyl( $\mu$ -pyrazin)-dimangan(**I**)-Komplexen\*\*

Von Renate Groß und Wolfgang Kaim\*

Übergangsmetalle mit low-spin-d<sup>6</sup>-Konfiguration wie Fe<sup>II</sup>, Ru<sup>II</sup>, Os<sup>II</sup> oder Cr<sup>0</sup>, Mo<sup>0</sup> und W<sup>0</sup> sind zur Rückbindung mit  $\pi$ -Acceptor-Liganden L befähigt:

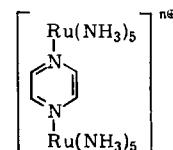
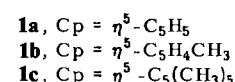
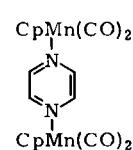


Kennzeichnend für solche Komplexe sind intensive MLCT-(Metal-to-Ligand Charge Transfer)-Banden<sup>[1,2]</sup> – oft schon im sichtbaren Bereich des Spektrums – und eine typische, wohldokumentierte<sup>[3]</sup> Photochemie. Daß diese MLCT-Elektronenübergänge (Schema 1) in ein Ligand- $\pi^*$ -Orbital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



Schema 1.

An Mangan(**I**)-Komplexen sind solche Untersuchungen bisher kaum durchgeführt worden<sup>[5]</sup>, obwohl es eine umfangreiche Koordinationschemie des Fragments  $MnCp(CO)_2$  gibt, insbesondere auch im Hinblick auf eine Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden<sup>[6,7]</sup>.



Bei unseren Versuchen, Organometall-Analoga des Creutz-Taube-Systems **2**<sup>[8]</sup> zu studieren, haben wir die zweikernigen Pyrazinkomplexe **1**<sup>[9]</sup> hergestellt und sowohl elektrochemisch als auch spektroskopisch untersucht. Der Vergleich mit Ru<sup>II</sup>-, Fe<sup>II</sup>- und Cr<sup>0</sup>-Komplexen macht die herausragende Stellung der Mn<sup>I</sup>-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.

Tabelle 1. MLCT-Absorptionsmaxima  $E_{MLCT}$  [eV] und Redoxpotentiale  $E_{ox/redu}$  oder Peakpotentiale [d] [V vs. SCE] von  $\mu$ -Pyrazinkomplexen mit low-spin-d<sup>6</sup>-Metallfragmenten; pz = Pyrazin.

Komplex	$E_{MLCT}$	$E_{ox}$	$E_{red}$
2, $n=4$ [8] [a]	2.27	+0.12	[b]
[pz $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ] <sup>6+</sup> [10] [a]	2.45	$\approx -0.0$	[b]
pz $[\text{Cr}(\text{CO})_6]_2$ [c]	2.41	+1.1 [d]	-1.05 [d]
1a [c]	1.94 [e]	+0.37 [d]	-1.36
1b [c]	1.88 2.12 [e]	+0.34 [d]	-1.37
1c [c]	1.80 2.03 [e]	+0.25 [d]	-1.40

[a] Messungen in Wasser. [b] Nicht beobachtet. [c] Absorptionsmessungen in Benzol [2] oder Toluol, Cyclovoltammetrie in Dimethylformamid/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat. [d] Peakpotential für irreversibles Redoxverhalten (Cyclovoltammetrie, Registriergeschwindigkeit 100 mV/s). [e] Aufspaltung durch Symmetrierniedrigung.

- Die Mn<sup>I</sup>-Komplexe 1 absorbieren noch wesentlich langwelliger als die Ru<sup>II</sup>-Verbindungen 2<sup>[1,8]</sup>; mit diesem quantitativen Hinweis auf außergewöhnliches  $\pi$ -Rückbindungsverhalten lässt sich z. B. die Stabilität entsprechender N<sub>2</sub>-Komplexe begründen<sup>[7]</sup>.
- Zweifache Koordination von MnCp(CO)<sub>2</sub> an Pyrazin erleichtert die Reduktion des Liganden um etwa 0.7 V.
- Die Aufnahme eines Elektrons liefert relativ beständige (Cp!) Radikal-anionen-Komplexe (Abb. 1), deren ESR-Daten den Ligandcharakter des einfach besetzten Molekülorbitals (Schema 1) belegen<sup>[4c]</sup>; allerdings tritt bereits eine merkliche Wechselwirkung mit den koordinierten Metallfragmenten auf. Über die Größe des *g*-Faktors der Radikal-anionen ( $g_{\text{Komplex}} < g_{\text{Elektron}} = 2.0023$ ) lässt

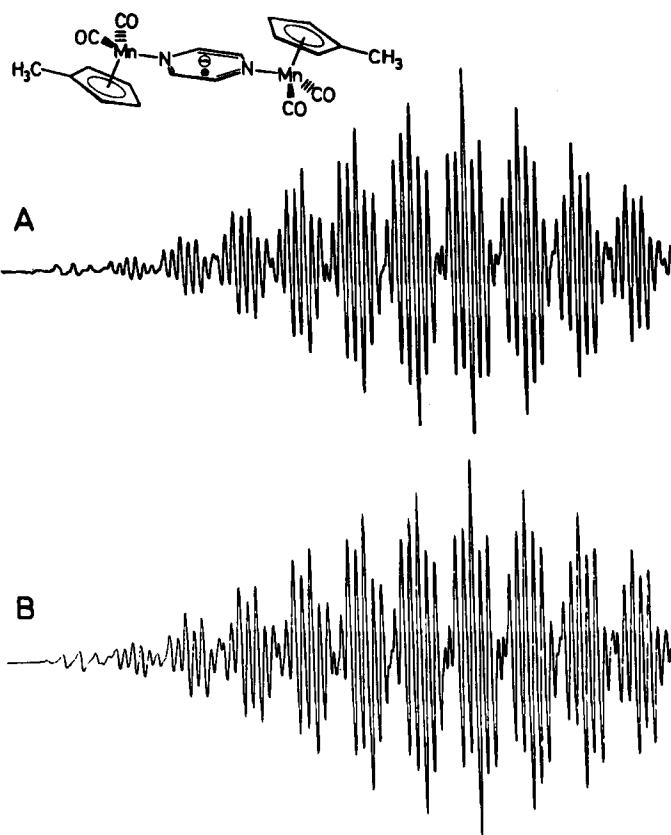


Abb. 1. Tieffeldausschnitt (A) aus dem ESR-Spektrum des Komplexes 1b<sup>6+</sup> in THF, erzeugt durch Reduktion mit Kalium. Computergesteuerte Spektral-Synthese (B) mit den Kopplungskonstanten [μT]: 227 (4H), 865 (2N), 747 (2Mn) und mit einer Linienbreite von 60 μT; 275 theoretische Linien,  $g = 1.9997$ .

sich ableiten<sup>[4d]</sup>, daß ein weiteres unbesetztes Orbital nahe benachbart sein muß; in Einklang damit sind die Verbindungen sehr lichtempfindlich. Offenbar findet eine effektive Photoreaktion von einem anderen als dem MLCT-angeregten Zustand statt<sup>[5]</sup>.

Die Oxidation der Komplexe 1, die zu einem gemischtenvalenten System analog dem Creutz-Taube-Ion 2,  $n=5$ , führen sollte, verläuft unter den angegebenen elektrochemischen Bedingungen nur dissoziativ – offenbar aufgrund elektrokatalysierter Substitution durch das Lösungsmittel<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 5. April,  
ergänzt am 14. Juni 1984 [Z 790]

- [1] Vgl. C. R. Johnson, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2439.
- [2] S. Chun, D. C. Palmer, E. F. Mattimore, A. J. Lees, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L 119.
- [3] Vgl. G. A. Crosby, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 791, zit. Lit.
- [4] a) W. Kaim, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 504; b) *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 801; c) *Chem. Ber.* 115 (1982) 910; d) *Inorg. Chem.* 23 (1984), im Druck.
- [5] P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 160.
- [6] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 38 (1981) 1.
- [7] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 84 (1972) 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 534; M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P. S. Skell, W. A. Herrmann, *ibid.* 88 (1976) 761 bzw. 15 (1976) 695.
- [8] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1086; C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 1.
- [9] Allgemeine Arbeitsvorschrift: Durch Bestrahlen von MnCp(CO)<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran (THF) erzeugtes MnCp(CO)<sub>2</sub>(THF) wird im Molverhältnis 3:1 mit Pyrazin umgesetzt. Nach längeren Röhren bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß zeigt Blaufärbung die Bildung des zweikernigen Komplexes 1 an; nach 1 d wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt durch Tieftemperatur-Säulenchromatographie (Florisil, -30°C) aufgearbeitet. Mit Toluol/Hexan (4:1) eluiert man MnCp(CO)<sub>3</sub>, mit Toluol folgt der rotbraune einkernige Komplex, und mit THF erscheint schließlich das zweikernige Produkt 1, das aus THF/Hexan umkristallisiert wird; Ausbeuten ca. 25% (1a, b) bzw. 5% (1c). Die dunklen Kristalle sind luft- und lichtempfindlich (Arbeiten unter Luft- und Lichtausschluß). IR (THF;  $\nu_{\text{CO}}$  [cm<sup>-1</sup>]): 1a: 1925, 1865; 1b: 1928, 1860; 1c: 1915, 1852. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1a:  $\delta = 4.00$  (s, 10H), 7.18 (s, 4H); 1b:  $\delta = 1.22$  (s, 6H), 3.89 (pseudo-s, 8H), 7.21 (s, 4H); 1c:  $\delta = 1.40$  (s, 30H), 7.24 (s, 4H).
- [10] F. Felix, U. Hauser, H. Siegenthaler, F. Wenk, A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta* 15 (1975) L 7.
- [11] J. W. Hershberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 61.

### *p*-Phenylendiborane: Spiegelbild der *p*-Phenylendiamine?

Von Wolfgang Kaim\* und Andreas Schulz

Die *p*-Phenylendiamine 1, die Prototypen elektronenreicher organischer Verbindungen, können als Komponenten von Donor-Acceptor-Komplexen fungieren<sup>[1a]</sup>, und seit mehr als einem Jahrhundert sind ihre Einelektronenoxidationsprodukte, die Radikal-kationen, in Form der Wurster-schen Salze bekannt<sup>[1b]</sup>. Die starke Donorfunktion einer Aminogruppe sollte ihr Pendant in der Acceptorwirkung von Borylsubstituenten finden. Es gibt einige relativ beständige Radikal-anionen  $\text{BR}_3^{\ominus\ominus}$ <sup>[2]</sup>; bei Boranen ist jedoch wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit, ihrer Tendenz zur Spaltung von BC-Bindungen und zur Bildung von at-Komplexen mit Komplikationen zu rechnen.

Wir haben die den *p*-Phenylendiaminen analogen *p*-Phenylendiborane 2–4 hergestellt<sup>[3]</sup> und ihr Redoxverhalten chemisch wie elektrochemisch untersucht. Ähnlich wie bei

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, A. Schulz

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