

einfachen Boranen $BR_3^{[2c]}$ beobachtet man bei Alkyl- 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 Benzolrings und ermöglicht so, daß sich **2** als Pendent zu den p -Phenyldiaminen verhält:

- Das Cyclovoltammogramm in Dimethylformamid (DMF) zeigt zwei reversible Reduktionsstufen zum Radikal anion 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). Übertrifft wird der Wert von -1.39 V vs. SCE nur von den -0.57 V für p -Dinitrobenzol^[6]. Im Vergleich zu Benzol ($E_{red} = -3.42$ 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^[5]).
- Aufgrund der theoretischen Linienzahl von 511875 (!) ist das ESR-Spektrum des Radikal anions **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 ($a_H = 112$ μ T^[9]).

Diese Ergebnisse illustrieren eindrucksvoll, daß der Acceptor Dimesitylboryl^[4] sowohl energetisch als auch in bezug auf die Ladungsdelokalisation nur vom NO_2 -Substituenten

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

	R_3B [b]	$p\text{-}R_2B\text{-}C_6H_4\text{-}BR_2$ [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.)
$BR_2 = 9\text{-Bora-}bicyclo[3.3.1]nonyl$	-	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, $nBu_4N^+ClO_4^-$ (0.2 M), Potentiale gegen Ag/Ag⁺ nach Angaben auf SCE umgerechnet. [c] Glassy-Carbon-Elektrode, DMF, $nBu_4N^+ClO_4^-$ (0.1 M). Wir danken Frau A. Veltmann für die Messungen.

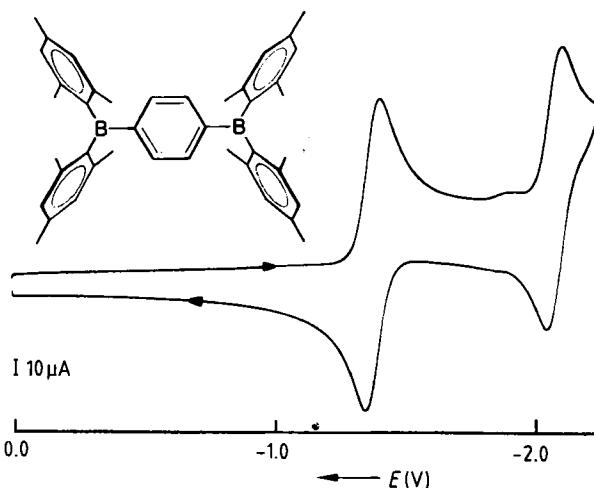


Abb. 1. Cyclovoltammogramm (Reduktion) von **B,B,B',B'-Tetramesityl-p-phenylenboran 2** in Dimethylformamid (10^{-3} M).

enten übertrifft 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. Disch. 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 $p\text{-BrMgC}_6H_4\text{MgBr}$ und MesitylBF (**2**), Ph_3BBr (**3**) und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonylborimid (**4**). 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): **2**: $\delta = 2.04$ (s, 24 H), 2.34 (s, 12 H), 6.82 (s, 8 H), 7.45 (s, 4 H); **3**: $\delta = 7.19$ (s, 4 H), 7.41 (m, 8 H), 7.74 (d, 8 H), 7.80 (l, 4 H); **4**: $\delta = 1.2\text{--}2.2$ (m, 28 H), 8.05 (s, 4 H).
- [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 Differenzdichtheanalyse zur Bindungsbeschreibung aus?**

Von Dieter Cremer* und Elfie Kraka

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

[*] 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.

gativ ist. Überraschend gering sind auch die $\Delta\rho(r)$ -Verteilungen für bestimmte CC-, CN-, CO- und CF-Bindungen in organischen Molekülen^[2,3]. Da $\Delta\rho(r)$ zumindest qualitativ ein Maß für die Anhäufung von Elektronendichte im Bindungsbereich ist^[4], erscheinen diejenigen Bindungsmodelle zweifelhaft, die die Existenz einer kovalenten Bindung von einer endlichen Bindungselektronendichte $\Delta\rho(r)$ abhängig machen^[2]. Wir berichten hier über eine neue Art der Bindungsbeschreibung, die bestätigt, daß die Bildung kovalenter Bindungen nicht notwendigerweise eine Zunahme der Elektronendichte im Bindungsbereich hervorrufen muß.

Die Analyse von Differenz- oder Deformationsdichten $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho'(r)$, obgleich experimentell sehr nützlich, birgt das Problem der Definition einer geeigneten Referenzdichte $\rho'(r)$ in sich^[4,5]. Wir haben deshalb die Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ direkt über das ihr zugeordnete Laplace-Feld $\nabla^2\rho(r)$ analysiert. Es ist eine wichtige Eigenschaft des Laplace-Feldes, Konzentrationen des zugehörigen Skalarfeldes anzusehen, ohne daß ein Referenzfeld erforderlich ist^[6]. Die „Laplace-Konzentration“ spiegelt das Verhalten der prinzipiellen Krümmungen λ_i ($i=1, 2, 3$) von $\rho(r)$ in den drei Raumrichtungen wider (λ_i : Eigenwerte der Matrix der zweiten Ableitungen von $\rho(r)$). Die Krümmung λ_1 entlang der Bindung ist stets positiv, da $\rho(r)$ dort ein Minimum hat. Die Krümmungen λ_2 und λ_3 senkrecht zur Bindungssachse sind negativ, entsprechend einer Zunahme von $\rho(r)$ zur Bindungssachse hin. Überwiegt die Ladungskonzentration senkrecht zur Bindungssachse ($|\lambda_2| + |\lambda_3| > |\lambda_1|$), so resultiert ein negativer Wert für $\nabla^2\rho(r)$, gleichbedeutend mit einer Konzentration von $\rho(r)$ im Bindungsbereich.

In Abbildung 1 sind die durch HF/6-31G*-Rechnungen ermittelten Laplace-Felder $\nabla^2\rho(r)$ für einige Bindungen in Form von Konturliniendiagrammen dargestellt. Die gestrichelten Linien verlaufen in Bereichen mit Ladungskonzentrationen ($\nabla^2\rho(r) < 0$), die nach einfachen chemischen Konzepten den bindenden und einsamen Elektronenpaaren zugeordnet werden können^[7]. In der Reihe CC, CN, CO, CF bzw. CC, OO, FF nimmt die Konzentration von $\rho(r)$ im Bindungsbereich ab (siehe Abb. 1 und Tabelle 1), was qualitativ mit einer Abnahme der kovalenten Bindungsstärke einhergeht^[8].

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Analyse von $\Delta\rho(r)$ ^[11] zeigt das Laplace-Feld $\nabla^2\rho(r)$ im Bereich der OO-Bindung eine Dichtekonzentration an, so daß $\nabla^2\rho(r)$ wohl ein empfindlicheres Maß als $\Delta\rho(r)$ für die Beschreibung von Ladungakkumulation ist. Der experimentelle Befund, daß Bindungselektronendichte bei bestimmten kovalenten Bindungen fehlen kann, findet sich jedoch im Falle der FF-Bindung bestätigt^[9]. Offensichtlich ist hier auch die Charakterisierung der kovalenten Bindung durch $\nabla^2\rho(r)$ nicht ausreichend. Die chemische Bindung läßt sich nur dann zufriedenstellend beschreiben, wenn neben elektrostatischen auch energetische Aspekte berücksichtigt werden^[10].

Bildungsbildung ist mit einem Gewinn an molekularer Energie verbunden, wobei dieser aus einem komplizierten Wechselspiel von Änderungen der potentiellen und der kinetischen Energie resultiert^[11]. Eine Möglichkeit, diese Energieänderungen im Bindungsbereich zu untersuchen, bietet die von Bader abgeleitete Beziehung $2G(r) + V(r) = \frac{1}{2}\nabla^2\rho(r)$, welche die kinetische Energiedichte $G(r)$ und die potentielle Energiedichte $V(r)$ mit dem Laplace-Feld von $\rho(r)$ verknüpft^[12]. Die punktuelle Analyse von $G(r)$ und $V(r)$ zeigt, daß bei kovalenten Bindungen die lokale Energiedichte $H(r) = G(r) + V(r)$ an den Stellen maximaler Konzentration von $\rho(r)$ stets negativ (stabilisierend) ist^[12b, 13].

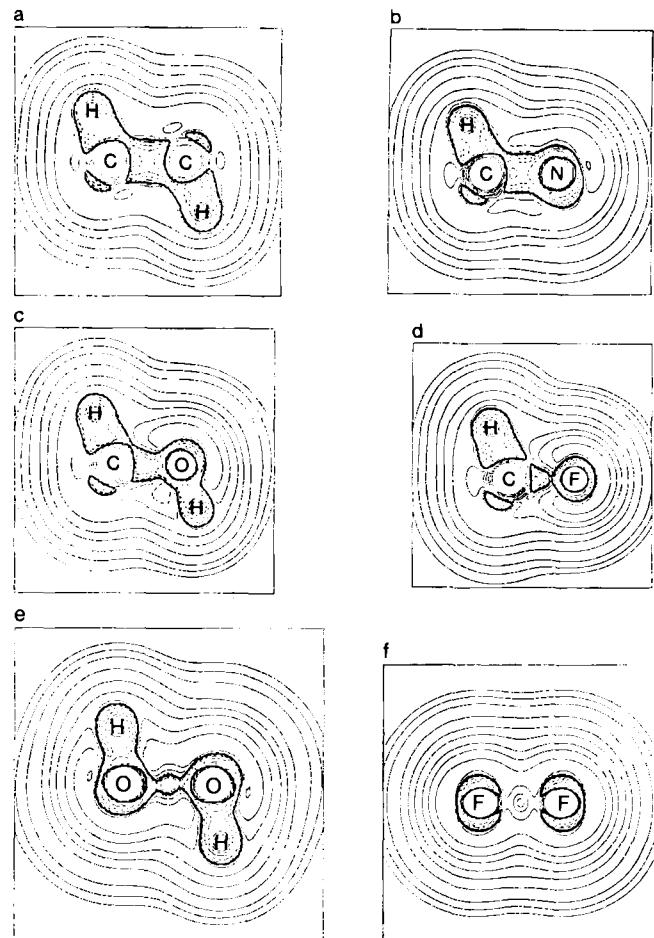


Abb. 1. Konturliniendiagramm des Laplace-Feldes $\nabla^2\rho(r)$ (HF/6-31G*-Rechnungen) von (a) C_2H_6 (gestaffelt), (b) CH_3NH_2 (gestaffelt, HCN trans), (c) CH_3OH (gestaffelt, HCOH trans), (d) CH_3F , (e) H_2O_2 (trans) und (f) F_2 . Gestrichelte Linien zeigen die Bereiche mit Ladungskonzentration an. Atome, die außerhalb der Referenzebene liegen, sind nicht angegeben.

Dies trifft auch auf die FF-Bindung zu, bei deren Bildung zwar Dichte aus dem internuclearen Bereich abfließt, die verbleibende Dichte jedoch ausreicht, um über ein Anwachsen von $|V(r)|$ zur Stabilisierung der Bindung beizutragen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Charakterisierung kovalenter Bindungen durch Elektronendichte und Energiedichte [a].

Molekül	Bindung	$\rho(r_c)$ [e·Å ⁻³]	$\nabla^2\rho(r_c)$ [e·Å ⁻⁵]	$G(r_c)$	$V(r_c)$ [Hartree·Å ⁻³]	$H(r_c)$
C_2H_6	C-C	1.880	-24.844	1.032	-3.803	-2.771
CH_3NH_2	C-N	1.866	-22.713	0.935	-3.466	-2.531
CH_3OH	C-O	1.858	-18.366	0.983	-3.267	-2.284
CH_3F	C-F	1.769	-10.517	1.199	-3.134	-1.935
H_2O_2	O-O	1.837	-4.753	1.190	-2.713	-1.523
F_2	F-F	2.335	2.908	2.247	-4.292	-2.045

[a] HF/6-31G*-Rechnungen mit optimierten Geometrien. Der Punkt r_c entspricht dem Konzentrationsmaximum im Bindungsbereich.

Für alle bisher untersuchten kovalenten Bindungen (ca. 100) ist die Bedingung $H(r) < 0$ im Bindungsbereich erfüllt^[13]. Dies trifft jedoch nicht für ionische Bindungen, H-Brücken- oder van-der-Waals-Bindungen zu. Daher sollten mit Hilfe der lokalen Energiedichte $H(r)$ insbesondere solche Bindungen näher charakterisiert werden, die keine oder nur eine geringe Bindungselektronendichte haben. Für eine qualitative Bindungsbeschreibung reicht dabei

die Analyse der punktuellen Größe $H(r_C)$ aus, während für quantitative Angaben der Verlauf von $H(r)$ im Bindungsbereich berücksichtigt werden muß^[13].

Eingegangen am 28. März,
in veränderter Fassung am 14. Mai 1984 [Z 783]

CAS-Registry-Nummern:

C_2H_6 : 74-84-0 / CH_3NH_2 : 74-89-5 / CH_3OH : 67-56-1 / CH_3F : 593-53-3 / H_2O_2 : 7722-84-1 / F_2 : 7782-41-4.

- [1] J. M. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1298.
- [2] J. D. Dunitz, P. Seiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7056.
- [3] a) P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7378; b) J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 123.
- [4] a) P. Coppens, E. D. Stevens, *Adv. Quantum Chem.* 10 (1977) 1; b) P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32; c) J. D. Dunitz: *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Cornell University Press, Ithaca, NY 1979.
- [5] Schwierigkeiten ergeben sich u. a. bei der Untersuchung von Ionen mit delokalisierte Ladung, z. B. Kationen oder Anionen von Cyclopolyenen.
- [6] Die Bedeutung des Laplace-Feldes lässt sich über die Definition der zweiten Ableitungen verständlich machen. Im eindimensionalen Falle gilt:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} [\rho(x) - \frac{1}{2}[\rho(x - \Delta x) + \rho(x + \Delta x)]] = \\ -\frac{1}{2} \lim_{\Delta x \rightarrow 0} [(\rho(x + \Delta x) - \rho(x)) - (\rho(x) - \rho(x - \Delta x))] = \\ -\frac{1}{2} (\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}) \cdot \Delta x^2$$

Wenn die zweite Ableitung und damit die Krümmung von ρ negativ ist, so ist $\rho(x)$ größer als der Durchschnittswert von ρ an allen benachbarten Punkten; P. M. Morse, H. Feshbach: *Methods of Theoretical Physics*, Bd. I, McGraw-Hill, New York 1953, S. 6.

- [7] R. F. W. Bader, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [8] Eine signifikante Korrelation zwischen Dichteigenschaften und den thermochemisch abgeleiteten Bindungsenergien erhält man, wenn man die gesamte im Bindungsbereich vorhandene Elektronendichte berücksichtigt. Siehe z. B. R. F. W. Bader, T. Tang, Y. Tal, F. W. Bieler-König, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 946.
- [9] Bei korrelationskorrigierten Rechnungen ist die Elektronendichte $\rho(r)$ im Bindungsbereich kleiner als bei HF-Rechnungen (M. Breitenstein, H. Dannöhe, H. Meyer, A. Schweig, W. Zittlau in P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum Press, New York 1982, S. 255). Da dies positivere Krümmungen sowohl in als auch senkrecht zur Bindungsrichtung zur Folge hat, wird eine Verbesserung der Rechnung zu einem noch größeren $\nabla^2 \rho(r)$ -Wert führen.
- [10] Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem (P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864) existiert ein noch unbekannter Zusammenhang zwischen Energie und Elektronendichte.
- [11] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 326.
- [12] a) R. F. W. Bader, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2871; b) $G(r)$ und $V(r)$ werden durch die Dichtematrix erster Ordnung $\Gamma^1(r, r')$ definiert:

$$G(r) = \frac{1}{2} \nabla V \Gamma^1(r, r')|_{r=r}; \quad V(r) = \text{Spur } \tilde{\sigma}(r), \\ \tilde{\sigma}(r) = \frac{1}{2} [(\nabla V + V' \nabla) - (\nabla V' + V \nabla)] \Gamma^1(r, r')|_{r=r'}$$

Integriert über den gesamten Molekülräum ergeben $G(r)$ und $V(r)$ die kinetische bzw. potentielle Energie des Moleküls. Entsprechend gilt für die elektronische Molekülergie $E = \int H(r) dr$.

- [13] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta*, im Druck.

CP/MAS-¹³C-NMR-Spektren von sklerotisierten InsektenCuticula und von Chitin**

Von Martin G. Peter*, Lothar Grün und Hans Förster

Die Sklerotisierung des Exoskeletts ist für Insekten ein lebensnotwendiger Prozeß. Dabei werden die *N*-acylierten

[*] Priv.-Doz. Dr. M. G. Peter, L. Grün
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. H. Förster
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH
Silberstreifen, D-7512 Rheinstetten 4

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Dr. R. Ziegler, Berlin, für die Chitin-Präparate und Angaben zu deren Herstellung.

Catecholamine („Diphenole“) *N*-(3,4-Dihydroxyphenyl)acetamid (*N*-Acetyl-dopamin)^[1] und 3-Amino-*N*-(3,4-dihydroxyphenyl)propionamid (*N*-β-Alanyl-dopamin)^[2] in der Cuticula zu reaktionsfähigen Zwischenstufen oxidiert. Nach weit verbreiteter Ansicht handelt es sich dabei um *o*-Chinone und/oder *p*-Chinonmethide, die in einer Additions-Oxidations-Kondensations-Sequenz^[3] zur kovalenten Quervernetzung von Proteinen und/oder Chitin führen sollen^[4]. Sklerotisierte Cuticula ist unter nicht-destruktiven Bedingungen fast völlig unlöslich, so daß es keine überzeugenden Beweise für das postulierte Konstitutionsschema gibt^[5]. Zur zerstörungsfreien Analyse von komplexen unlöslichen Biopolymeren bietet sich die Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie an. Mit dieser Methode ist es uns nun gelungen, erstmals Strukturinformationen über die vollständig sklerotisierte, native Cuticula von Insekten zu erhalten.

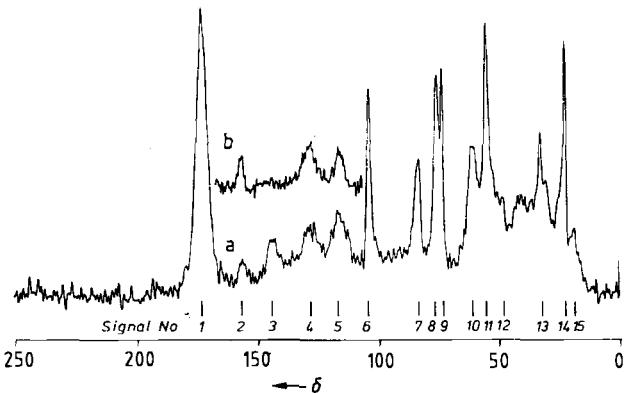


Abb. 1. a) CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrum der Puppencuticula (Exuvien) von *Manduca sexta*; b) Aromatenregion des CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrums von *Blaberus giganteus* (Exuvien). Rotationsseitenbänder wurden unterdrückt. Meßbedingungen: Bruker CXP 300, Meßfrequenz 75.46 MHz, ¹H-¹³C-Kreuzpolarisation mit Probenrotation um den magischen Winkel, 15–20 G Entkopplungsfeldstärke, 4.9–5.1 kHz Rotationsfrequenz, 1 ms Kontaktzeit. Die sklerotisierte Cuticula wurde in eiskaltem 0.1 M Phosphatpuffer (pH 6.8) mit einem Ultra-Turrax-Gerät bei höchster Drehzahl zerkleinert. Nach Absaugen wusch man mit Wasser, Ethanol und Ether und trocknete über P_4O_{10} .

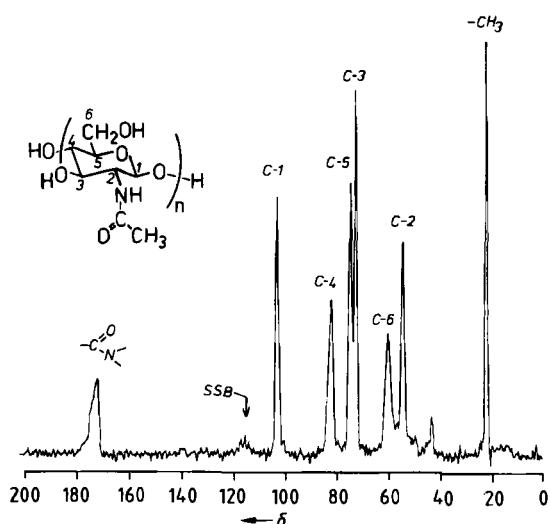


Abb. 2. CP/MAS-¹³C-NMR-Spektrum von Chitin. Rotationsseitenbänder wurden nicht unterdrückt. Die Cuticula von *Manduca-sexta*-Larven wurde zweimal wie folgt behandelt: 1 h Einlegen in 10proz. NaOH bei 80°C, Waschen mit Wasser, 1 h Einlegen in 89proz. HCOOH bei 22°C, Waschen mit Wasser, Trocknen über P_4O_{10} , Zerkleinern des übriggebliebenen Chitingerüsts mit einer Schere.