

Tabelle 1. MLCT-Absorptionsmaxima E_{MLCT} [eV] und Redoxpotentiale $E_{ox/red}$ 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

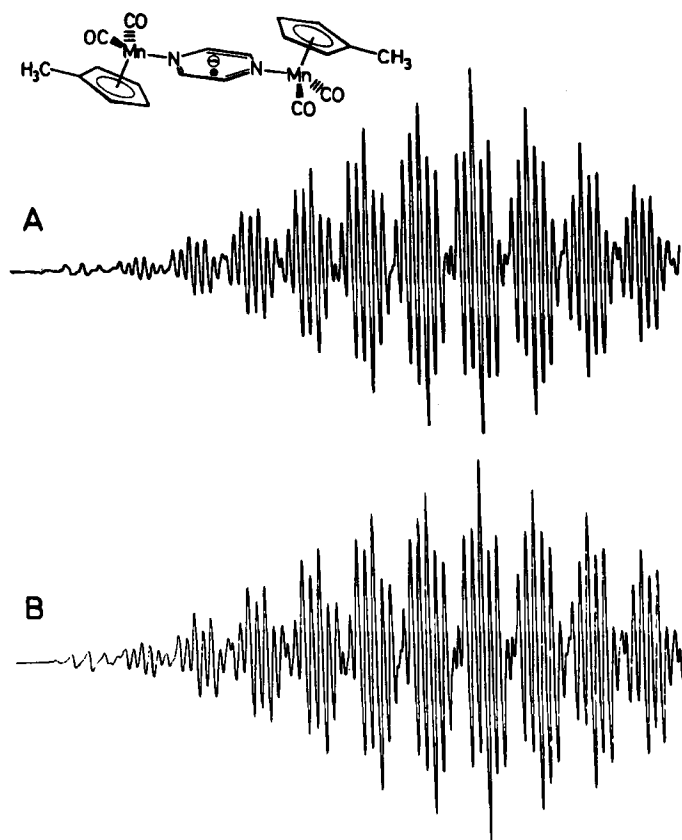


Abb. 1. Tieffeldausschnitt (A) aus dem ESR-Spektrum des Komplexes 1b^{•-} in THF, erzeugt durch Reduktion mit Kalium. Computergesteuerte Spektren-Synthese (B) mit den Kopplungskonstanten [μ T]: 227 (4H), 865 (2N), 747 (2Mn) und mit einer Linienbreite von 60 μ T; 275 theoretische Linien, $g = 1.9997$.

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.

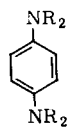
***p*-Phenylendiborane: Spiegelbild der *p*-Phenylendiamine?**

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.

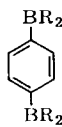
Wir haben die den *p*-Phenylendiaminen analogen *p*-Phenylendiborane 2–4 hergestellt^[3] und ihr Redoxverhalten chemisch wie elektrochemisch untersucht. Ähnlich wie bei

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

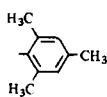


1

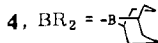
R = Alkyl, Aryl



2, R =



3, R = Ph



4, BR₂ = -B-

einfachen Boranen BR₃^[2c] beobachtet man bei Alkyl- 4 und Phenylderivaten **3** keine reversible elektrochemische Reduktion (Tabelle 1); erst die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Dimesitylboryl-Substituenten^[4] drängt die erwähnten Nebenreaktionen zurück, gewährleistet zusätzlich eine effektive Wechselwirkung^[4] des unbesetzten p-Orbitals am Bor mit dem π -System des zentralen Benzolringes und ermöglicht so, daß sich **2** als Pendant zu den *p*-Phenylendiaminen verhält:

- Das Cyclovoltammogramm in Dimethylformamid (DMF) zeigt zwei reversible Reduktionsstufen zum Radikalanion und zum Dianion (Abb. 1); aus der Separation von 0.69 V ergibt sich eine recht große Radikalbildungskonstante von $5 \cdot 10^{11}$. Die Oxidation von **1** ist ebenfalls zweistufig, mit einem allerdings etwas geringeren Abstand von 0.44 V^[5].
- Das (negative) Reduktionspotential von **2** liegt für ein *p*-disubstituiertes Benzolderivat sehr hoch (Tabelle 1). Übertroffen wird der Wert von -1.39 V vs. SCE nur von den -0.57 V für *p*-Dinitrobenzol^[6]. Im Vergleich zu Benzol ($E_{\text{red}} = -3.42$ V^[7a]) bedeutet dies eine Erleichterung der Reduktion um ca. 2.0 V; ein ähnlicher Unterschied von etwa 2.2 V besteht zwischen dem Oxidationspotential von Benzol ($\approx +2.4$ V^[7b]) und von **1** ($\approx +0.25$ V^[5h]).
- Aufgrund der theoretischen Linienzahl von 511875 (!) ist das ESR-Spektrum des Radikalanions **2**^{•-} zwar nicht mehr aufgelöst ($g = 2.0025$), durch Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR)^[8] erhält man jedoch als größte, den Phenylprotonen zugeordnete ¹H-Kopplung lediglich 119 μ T, was auf eine erhebliche Delokalisation des ungepaarten Elektrons hindeutet. Einen Wert in der gleichen Größenordnung weist wiederum nur das *p*-Nitrobenzol-System auf ($a_{\text{H}} = 112$ μ T^[9]).

Diese Ergebnisse illustrieren eindrucksvoll, daß der Acceptor Dimesitylboryl^[4] sowohl energetisch als auch in bezug auf die Ladungsdelokalisation nur vom NO₂-Substitu-

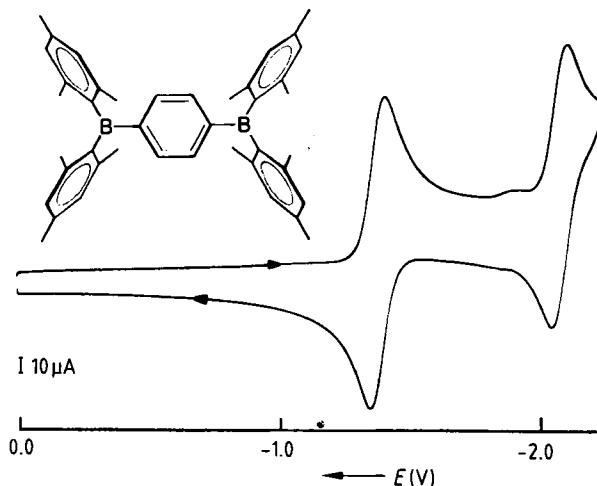


Abb. 1. Cyclovoltammogramm (Reduktion) von *B,B',B'*-Tetramesityl-*p*-phenylendiboran **2** in Dimethylformamid (10^{-3} M).

enten übertroffen wird; trotz ihres sterischen Anspruchs sollten sich Verbindungen wie **2** oder **3** auch als Komponenten von Donor-Acceptor-Komplexen eignen.

Eingegangen am 25. April,
ergänzt am 14. Juni 1984 [Z 808]

- [1] a) R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York 1969; vgl. auch H. A. Staab, R. Hinz, G. H. Knaus, C. Krieger, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2835; b) C. Wurster, R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12** (1879) 1803; S. D. Ross, M. Finkelstein, E. J. Rudd: *Anodic Oxidation*, Academic Press, New York 1975, S. 207.
- [2] a) J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6825; b) H. Bock, W. Fuss, *Z. Naturforsch. B* **26** (1971) 525; c) T. J. DuPont, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6375.
- [3] Herstellung aus *p*-BrMgC₆H₄MgBr und Mesityl₂BF (**2**), Ph₂BBr (**3**) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonylbromid (**4**). ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): **2**: $\delta = 2.04$ (s, 24H), 2.34 (s, 12H), 6.82 (s, 8H), 7.45 (s, 4H); **3**: $\delta = 7.19$ (s, 4H), 7.41 (m, 8H), 7.74 (d, 8H), 7.80 (l, 4H); **4**: $\delta = 1.2$ –2.2 (m, 28H), 8.05 (s, 4H).
- [4] a) M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **218** (1981) 137; b) A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 623; c) C. J. Cardin, H. E. Parge, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. (S)* **1983**, 93.
- [5] G. Cauquis, H. Delhomme, D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1965.
- [6] R. D. Allendoerfer, P. H. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3711.
- [7] a) J. Mortensen, J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 84; b) T. Osa, A. Yildiz, T. Kuwana, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3994.
- [8] Zur Methode vgl. H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 173. Wir danken Prof. H. Bock und Herrn B. Hierholzer für die Messungen.
- [9] A. H. Maki, D. H. Geske, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 825.

Chemische Bindungen ohne Bindungselektronendichte – reicht die Differenzdichteanalyse zur Bindungsbeschreibung aus?*

Von Dieter Cremer* und Elfi Kraka

Sorgfältig durchgeführte Röntgenbeugungsexperimente an Peroxiden^[1,2] haben gezeigt, daß die Differenzelektronendichteverteilung $\Delta\rho(r)$ im Bereich der OO-Bindung ne-

Tabelle 1. Elektrochemische Reduktionspotentiale E [V vs. SCE] aromatischer Borane [a].

	R ₃ B [b]	<i>p</i> -R ₂ B–C ₆ H ₄ –BR ₂ [c]
R = Mesityl	–2.4 (r.)	2 –1.39 (r.) –2.08 (r.)
R = Phenyl	–2.12 (qr.) –3.08 (ir.)	3 –1.9 (ir.)
BR ₂ = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl	—	4 –2.4 (ir.)

[a] Die Stufen sind als reversibel (r.), quasi-reversibel (qr.) oder irreversibel (ir.) gekennzeichnet; für letztere sind kathodische Peakpotentiale angegeben. [b] Lit. [2c]: Pt-Elektrode, THF, $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0.2 M), Potentiale gegen Ag/Ag⁺ nach Angaben auf SCE umgerechnet. [c] Glassy-Carbon-Elektrode, DMF, $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ (0.1 M). Wir danken Frau A. Veltmann für die Messungen.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Cremer, Dr. E. Kraka
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.