

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

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

Eingegangen am 5. April 1984 [Z 789]

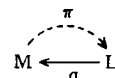
- [1] Vgl. W. Kaim, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 436.
- [2] E. C. Ashby, A. B. Goel, R. N. DePriest, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7779; *ibid.* 103 (1981) 973; vgl. W. Kaim, *Angew. Chem.* 94 (1982) 150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 140; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 289.
- [3] J. K. 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. 3781 291; *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 ($^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3/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.

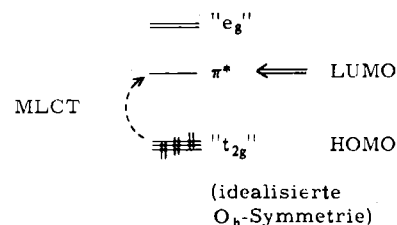
π -Rückbindung und Stabilität der Oxidationsstufen in Tetracarbonyldicyclopentadienyl(μ -pyrazin)-dimangan(I)-Komplexen**

Von Renate Groß und Wolfgang Kaim*

Übergangsmetalle mit low-spin- d^6 -Konfiguration wie Fe^{II} , Ru^{II} , Os^{II} oder Cr^0 , Mo^0 und W^0 sind zur Rückbindung mit π -Acceptor-Liganden L befähigt:

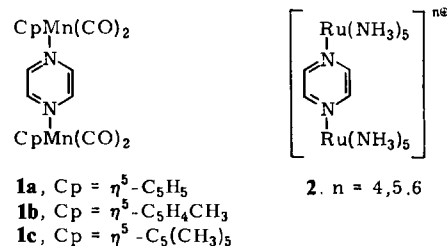


Kennzeichnend für solche Komplexe sind intensive MLCT-(Metal-to-Ligand Charge Transfer)-Banden^[1,2] – oft schon im sichtbaren Bereich des Spektrums – und eine typische, wohldokumentierte^[3] Photochemie. Daß diese MLCT-Elektronenübergänge (Schema 1) in ein Ligand- π^* -Orbital stattfinden, läßt sich 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 $\text{MnCp}(\text{CO})_2$ gibt, insbesondere auch im Hinblick auf eine Stabilisierung ungewöhnlicher Liganden^[6,7].



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 Cr^0 -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.

Tabelle 1. MLCT-Absorptionsmaxima E_{MLCT} [eV] und Redoxpotentiale $E_{\text{ox/red}}$ oder Peakpotentiale [d] [V vs. SCE] von μ -Pyrazinkomplexen mit low-spin- d^6 -Metallfragmenten; pz = Pyrazin.

Komplex	E_{MLCT}	E_{ox}	E_{red}
2, n = 4 [8] [a]	2.27	+0.12	[b]
[pz][Fe(CN) ₅] ₂] ⁶⁺ [10] [a]	2.45	≈ -0.0	[b]
pz[Cr(CO) ₅] ₂ [c]	2.41	+1.1 [d]	-1.05 [d]
1a [c]	1.94 [e] 2.14 [e]	+0.37 [d]	-1.36
1b [c]	1.88 [e] 2.12 [e]	+0.34 [d]	-1.37
1c [c]	1.80 [e] 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^I-Komplexe 1 absorbieren noch wesentlich langwelliger als die Ru^{II}-Verbindungen 2^[1,8]; mit diesem quantitativen Hinweis auf außergewöhnliches π -Rückbindungsverhalten läßt sich z. B. die Stabilität entsprechender N₂-Komplexe begründen^[7].
- Zweifache Koordination von MnCp(CO)₂ an Pyrazin erleichtert die Reduktion des Liganden um etwa 0.7 V.
- Die Aufnahme eines Elektrons liefert relativ beständige (Cp!) Radikalanionen-Komplexe (Abb. 1), deren ESR-Daten den Ligandcharakter des einfach besetzten Molekülorbitals (Schema 1) belegen^[4c]; allerdings tritt bereits eine merkliche Wechselwirkung mit den koordinierten Metallfragmenten auf. Über die Größe des g -Faktors der Radikalanionen ($g_{\text{Komplex}} < g_{\text{Elektron}} = 2.0023$) läßt

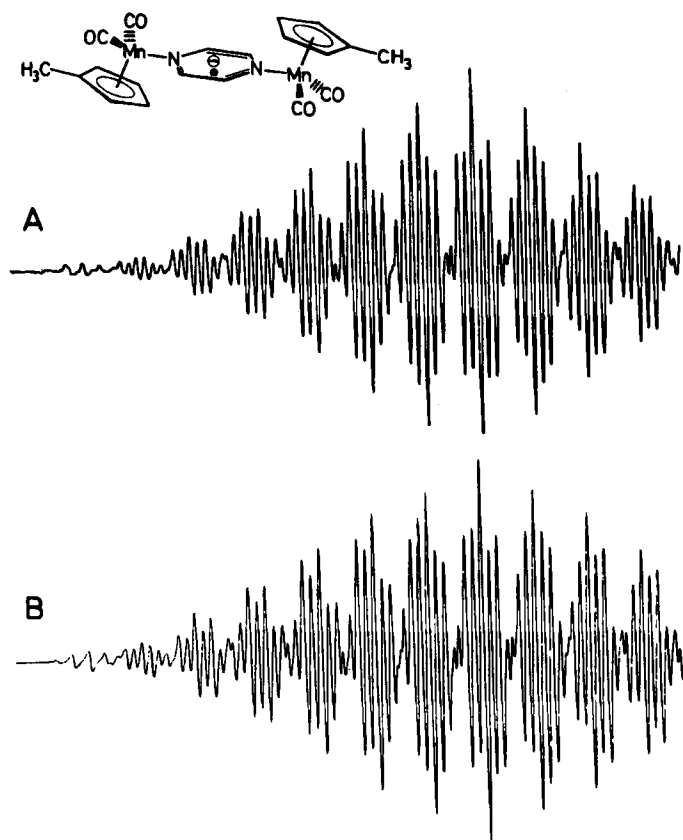


Abb. 1. Tieffeldausschnitt (A) aus dem ESR-Spektrum des Komplexes 1b^{••} in THF, erzeugt durch Reduktion mit Kalium. Computergesteuerte Spektren-Synthese (B) mit den Kopplungskonstanten [μT]: 227 (4H), 865 (2N), 747 (2Mn) und mit einer Linienbreite von 60 μT; 275 theoretische Linien, $g = 1.9997$.

sich ableiten^[4d], 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^[5].

Die Oxidation der Komplexe 1, die zu einem gemischt-valenten 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^[11].

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. B39* (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)₃ in Tetrahydrofuran (THF) erzeugtes MnCp(CO)₂(THF) wird im Molverhältnis 3 : 1 mit Pyrazin umgesetzt. Nach längerem Rühren 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)₃, 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; ν_{CO} [cm⁻¹]): 1a: 1925, 1865; 1b: 1928, 1860; 1c: 1915, 1852. ¹H-NMR (C₆D₆): 1a: δ = 4.00 (s, 10H), 7.18 (s, 4H); 1b: δ = 1.22 (s, 6H), 3.89 (pseudo-s, 8H), 7.21 (s, 4H); 1c: δ = 1.40 (s, 30H), 7.24 (s, 4H).
- [10] F. Felix, U. Hauser, H. Siegenthaler, F. Wenk, A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta* 15 (1975) L7.
- [11] J. W. Hersberger, 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^[1a], und seit mehr als einem Jahrhundert sind ihre Einelektronenoxida-tionsprodukte, die Radikalkationen, in Form der Wursterschen Salze bekannt^[1b]. Die starke Donorfunktion einer Aminogruppe sollte ihr Pendant in der Acceptorwirkung von Borylsubstituenten finden. Es gibt einige relativ beständige Radikalanionen BR₃^{••}[2]; 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^[3] 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