

Halbsandwichkomplexe des Trimesitylborans Mes₃B: Darstellung und Struktur von Mes₂B[(η^6 -Mes)Cr(CO)₃], MesB[(η^6 -Mes)Cr(CO)₃]₂ und B[(η^6 -Mes)Cr(CO)₃]₃. Redoxverhalten und Fragen der intramolekularen Wechselwirkung

Christoph Elschenbroich*, Peter Kühlkamp, Andreas Behrendt und Klaus Harms

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg, Germany

Received December 22, 1995

Key Words: (Arene)tricarbonylmetals / Borane, trimesityl / Cyclic voltammetry / MLCT transitions / EPR spectroscopy

Metal π Complexes of Benzene Derivatives, 49^[\diamond]. – Halbsandwich Complexes of Trimesitylborane Mes₃B: Synthesis and Structure of Mes₂B[(η^6 -Mes)Cr(CO)₃], MesB[(η^6 -Mes)Cr(CO)₃]₂, and B[(η^6 -Mes)Cr(CO)₃]₃. Redox Behavior and Questions of Intramolecular Interaction

Reactions of trimesitylborane (**15**) with hexacarbonylchromium (**16**), under varying conditions of stoichiometry and duration, afford the halbsandwich complexes **15**[Cr(CO)₃] = **17**, **15**[Cr(CO)₃]₂ = **18** and **15**[Cr(CO)₃]₃ = **19**, which have been characterized by X-ray structure analysis. As for the free ligand **15**, the propeller shape of the complexes **17–19** induces chirality; the respective unit cells contain both enantiomers. The steric demand of the Cr(CO)₃ fragments causes significant structural changes of the Mes₃B unit: in **17** and **18** the bond lengths B–C are increased and the C–B–C bond angles in the reference plane ER1, which is spanned by the three carbon atoms bonded to boron, deviate from 120°; the largest differences was observed for **18**. Coordination of Cr(CO)₃ fragments to **15** leads to increased dihedral angles between the reference plane ER1 and the mesityl planes; the values of 50.1° for **15** and 61.8° for **19** are representative. Because of the lower symmetry within **17** and **18**, the dihedral angles differ; a maximum of 71.1°, relative to the reference plane, is assumed by the noncoordinated ring of **18**. The main objective of the study of **17–19** relates to the question of intermetallic communication between moieties separated by sp²-hybridized boron. According to IR data, interaction between the Cr(CO)₃ units appears to be minimal. Cyclovoltammetry is more revealing: boron-centered reduction, which occurs at –1.94 V for **15**, involves anodic shifts $E_{1/2}$ (0/–) of +0.24 ± 0.04 V per Cr(CO)₃ unit for **17**, **18** and **19**. This trend is surprising since with increasing degree of coordination the dihedral angles also increase and, therefore, conjugation between the B(2p_z) orbital and the mesitylene π systems decreases. Consequently, the redox shifts reflect competition between conjugative and inductive effects, the latter exceeding the former. Subsequent reduction to the dianions **17**^{2–}–**19**^{2–} is quasi-reversible at –50 °C. Chromium-

centered oxidation in the +1 V region yields CV waves that fail to reveal resolved redox splitting $\delta E_{1/2}$ between subsequent redox steps. However, based on the current $i_p(0/-)$ of one electron reduction, the peak currents for the oxidations of **17**, **18** and **19** represent one-, two- and three-electron processes, respectively. Although these waves deviate from ideal reversibility, a gradual shift to more positive potentials and an increase in peak separation is discernible. From these features, the value $\delta E_{1/2} \leq 70$ mV for subsequent oxidation processes at **18** and **19** may be derived as a crude estimate, attesting to weak interaction between the Cr(CO)₃ moieties. The radical anions **15**^{•–}, **17**^{•–}, **18**^{•–} and **19**^{•–} were generated electrochemically and studied by means of EPR spectroscopy. The hyperfine coupling constants $a(^{11}\text{B})$ increase in the order **17**^{•–} < **18**^{•–} ≤ **15**^{•–} < **19**^{•–}, which again demonstrates the action of stereoelectronic effects. Proton hyperfine coupling is resolved only for the radical anion **15**^{•–} of the free ligand. This implies that for the complex radical anions **17**^{•–}–**19**^{•–}, due to the larger angles between the B(2p_z) orbital and the z axes of the mesitylene π systems, conjugation B←mesitylene is diminished. The UV/Vis spectra of **17–19** exhibit MLCT bands, which, relative to (η^6 -C₆H₆)Cr(CO)₃ (λ = 317 nm), show large bathochrome shifts [λ (**17**) = 458 nm]. The additional shifts effected by introducing a second and third Cr(CO)₃ unit are small however [λ (**18**) = 491 nm, λ (**19**) = 516 nm]. The energies ΔE_{op} of the MLCT transitions may be compared to the differences $\Delta E_{\text{cv}} = E_{1/2}(+/0, \text{metal-centered}) - E_{1/2}(0/-, \text{ligand-centered})$, the quantity $\delta E = \Delta E_{\text{op}} - \Delta E_{\text{cv}}$ representing χ_{out} , the outer-sphere reorganization energy. For **17–19**, the value $\delta E = 0.18 \pm 0.1$ eV is thus obtained. Interestingly, for *p*-Me₂NC₆H₄BMes₂ $\delta E = 0.29$ eV has been reported, suggesting a similarity between a Me₂N substituent and a Cr(CO)₃ fragment bound to tris(aryl)borane.

Die Einführung von Heteroatomen in die Peripherie von Bis(η^6 -aren)metall-Komplexen gelang bisher für die Ele-

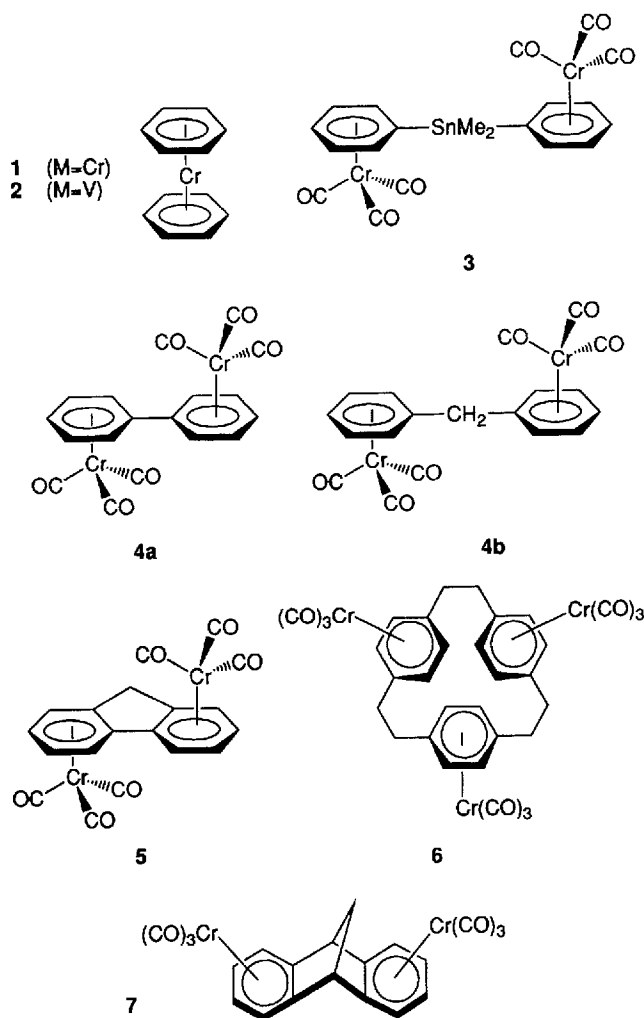
mente Li^[2], Na^[3], Si^[4], Ge^[5], Sn^[5], Pb^[5], N^[6,7], P^[8], O^[9], S^[10], Se^[11], F^[12] und Cl^[13], nicht hingegen für ein Element der Gruppe 2 oder 3. Während an der Gewinnung von Übergangsmetall- π -Komplexen aromatischer Grignard-

[\diamond] Part 48: Ref.^[1].

Verbindungen angesichts der bequemen Lithiierung des Bis(benzol)chroms (**1**) und Bis(benzol)vanadins (**2**) kein allzu großer Bedarf besteht, stoßen Organoboryl-substituierte Derivate von **1** und **2** aus ganz anderen Erwägungen als denen präparativer Verwertbarkeit auf Interesse. Bedingt durch das Vorliegen einer Sextett-Konfiguration am Bor weist die Organoboryl-Gruppe Ar_2B -ausgeprägte Elektronenakzeptor-Eigenschaften auf^[14], und ihre intramolekulare Wechselwirkung mit dem als Elektronendonator wirkenden Zentralmetall eines Bis(aren)metall-Komplexes sollte zu bemerkenswerten Phänomenen führen. Reizvoll ist auch die Redoxchemie der Triarylborane^[15], die es gestattet, in der isoelektronischen Reihe Ar_3B^+ , Ar_3C^+ , Ar_3N^{++} Vergleiche anzustellen. Von keiner dieser Species existieren bislang Übergangsmetall-Komplexe^[16]. Dabei bieten Triarylborane die Chance der Einfach-, Doppel- und Dreifachkoordination von Übergangsmetall-Fragmenten. Dies führt zu Fragen nach der Möglichkeit intramolekularer Wechselwirkung mehrerer metallzentrierter Redoxsysteme, vermittelt durch ein sp^2 -hybridisiertes Bor-Atom als Brücke. Wir berichten daher nachfolgend über die Synthese von Komplexen des Typs $\text{Ar}_3\text{B}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_n$, $n = 1-3$, ihre strukturellen Besonderheiten, cyclovoltammetrischen Daten und die EPR-Spektren ihrer Radikalanionen.

Halbsandwich-Einheiten $(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3$ sind schon verschiedentlich als Bausteine von Zwei- und Dreikernkomplexen, getrennt sowohl durch flexible (**3**^[17a], **4**^[17b]) als auch durch starre Trenngruppen (**5**^[18], **6**^[19], **7**^[20]) auf eventuelle Wechselwirkungen untersucht worden. Als Kriterium wurde der Betrag der Redoxaufspaltung, d. h. der Differenz zwischen den Potentialen für Erst- und Zweitoxidationen, herangezogen. Demnach befolgen die Komplexe **3** und **7** den Fall der unabhängigen wechselwirkungsfreien Elektronenübertragung aus beiden Redoxzentren (Saveant-Bard-Anson-Modell^[21]), eine Redoxaufspaltung ist im Cyclovoltammogramm nicht aufgelöst. In den Komplexen **4-6** hingegen werden für die Zweitoxidation, relativ zur Erstoxidation, deutliche anodische Verschiebungen beobachtet. Aus dem Befund, daß die Redoxaufspaltung für Zweikernkomplexe mit verbrückendem Biphenyl $\eta(\eta^6:\eta^6\text{-C}_{12}\text{H}_{10})$ unabhängig vom Verdrillungswinkel ist, wurde geschlossen, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden Redoxzentren nicht über eine π -Konjugation vermittelt wird, sondern durch den Raum erfolgt (direkter Metall-Metall-Kontakt) oder sich des σ -Bindungssystems bedient^[18]. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob die π -Wechselwirkung des Bor-Atoms mit den Arylgruppen durch deren Koordination an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente modifiziert wird und ob eine derartige Konjugation im Falle von Mehrkernkomplexen eine Wechselwirkung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ Gruppen vermittelt.

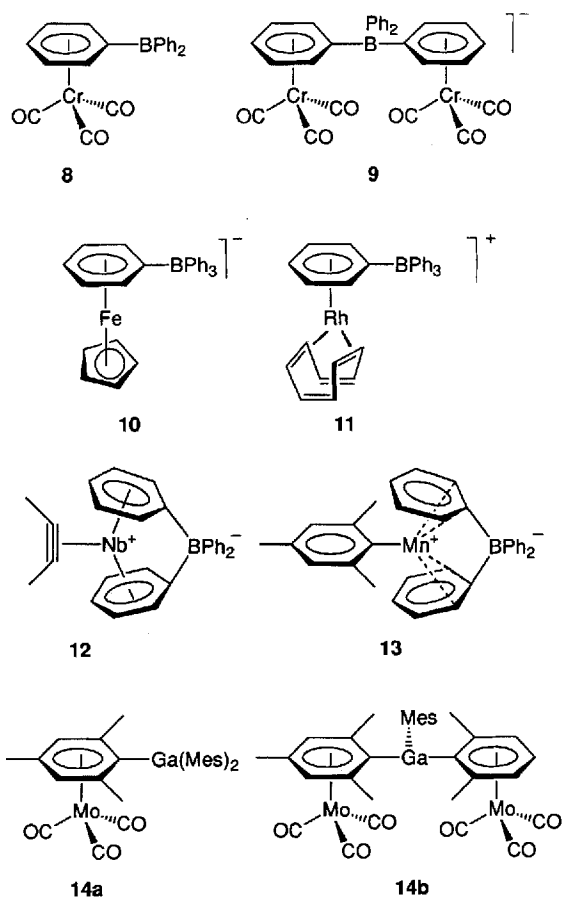
Die hohe Reaktivität der Organoborane Ar_3B erfordert eine sorgfältige Wahl der Gruppen Ar. Bezeichnenderweise existiert bislang nur ein einziger Übergangsmetallkomplex des unsubstituierten Triphenylborans, $(\text{Ph}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-Cr}(\text{CO})_3$ (**8**)^[22]. Mehrfach ist hingegen mit den Verbindungen **9**^[23], **10**^[24], **11**^[25], **12**^[26] die η^6 -Koordination des Tetraphenylboranats, Ph_4B^- , dokumentiert. Bis- η^3 -Koordina-



tion des Tetraphenylboranats an Mangan wurde im Komplex **13** gefunden^[26b]. Neben dieser Schließung der Oktettlücke am Bor durch Erhöhung der Koordinationszahl ist aber auch ihre sterische Abschirmung durch ortho-ständige Methylgruppen wirkungsvoll. So konnten für das gruppenhomologe Gallium die Komplexe $(\text{Mes}_2\text{Ga}-\eta^6\text{-Mes})\text{Mo}(\text{CO})_3$ (**14a**) und $\text{MesGa}[(\eta^6\text{-Mes})\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ (**14b**) isoliert werden (Mes = Mesityl)^[27]. In den nachfolgend beschriebenen Untersuchungen haben wir uns daher des Liganden Trimesitylboran (**15**) bedient.

Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zu Triphenylboran, für welches aus Umsetzungen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ keine definierten Produkte isoliert werden konnten^[22], und abweichend von der Reaktion des Trimesitylgalliums mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$, die auf der Bis- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Adduktstufe **14b** stehenblieb^[27], lieferte die thermische Reaktion von Trimesitylboran (**15**) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (**16**) die drei Addukte $15[\text{Cr}(\text{CO})_3] = 17$, $15[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2 = 18$ und $15[\text{Cr}(\text{CO})_3]_3 = 19$. Komplex **17** entsteht bei Einsatz von **15** und **16** im Verhältnis 1:1, Steigerung auf das Molverhältnis **15**:**16** = 1:3.5 liefert ein Gemisch von **18** und **19**, welches durch Extraktion und Kristallisation getrennt werden kann. **17** fällt in Form roter trikliner Kristalle an, **18** bildet rubin-



rote Oktaeder und **19** violette Nadeln. Die luftstabilen Verbindungen sind in THF gut, in Toluol mäßig und in Petrol-ether schlecht löslich, wobei die Löslichkeit mit zunehmendem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gehalt abnimmt.

Kristallstrukturen von **17**, **18** und **19**

Um eine fundierte Diskussion eventueller intramolekularer Wechselwirkungen führen zu können, wurden für die Komplexe **17**–**19** Röntgenstrukturanalysen durchgeführt

(Abb. 1–3). Die Qualität der Strukturbestimmung von **19** ist durch den nadelförmigen Habitus sowie durch ungeordnet eingelagerte Lösungsmittelmoleküle (THF) begrenzt. Wie auch der freie Ligand Trimesitylboran (**15**)^[29,30] besitzen die Komplexe **17**–**19** Propellerstruktur und damit Chiralität. Die racemischen Elementarzellen enthalten jeweils die beiden Enantiomeren, die über ein Inversionszentrum ineinander übergeführt werden können. Der Idealfall eines trigonal-planar koordinierten Bor-Atoms ist nur im Komplex **19** (Symmetrie C_3) verwirklicht. Die Verbindungen **17** und **18** besitzen hingegen keine Symmetrieelemente, im Gegensatz zum verwandten Komplex **14** weicht **18** geringfügig von einer C_2 -Symmetrie ab. In den Komplexen **17** und **18** befindet sich das Bor-Atom zwar noch in der jeweiligen Referenzebene, die durch die drei benachbarten Kohlenstoff-Atome aufgespannt wird – die Summe der drei Winkel $C_{\text{ipso}}-\text{B}-C_{\text{ipso}}$ beträgt 360° – die einzelnen Winkel weichen jedoch von 120° ab (vgl. Tab. 1), auf diese Weise dem Raumbedarf koordinierter $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente Rechnung tragend. Die η^6 -Bindung einer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an einen Mesitylrest führt für die partiell koordinierten Komplexe **17** und **18** zu einer signifikanten Aufweitung der entsprechenden $C_{\text{ipso}}-\text{B}$ -Bindung, im vollständig koordinierten Derivat **19** hingegen sind diese Bindungslängen mit denen des freien Liganden **15** identisch.

In Einklang mit theoretischen Erwägungen^[31] nimmt das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment in **17**–**19** eine Konformation ein, die eine $\text{Cr}-\text{CO}$ -Bindung und den Substituenten $-\text{B}(\text{Mes})_2$ in antiperiplanarer Anordnung platziert. Während die Lage des C_{ipso} -Atoms nicht oder nur geringfügig von der besten Ebene der restlichen Ring-C-Atome abweicht, ist die Auslenkung der Bindung $C_{\text{ipso}}-\text{B}$ aus dieser Ebene für die η^6 -Arene beträchtlich. Sie beträgt für die Komplexe **17**, **18** bzw. **19** 40, 28 bzw. 46 pm. Dabei erfolgt die Auslenkung in *Gegenrichtung* zur $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe; sie widerspricht damit der Erfahrung, die für π -Akzeptor-Substituenten am η^6 -Aren eine Bewegung in Richtung auf das Zentralmetall vorsieht^[34]. Letztere Deformation wurde als Resultat einer π -

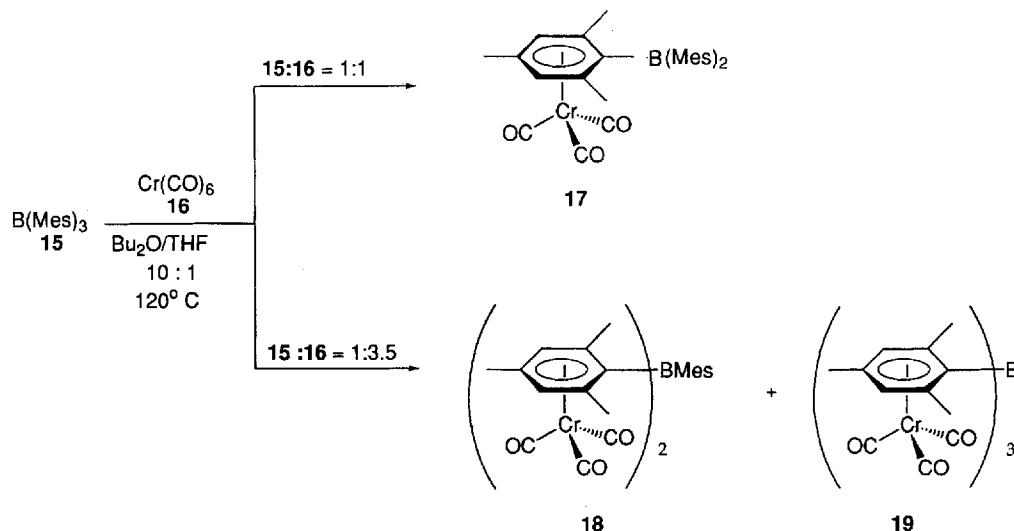


Abb. 1. Molekülstruktur von **17** im Kristall (XP-Zeichnung^[28], die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2

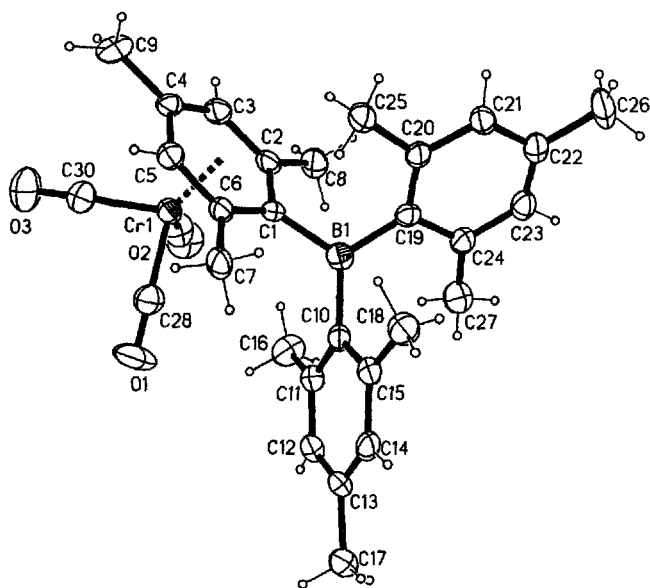
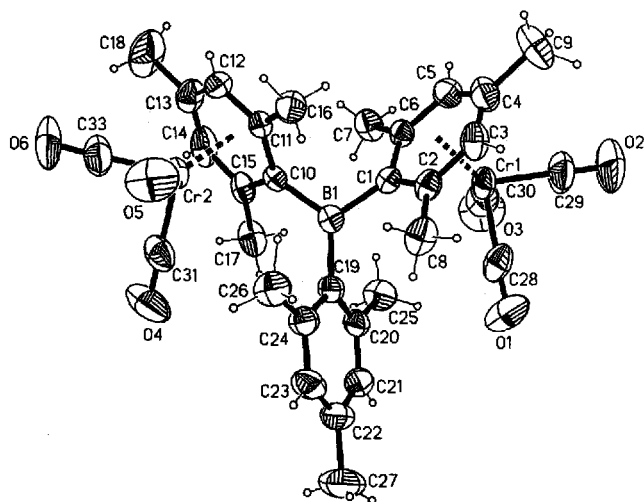


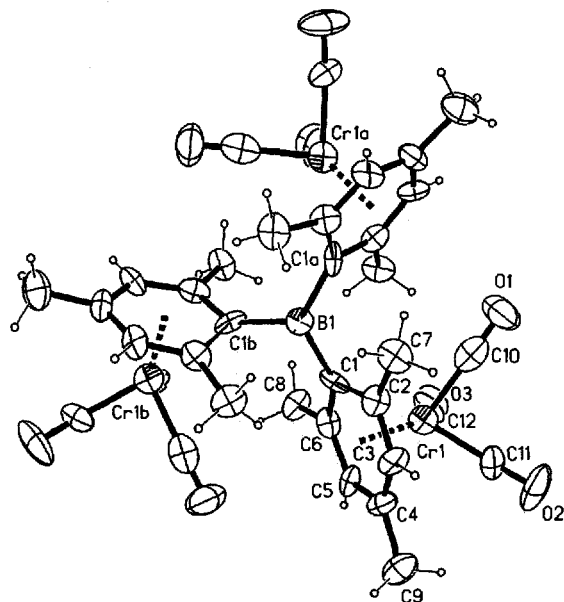
Abb. 2. Molekülstruktur von **18** im Kristall (XP-Zeichnung^[28], die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2



Wechselwirkung zwischen Substituent und C_{ipso} gedeutet. Offenbar wird dieser Effekt in den Komplexen durch sterische Abstoßung überspielt. Dies wird in Arylboranen durch die Verdrillung zwischen der Referenzebene ER1 um das Bor-Atom und den Ringebenen E2–E4 der Arylsubstituenten erleichtert, die zu einer Einschränkung der Konjugation führt. Entsprechende Diederwinkel sind in Tab. 2 aufgeführt. Ihr Gang wird durch die Tatsache geprägt, daß durch $Cr(CO)_3$ -Koordination die beiden Seiten der Mesitylringe inequivalent werden. Da die *ortho*-ständigen Methylgruppen eines Ringes jeweils in den Bereich über der Ebene des Nachbarringes hineinragen, entsteht bei Besetzung eines Mesitylringes durch eine $Cr(CO)_3$ -Gruppe sterische Spannung, der durch zunehmende Torsion des Nachbarringes – relativ zur Referenzebene – ausgewichen wird. Am

stärksten ist dieser Effekt im Komplex **18** ausgeprägt, da hier zwei, synfacial koordinierte, $Cr(CO)_3$ -Einheiten auf beide Methylgruppen des dritten, unkoordinierten Mesitylrestes einwirken, so daß dessen Diederwinkel zur Referenzebene mit 71.2° maximal wird. Im freien Liganden **15** beträgt dieser Winkel lediglich 50.1° ^[29a]. Einen mittleren Wert von 61.8° nimmt der Verdrillungswinkel im dreifach koordinierten C_3 -symmetrischen Komplex **19** an. In dem Maße wie die π -Konjugation zwischen den Mesitylresten und dem zentralen Bor-Atom von den Winkelverhältnissen abhängt, sollte die interannulare Wechselwirkung durch $Cr(CO)_3$ -Koordination geschwächt werden. Dies wiederum könnte auch den Grad der intermetallischen Kommunikation in den Mehrkernkomplexen **18** und **19** prägen (vide supra).

Abb. 3. Molekülstruktur von **19** im Kristall (XP-Zeichnung^[28], die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). In diese sind, unterbesetzt und fehlgeordnet, Lösungsmittelmoleküle eingebaut. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2



Tab. 1. Bor-zentrierte Bindungsabstände [pm] und Winkel $^\circ$ des freien Liganden **15** sowie der Komplexe **17–19**

	15 ^[a]	15 $Cr(CO)_3$ 17	15 $[Cr(CO)_3]_2$ 18	15 $[Cr(CO)_3]_3$ 19
B(1)–C(1)	157.5	160.4(6)	159.7(6)	157.4(11)
B(1)–C(10)		158.5(7)	159.0(6)	
B(1)–C(19)		159.2(6)	157.5(6)	
C(1)–B(1)–C(10)		122.9(4)	113.2(3)	
C(1)–B(1)–C(19)		116.2(4)	121.9(3)	
C(10)–B(1)–C(19)		120.6(4)	124.9(3)	
C(1)–B(1)–C(1a)	120.0			120.0(2)

[a] Lit.^[29]

Den *IR-Spektren* der Komplexe **17–19** ist eine derartige Kommunikation nicht zu entnehmen. Läge sie vor, so sollte die Koordination einer zweiten und dritten $Cr(CO)_3$ -Gruppe mit Akzeptorcharakter an den Liganden **15** zu signifikanten hypsochromen Verschiebungen der ν_{CO} -Banden führen, was jedoch nicht beobachtet wird (Daten: Exp. Teil). Konstanz der ν_{CO} -Bandenlagen bei Einfach- und

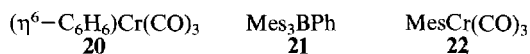
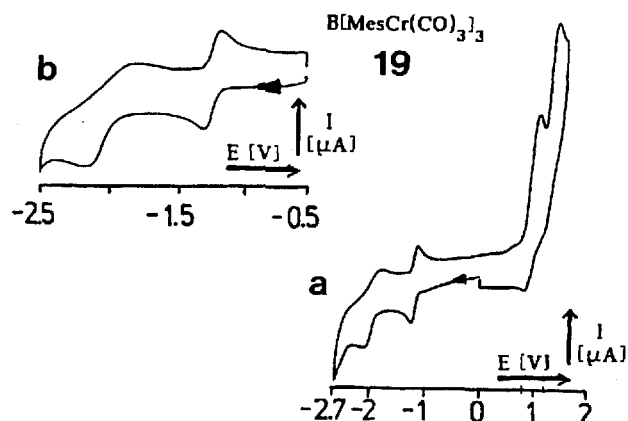
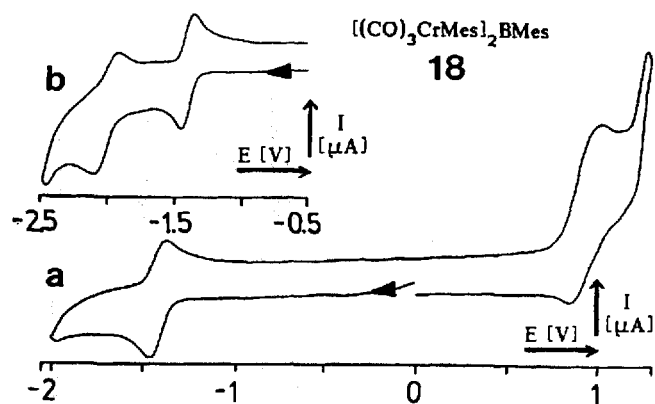
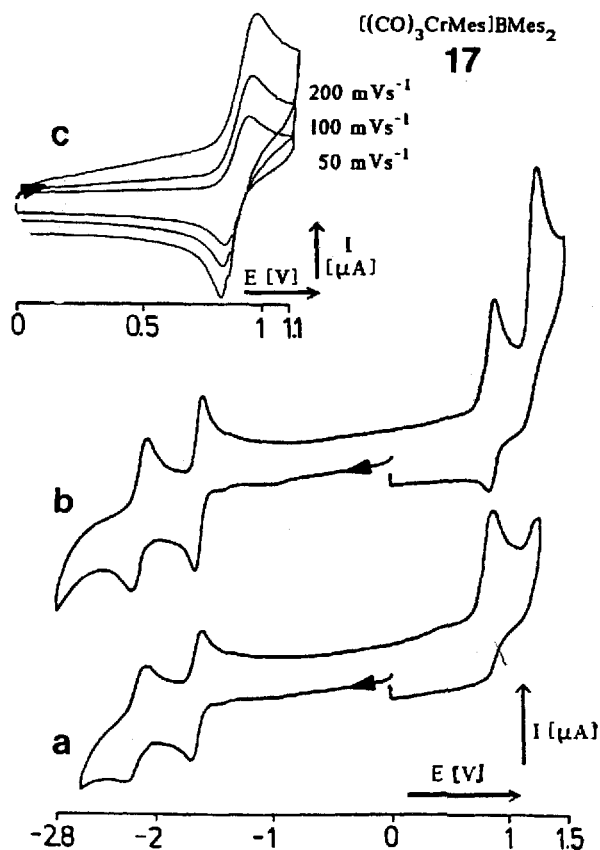
Tab. 2. Diederwinkel [°] zwischen der Referenzebene ER 1 und den Arenebenen E 2–E 4. **17**, **18**: ER 1 [C(1)···C(10)···C(19)], E 2 [C(1)–C(6)], E 3 [C(10)–C(15)], E 4 [C(19)–C(24)]. – **15**, **19**: ER 1 [C(1)···C(1a)···C(1b)], E 2 [C(1)–C(6)], E 3 [C(1a)–C(6a)], E 4 [C(1b)–C(6b)]

		ER1	E2	E3
15 ^[a]	E 2	50.1		
	E 3	50.1		
	E 4	50.1		
17	E 2	57.8(3)		
	E 3	58.8(3)	74.0(3)	
	E 4	45.0(3)	77.7(3)	85.5(3)
18	E 2	50.8(2)		
	E 3	52.0(2)	65.6(2)	
	E 4	71.1(2)	74.5(2)	67.1(2)
19	E 2	61.8(5)		
	E 3	61.8(5)	80.5(6)	
	E 4	61.9(6)	80.4(6)	80.4(7)

[a] Lit.^[29].

Mehrfachkoordination wurde auch für die Bindung von Mo(CO)₃-Fragmenten an Trimesitylgallan registriert^[27] so-

Abb. 4. Cyclovoltammogramme für **17**, **18** und **19**, gemessen in DME/0.1 M (*n*Bu)₄ClO₄ gegen SCE. – **17a**: $-2.7 < E < 1.2$ V, 25°C, 100 mV s⁻¹; **b**: $-2.8 < E < 1.3$ V, -50° , 50 mV s⁻¹; **c**: $0 < E < 1.1$ V, -50° , 50 (100, 200) mV s⁻¹. – **18a**: $-2.0 < E < 0.5$ V, -35° , 100 mV s⁻¹; **b**: $-2.5 < E < -0.5$ V, -35° , 100 mV s⁻¹; **19a**: $-2.7 < E < 1.5$ V, -50° , 50 mV s⁻¹; $-2.5 < E < -0.5$ V, -50° , 100 mV s⁻¹



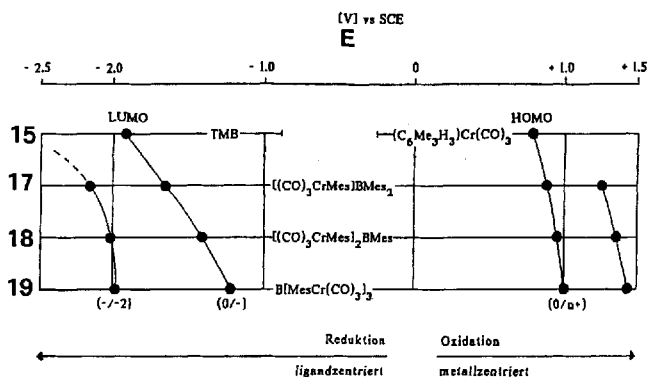
wie für die Mono- und Bis-Cr(CO)₃-Addukte des 9,10-Dihydrophenanthrens^[17a] gefunden. Diese Invarianz überrascht für den Brückenliganden 9,10-Dihydrophenanthren, da aufgrund des Interplanarwinkels zwischen den beiden Benzolringen von nur 15.3° nahezu ungehinderte Konjugation vorliegen sollte. Offenbar stellen IR-Daten keine besonders empfindlichen Sonden zum Studium schwacher intermetallischer Kommunikation in Mehrkernkomplexen dar. Diese Beschränkung gilt nicht im Falle stärkerer Eingriffe wie etwa dem Oxidationsstufenwechsel eines der koordinierten Metalle^[17–19]. Ein solcher ist auch für die Komplexe **17–19** denkbar, sein Studium ist Gegenstand des folgenden Abschnitts.

Cyclovoltammetrie an den Verbindungen **17–19**

Während für die Komponenten ($\eta^6\text{-Aren}$)tricarbylchrom^[32] und Trimesitylboran^[14] elektrochemisch reversibles Redoxverhalten dokumentiert ist, fehlen bislang Hinweise auf reversible Elektronenübertragung auf R₂B-Substituenten an Übergangsmetallkomplexen. ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Cr(CO)₃ (**20**) zeigt zwei Einelektronenoxidationen, $E_{1/2}$ (**20**⁺⁰) =

0.71 V (rev) und $E_{pa}(20^{2+/+}) = 1.80$ V (irrev), die Reduktion erfolgt als Zweielektronenprozess bei $E_{pc} = -2.25$ V und ist irreversibel^[32]. Die Redoxchemie von Dimesitylphenylboran (**21**) bietet eine reversible Reduktion mit dem Potential $E_{1/2}(21^{0/-}) = -2.07$ V, die irreversible Oxidation erfolgt erst bei einem anodischen Peakpotential von $E_{pa} = +2.2$ V^[15] (alle Werte gegen SCE). Demgemäß wäre für den Komplex **17** in Abwesenheit gegenseitiger Beeinflussung der Komponenten eine Chrom-zentrierte Oxidation und eine Bor-zentrierte Reduktion, beide reversibel, zu erwarten. Die cyclovoltammetrischen Kurven für **17–19** sind in Abb. 4 dargestellt, die elektronischen Parameter finden sich in Tab. 3. Abb. 5 illustriert die Trends im Redoxverhalten der Komplexe **17–19** sowie der Referenzverbindungen Trimesitylboran (**15**) und (η^6 -Mesitylen)tricarbonsylchrom (**22**).

Abb. 5. Gang der Potentiale für Reduktionen und Oxidationen der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Addukte **17**, **18** und **19** des Trimesitylborans (**15**), bezogen auf die Reduktion des freien Liganden **15** und die (metallzentrierte) Oxidation des Komplexes (η^6 -Mesitylen)tricarbonsylchrom. Die Daten im Bereich $1.0 < E < 1.5$ V sind anodische Peakpotentiale der irreversiblen Zweitoxidation



Die Reduktion ist in allen drei Fällen reversibel, wobei die Potentiale pro koordinierter $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit – nicht streng additiv – um $+0.24 \pm 0.04$ V anodisch verschoben werden. Das Akzeptor-Orbital am Bor-Atom wird also durch Metallcarbonyl-Koordination an die aromatischen Substituenten stabilisiert, obwohl diese Derivatisierung zu stärkerer Verdrillung zwischen den Aren- und Referenzebenen führt, was eine weitere Schwächung der Konjugation bewirken sollte. Offenbar ist die Stabilisierung der Anionen **17⁻–19⁻** Ausdruck des induktiven Effektes der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente. Diesen Reduktionen schließt sich bei kathodischem Vorschub eine weitere Einelektronenübertragung an, die bei -50°C quasireversibel und bei $+25^\circ\text{C}$ irreversibel ist. Wir ordnen sie einer Zweitreduktion am Bor unter Bildung der Dianionen **17²⁻–19²⁻** zu, da eine Reduktion im (Mesityl) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Segment, bedingt durch die Ladung der

Spezies **17⁻–19⁻**, bei wesentlich negativerem Potential und zudem als Zweielektronenprozess erfolgen sollte [vgl. Redoxdaten der Neutral-Komplexe (η^6 -Aren) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^[32]]. Über die Bildung des Dianions **15²⁻** in der Reaktion von **15** am Lithium-Spiegel existieren bereits Literaturangaben^[33].

Die Oxidation der Komplexe **17–19** äußert sich in Cyclovoltammogrammen zunehmender Peakseparation $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ und Peakstromstärke I_p . Normiert auf den jeweiligen Peakstrom I_{pc} ($0/-1$) für die Einelektronenreduktion am zentralen Bor-Atom werden die Peakstromverhältnisse $I_{pa}(17^{n+/0})$: $I_{pa}(17^{0/-1}) = 1.15$, $I_{pa}(18^{n+/0})$: $K_{pa}(18^{0/-1}) = 2.10$ und $I_{pa}(19^{n+/0})$: $I_{pa}(19^{0/-1}) = 3.33$ gemessen. Rein rechnerisch ergeben sich für die Oxidationsschritte **17^{n+/0}**, **18^{n+/0}** und **19^{n+/0}** Potentiale, die, ausgehend vom Bor-freien Komplex **22**, anodische Verschiebungen von $+85$ mV (**22** \rightarrow **17**), $+50$ mV (**17** \rightarrow **18**) und $+70$ mV (**18** \rightarrow **19**) anzeigen. Aus diesen beiden Befunden wäre zu schließen, daß $n(17) = 1$, $n(18) = 2$ und $n(19) = 3$ gilt und daß zwischen den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen in **18** und **19** schwache Wechselwirkungen bestehen, die gemäß ihrem elektronenziehenden Charakter die Oxidation der Komplexe zunehmend erschweren. Im Falle wechselwirkungsfreien, rein statistischen Elektronentransfers an den Redoxzentren in **17–19** sollten CV-Signale mit den Charakteristika von Einelektronenübertragungen erhalten werden, wobei jedoch der Peakstrom proportional zu n ist und die Peakstromseparation 36 mV beträgt^[21]. Letzteres Kriterium ist für **17–19** jedoch nicht erfüllt (vgl. Tab. 3). So übersteigt bereits für das Mono- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Adukt **17** die Peakseparation den idealen Wert von 57 mV für einen reversiblen Einelektronenübergang beträchtlich, und für **18** und **19** läßt die zunehmende Peakseparation vermuten, daß das beobachtete Signal die Überlagerung dreier, unaufgelöster, CV-Kurven darstellt. Angesichts des Befundes, daß bereits die CV-Kurve von **17** vom idealen Habitus abweicht, verbietet sich eine Dekonvolution der CV-Kurven für **18** und **19** zur Gewinnung von Potentialen für sukzessive Redoxprozesse. Das Bild läßt aber den Schluß zu, daß diese sich lediglich um Inkremente von ≤ 70 mV unterscheiden. Somit ist die Inter- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Wechselwirkung, gemessen via Redoxaufspaltung in **17–19**, schwach. Sie liegt zwischen der im μ -Biphenyl-Komplex **4a** (200 mV^[17]) und derjenigen in den μ -[2.2]Paracyclophan-Komplexen **6** (10, 30 mV^[19]) und ähnelt dem Wert für μ -(η^6 : η^6 -Diphenylmethan)[$\text{Cr}(\text{CO})_3$]₂ (**4b**)^[35]. In den Komplexen **4b** und **7** bestehen isolierende Trenngruppen zwischen den η^6 -Arenen, die Wechselwirkung dürfte rein elektrostatischer Natur sein. Konjugative Wechselwirkungen scheinen bei der Intermetall-Kommunikation ohnehin eine geringe Rolle zu spielen, wie aus der Unempfindlichkeit der Redox-

Tab. 3. Cyclovoltammetrische Daten der Komplexe **17**, **18** und **19** (gemessen in Dimethoxyethan/0.1 M TBAP an einer Glaskohlenstoffelektrode vs. SCE). i = irreversibel, r = reversibel, n = Anzahl der übertragenen Elektronen; [a] Peakpotential einer irreversiblen Welle

	T/°C	$E_{1/2}(-2)$ [V]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	$E_{1/2}(0/-)$ [V]	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	$E_{1/2}(n^+/0)$ [V]	n	ΔE_p [mV]	i_{pa}/i_{pc}	E_{pa} [a] [V]
17	-50	-2.17 qr	198	0.96	-1.66r	104	1	0.88r	1	80	0.89	1.25
18	-35	-2.02qr	173	0.80	-1.42r	83	0.92	0.93i	2	182		1.33
19	-50	-1.99i	300	0.50	-1.22r	80	1	1.00i	3	340		1.43

eigenschaften auf gezielte Änderungen des Interplanarwinkels zwischen zwei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente tragenden Arenen hervorgeht^[18]. Letzterer Befund dürfte auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß das HOMO in $(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3$ hohe $\text{Cr}(3d)$ -, beträchtliche $\text{C}(2p)_{\text{CO}}$ - und $\text{O}(2p)_{\text{CO}}$ -, aber geringe $\text{C}(2p)_{\text{Aren}}$ -Anteile besitzt^[36], so daß sich Änderungen im Oxidationszustand der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten dem Brückenliganden nur in geringem Maß mitteilen.

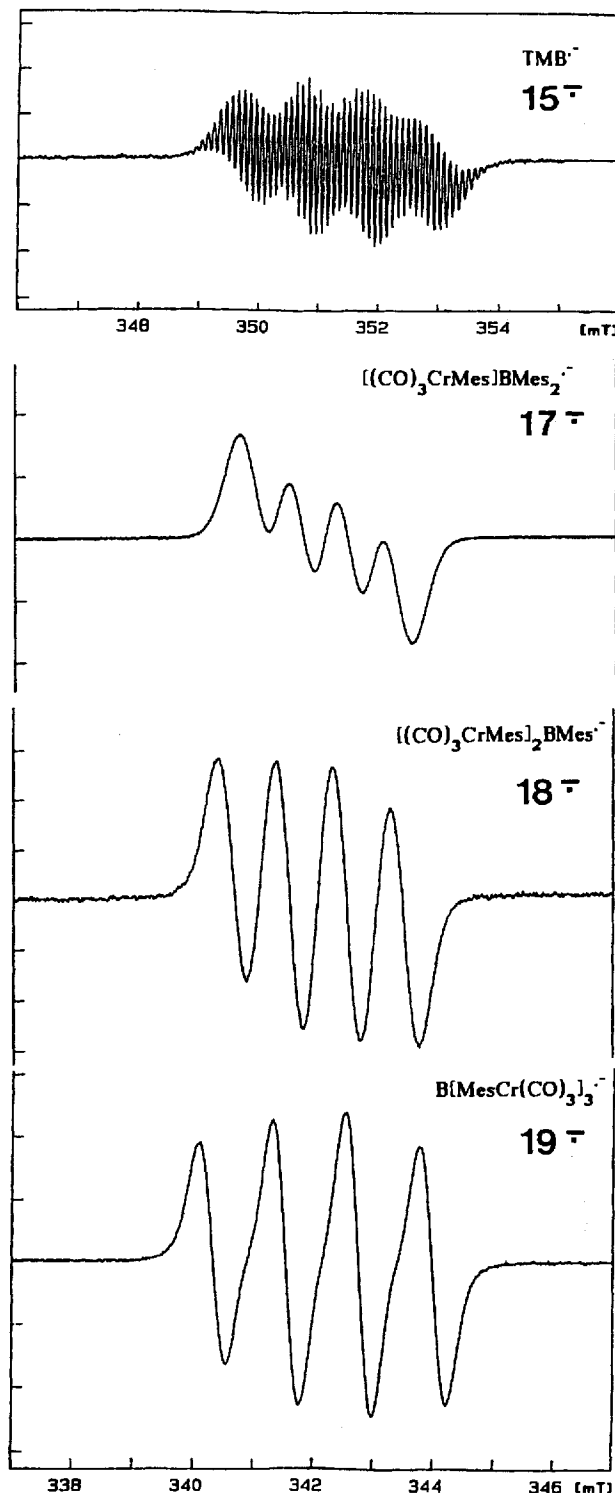
EPR-Spektren der Radikalanionen $17^{\bullet-}$ – $19^{\bullet-}$

Das cyclovoltammetrische Verhalten der Komplexe 17 – 19 verleitet dazu, die aus den diamagnetischen Vorläufern gebildeten Radikalanionen EPR-spektroskopisch zu untersuchen. Zwar war aufgrund der Nähe der Redoxpotentiale sukzessiver Oxidationen die Bildung gemischt valenter Kationen wie 18^{2+} oder 19^{2+} nicht zu erwarten, jedoch wären die Spezies einheitlichen Oxidationszustandes 18^{2+} und 19^{2+} im Prinzip interessante Studienobjekte intramolekularer Elektron-Elektron-Spin-Spin-Wechselwirkung. Es gelang weder durch chemische noch durch elektrochemische Oxidation Radikalkationen ausreichender Stabilität für EPR-Messungen zu erzeugen. Dies steht im Einklang mit der an einkernigen Radikalkationen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]^{\bullet+}$ gemachten Erfahrung, daß diese Spezies außerordentlich substitutionslabil sind^[36], was bekanntlich in der ET-Katalyse ausgenutzt wird. So sind unseres Wissens bislang in flüssiger Lösung keine EPR-Spektren von Komplexkationen dieses Typs registriert worden^[37]. Stabiler werden derartige 17VE-Spezies bei Ersatz von CO-Liganden durch Phosphane^[18] oder Alkine^[38].

Die elektrochemische Reduktion von 17 , 18 und 19 im EPR-Resonator führt hingegen zu Spektren, die in Abb. 6 dargestellt sind. Die zur Erzeugung dieser Radikalanionen erforderlichen Klemmenspannungen sind wegen der unterschiedlichen Zellkonstruktion nicht mit den cyclovoltammetrischen Potentialen $E_{1/2}$ (0/–1) identisch, weisen aber eine ausgezeichnete lineare Korrelation mit diesen auf, was, dem Beispiel von Gerson^[39] folgend, zur Erstellung einer Eichgeraden verwendet werden kann (Abb. 7).

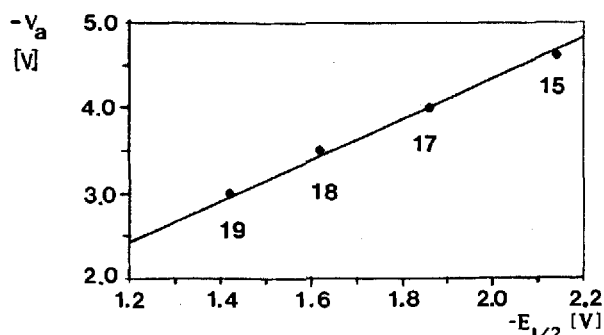
Hervorstechendes Merkmal der EPR-Spektren der Radikalanionen $17^{\bullet-}$ – $19^{\bullet-}$ ist das, ungleich dem Radikalanion $15^{\bullet-}$ des freien Liganden Trimesitylboran, Fehlen einer beobachtbaren Protonen-Hyperfeinstruktur. So ist den Spektren von $17^{\bullet-}$ – $19^{\bullet-}$ lediglich der Kopplungsparameter $a(^{11}\text{B})$ zu entnehmen [Die Kopplung $a(^{10}\text{B})$ der isotopomeren Spezies prägt, wie aus Simulationen ersichtlich, den Habitus des experimentellen Spektrums nicht merklich.] Daß es sich hierbei nicht nur um einen Linienbreiteneffekt individueller Proton-Hyperfeinkomponenten handelt, wird dadurch angezeigt, daß, verglichen mit $15^{\bullet-}$, die ^{11}B -Subspektren eine geringere Gesamtbreite aufweisen. Somit sind die Spinpopulationen auf den Protonen in den komplexen Radikalanionen kleiner als im Ligand-Radikalanion. Eine analoge Beobachtung wurde bereits im Falle der η^6 -koordinierten Benzophenonketyle $23^{\bullet-}$ ^[41], und $24^{\bullet-}$ ^[41], verglichen mit den freien Radikalanionen, gemacht. Die Gründe hierfür sind allerdings unterschiedlicher Art. Während in $23^{\bullet-}$ durch die elektronenliefernde Natur der Einheit $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$

Abb. 6. EPR-Spektren der Radikalanionen des freien Liganden $15^{\bullet-}$ und der Komplexe $17^{\bullet-}$, $18^{\bullet-}$ und $19^{\bullet-}$ [DME/0.1 M $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$, 25°C, elektrochemische Erzeugung an einer Goldkathode]. – $15^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0044$, $a(^{11}\text{B}) = 1.032$ mT^[50], V_a (Auftrittsspannung, zur Radikalanionenerzeugung erforderliche Klemmenspannung) = –4.6 V. – $17^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0028$, $a(^{11}\text{B}) = 0.788$ mT, $V_a = -4.0$ V. – $18^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0026$, $a(^{11}\text{B}) = 0.966$ mT, $V_a = -3.5$ V. – $19^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0030$, $a(^{11}\text{B}) = 1.215$ mT, $V_a = -3.0$ V.



$\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}$ ^[42] Spindichte aus dem koordinierten Aren in den peripheren Benzoylsubstituenten verschoben

Abb. 7. Auftrittsspannung V_a als Funktion der Redoxpotentiale $E_{1/2}$ (0/–) für den Liganden **15** und die Komplexe **17–19**. Korrelation: $V_a = 2.39 E_{1/2} (0/-) + 0.04$ ($r = 0.9995$)



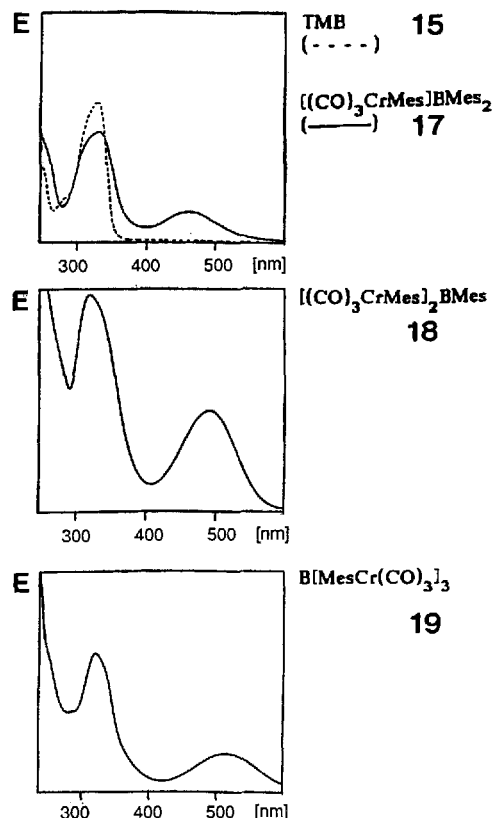
wird, übernehmen in den Radikalanionen **24**^{•–} sowie **17**^{•–}–**19**^{•–} die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente Spindichte, wodurch die Proton-Hyperfeinkopplungskonstanten abnehmen. Die Spindelokalisation wird aber auch durch die Tatsache geprägt, daß die Verdrehung zwischen der Referenzebene senkrecht zum p_z -Orbital am Bor und den Arenebenen durch sukzessive $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Koordination zunimmt, die Konjugation somit abnimmt (**17**: $\cos^2 53.9^\circ = 0.35$; **19**: $\cos^2 61.8^\circ = 0.22$). Elektronischer und sterischer Effekt wirken also bezüglich der auf dem Bor-Atom verbleibenden Spindichten entgegengesetzt, und so ist erklärlich, daß die Kopplungskonstanten $a(^{11}\text{B})$ dem unstetigen Gang **17**^{•–} < **18**^{•–} \leq **15**^{•–} < **19**^{•–} folgen. Demnach dominiert, verglichen mit dem Radikalanion **15**^{•–} des freien Liganden Trimesitylboran, im Komplex **17** der elektronenziehende Effekt einer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe, im Komplex **19** hingegen die stärkere Verdrehung des Ligandengerüsts durch drei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen. Satellitensignale, stammend vom Isotop ^{53}Cr ($I = 3/2$, 9.54%), werden nicht beobachtet, da die Spinpopulation auf dem zentralen Bor-Atom konzentriert ist und die Intensität je Teilspektrum nur 2.5% derjenigen des Signals mit nichtmagnetischem ^{52}Cr betragen sollte.

UV-Vis-Spektren und Redoxpotentiale

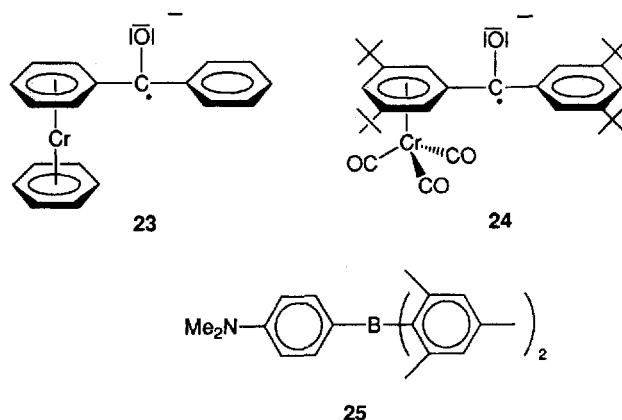
Organoborane, die an ihren Substituenten Elektronendonatorgruppen tragen, sind für intramolekulare Charge-Transfer (ICT)-Anregungen in Richtung des elektronenarmen Bor-Atoms prädestiniert. Als Beispiele seien Tris[4-(dimethylamino)phenyl]boran^[43], das Bor-Analogon des Kristallvioletts und [4-(Dimethylamino)phenyl]dimesitylboran (**25**)^[44] genannt. Dies sollte auch auf die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Addukte **17–19** zutreffen, denn die Rolle des Chrom-Atoms als Elektronendonator in MLCT-Anregungen von (η^6 -Aren)-chromtricarbylen ist erwiesen^[44]. Die UV-Vis-Spektren der intensiv roten bzw. rotvioletten Komplexe **17–19** sind in Abb. 8 gezeigt, zugehörigen Daten finden sich in Tab. 4. Zu den Intraligand-Anregungen im kürzerwelligen Bereich tritt für die Komplexe **17–19** eine Bande im sichtbaren Bereich hinzu, die der MLCT-Anregung zuzuordnen ist. Für diese Zuordnung spricht die (negative) Solvatochromie sowie die, verglichen mit (η^6 - C_6H_6) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\lambda = 317$ nm), starke bathochrome Verschiebung [λ (**17**) = 457 nm]. In

letzterer spiegelt sich der ausgeprägte Akzeptorcharakter des Dimesitylborylrestes wider. Die Koordination eines zweiten und dritten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmentes an **15** führt zu weiteren bathochromen Verschiebungen um 33 bzw. 25 nm, die auf die sukzessive Senkung der Energie des Bor-zentrierten Akzeptor-Orbitals durch die elektronenaffinen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten hinweisen.

Abb. 8. UV-Vis-Spektren des Liganden **15** und der Komplexe **17–19** (DME, 25°C)



Die Kenntnis der Redoxpotentiale für die Metall-zentrierte Oxidation und die Bor-zentrierte Reduktion der Komplexe **17–19** verleitet dazu, die Differenz $\Delta E_{\text{cv}} = E_{1/2} (+/0) - E_{1/2} (0/-)$ mit der Energie ΔE_{op} der MLCT-Anregung in Beziehung zu setzen^[45]. Wie den Daten in Tab. 4



zu entnehmen ist, übertrifft die Energie der MLCT-Bande ΔE_{op} die Differenz der Redoxenergien ΔE_{cv} um den nahezu konstanten Betrag von 0.18 ± 0.1 eV. Ähnliches gilt auch für das metallfreie Boran $4\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{B}(\text{Mes})_2$ (**25**). Da Redoxpotentiale Grundzustandssituationen widerspiegeln, in denen sich die Partner im Gleichgewicht mit dem umgebenden Medium befinden, elektronische Anregungen nach dem Franck-Condon-Prinzip hingegen zu Spezies führen,

die sowohl bezüglich der Kernkoordinaten als auch der Solvathülle im Ungleichgewicht sind, ist eine Identität von ΔE_{op} und ΔE_{cv} nicht zu erwarten. Vielmehr sind der Differenz $\delta E = \Delta E_{\text{op}} - \Delta E_{\text{cv}}$ Informationen über die Reorganisationsenergie $\chi = \chi_{\text{in}} + \chi_{\text{out}}$ zu entnehmen. χ_{in} wird im wesentlichen durch die unterschiedliche Molekülgeometrie in unterschiedlichen Oxidationsstufen geprägt. Diesem Beitrag ist im Falle der Komplexe **17–19** geringes Gewicht bei-

Tab. 5. Kristalldaten und Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **17**, **18** und **19**

	17	18	19
Kristallgröße [mm]	1.00 x 0.40 x 0.10	0.40 x 0.30 x 0.30	0.50 x 0.07 x 0.02
Kristallsystem	Triklin	Orthorhombisch	Trigonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$, Z = 2	Pbcn, Z = 8	$P\bar{3}$, Z = 2
Gitterkonstanten (pm/°)	a = 872.4(3) α = 108.12(1) b = 1146.3(1) β = 103.99(1) c = 1477.7(2) γ = 99.47(1)	a = 3363.1(7) α = 90 b = 1217.4(2) β = 90 c = 1528.5(3) γ = 90	a = 1615.1(2) α = 90 b = 1615.1(2) β = 90 c = 820.3(2) γ = 120
Volumen (nm ³)	1.3160(5)	6.2580(21)	1.8531(6)
Summenformel	C ₃₀ H ₃₃ B Cr O ₃	C ₃₃ H ₃₃ B Cr ₂ O ₆	C ₃₆ H ₃₃ B Cr ₃ O ₉
Molmasse	504.37	640.40	800.45
Dichte (ber.) (Mg/m ³)	1.273	1.359	1.435
Absorpt.-Koeffizient (mm ⁻¹)	0.463	6.066	0.917
F(000)	532	2656	820
Diffraktometer	Siemens P4	Enraf Nonius CAD4	Siemens P4
Wellenlänge	MoK α (71.073 pm)	CuK α (154.178 pm)	MoK α (71.073 pm)
T [K]	173(2)	293(2)	233(2)
Theta-Bereich [°]	1.53 to 25.03	2.63 to 59.93	2.48 to 21.01
Index-Bereiche (h,k,l)	-9/8, -12/12, -17/17	-37/0, -13/0, 0/17	-16/1, -1/16, -8/8
Scan-Typ	Omega	Omega	Omega
Datensammlungsprogramm	Siemens XSCANS	CAD4 EXPRESS	Siemens XSCANS
Datenreduktion	Siemens XSCANS	XCAD4 (Harms, 1993)	Siemens XSCANS
Gemessene Reflexe	3718	4639	3176
Unabhängige Reflexe	3389 [R(int) = 0.0242]	4638 [R(int) = 0.0388]	1338 [R(int) = 0.1903]
Beobachtete Reflexe (>2 σ (I))	2452	3242	512
Benutzte Reflexe	3388	4637	1336
Absorptionskorrektur		Semi-empirisch (Psi-scans)	
Max. und min. Transmission		0.739, 0.421	
Strukturlösung	Direkte Methoden	Direkte Methoden	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Full-matrix an F ²	Full-matrix an F ²	Full-matrix an F ²
Benutzte Programme	SHELXTL-PLUS (Siemens) SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)	SHELXTL-PLUS SHELXL-93	SHELXTL-PLUS SHELXL-93
Extinktionskoeffizient		0.00026(5)	
Gewichtsparemeter q1,q2*	0.0756, 1.1139	0.0874, 1.2482	0.0237, 0
„Goodness-of-fit“ an F ²	1.090	1.064	0.737
e-max,min [e/nm ³]	589, -608	402, -644	365, -340
Verfeinerte Parameter	448	512	153
R (beobachtete Reflexe)	0.0560	0.0481	0.0570
wR2 (benutzte Reflexe)	0.1562	0.1425	0.1264
Anmerkungen			Fehlgeordnetes, unterbesetztes Lösungsmittel

* Gewichts-Schema : $w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + (q1 * P)^2 + q2 * P]$ mit $P = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$

zumessen, da sich Trimesitylboran und sein Radikalanion strukturell nur äußerst geringfügig unterscheiden^[46] und das HOMO in (η^6 -Aren)tricarboxylmetallen im wesentlichen Metall-Aren-nichtbindend ist^[36]. Somit ist die Differenz ΔE auf den Beitrag χ_{out} , die Energie der Solvensreorganisation, zurückzuführen; die beobachtete Solvatochromie stützt diese Folgerung. Aus der Tatsache, daß zunehmende Lösungsmittelpolarität eine hypsochrome Verschiebung bewirkt, ist zu schließen, daß der Grundzustand besser solvatisiert ist als der elektronische Anregungszustand [negative Solvatochromie, vgl. $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexe elektronenaffiner Liganden^[47]]. Es ist bemerkenswert, daß ein Inkrement $\Delta E = 0.29$ eV auch für das Organoboran **25** gefunden wird. Offenbar üben der *p*-Dimethylamino-Substituent und das η^6 -koordinierte $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment sehr ähnliche Auswirkungen auf die Elektronenverteilung im Grund- und Anregungszustand des Trisarylborans aus.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. A. B. war Stipendiat im Marburger Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt. – ^1H -NMR (TMS interner Standard): Bruker AM 400 (400.13 MHz). – ^{13}C -NMR: Bruker AM 400 (100.61 MHz). – ^{11}B -NMR: Bruker AC 300 (96.30 MHz). – EPR: Bruker ESP 300 E (X-band, 9.2 GHz); die Oxidation der Chromkomplexe erfolgte chemisch durch Zugabe von 4-Pyridincarbalddehyd oder elektrochemisch in einer EPR-Zelle (\varnothing 4 mm) mit einer Goldspirale als Arbeitselektrode und einem konzentrischen Platindraht als Gegenelektrode. Radikalanionen der Chromkomplexe wurden nur auf elektrochemischem Wege erzeugt [Dimethoxyethan DME, 10^{-4} M Substrat, 10^{-3} M (*n*Bu) $_4$ NClO $_4$]. – IR: Bruker IFS 88. – UV-Vis: Hitachi U-4310. – CV: Messungen unter Ar-Schutz in DME, 0.1 M (*n*Bu) $_4$ NClO $_4$ an glassohlenstoff-Arbeitselektrode gegen SCE, Gegenelektrode Pt-Stift, Meßplatz Amel bestehend aus Potentiostat 552, Funktionsgenerator 556, Mehrzweckeinheit 563, Speicheroszilloskop Nicolet 2090-1 x/y-Schreiber Kipp und Zonen BD 90. Auswertung: Programm CV 1.3 (Fa. Indusoft).

Tricarboxyl[η^6 -mesityl]dimesitylboran]chrom (17): Eine Lösung aus 1.92 g (5.2 mmol) Trimesitylboran^[48] und 1.26 g (5.7 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml Di-*n*-butylether wird 4 d auf 130 °C gehalten. Die erhaltene rote Lösung wird über Celite filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Umkristallisation aus Petrolether (40–60 °C) liefert **17** in Form hellroter, tetragonaler Prismen, die bei 165 °C/ 10^{-3} mbar sublimierbar sind. Ausb. 1.72 g (3.41 mmol, 65%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1965$ cm^{-1} (CO, A $_1$), 1897, 1872 (CO, E). – ^1H -NMR (C_6D_6): Aren $_{\text{koord}}$ $\delta = 1.80$ (3H, *p*-CH $_3$), 2.13 (3H, *o*-CH $_3$), 2.18 (3H, *o*-CH $_3$), 3.97 (1H, breit, *m*-H), 4.15 (1H, breit, *m*-H $_3$); Aren $_{\text{frei}}$ $\delta = 1.80$ (6H, breit, *o*-CH $_3$, *o*-CH $_3$), 2.03 (3H, breit, *o*-CH $_3$), 2.19 (6H, *p*-CH $_3$), 3.10 (3H, breit, *o*-CH $_3$), 6.67 (2H, *m*-H), 6.76 (2H, *m*-H'). – ^{13}C -NMR (C_6H_6): Aren $_{\text{koord}}$ $\delta = 23.1$ (*p*-CH $_3$), 30.1 (*o*-CH $_3$), 90.9 (*m*-C $_{\text{Mes}}$), 112.5 (*o*-C $_{\text{Mes}}$); Aren $_{\text{frei}}$ $\delta = 20.2$ (*p*-CH $_3$), 21.1 (*o*-CH $_3$), 129.3 (*m*-C $_{\text{Mes}}$), 139.4 (*p*-C $_{\text{Mes}}$), 140.8 (*o*-C $_{\text{Mes}}$). – ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 80.0$ (Halbwertsbreite 1700 Hz, Koordinationsverschiebung^[49] 1.0 ppm). – $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{BCrO}_3$ (504.4): ber. C 71.44, H 6.59; gef. C 71.68, H 6.59.

μ -[Di(η^6 -mesityl)mesitylboran]bis(tricarboxylchrom) (18): Eine Lösung von 1.5 g (4.1 mmol) Trimesitylboran und 3.16 g (14.35

mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF wird 68 h unter Rückfluß erhitzt (130 °C). Bereits nach wenigen min ist eine Orangefärbung zu beobachten. Nach Abschluß der Reaktionsdauer wird die nun dunkelrote Lösung i. Vak. zur Trockne gebracht, überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird bei 45 °C i. Hochvak. absublimiert und der Rückstand zweimal mit je 25 ml Petrolether (40–60 °C) digeriert, um ebenfalls gebildetes **17** zu entfernen. Nach Lösen in Toluol und Übersichten mit wenig Petrolether fällt **18** in rubinroten, oktaedrischen Kristallen an. Ausb. 1.26 g (1.97 mmol, 48%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1966$ cm^{-1} (CO, A $_1$), 1900, 1873 (CO, E). – ^1H -NMR (C_6D_6): Aren $_{\text{koord}}$ $\delta = 1.76$ (6H, *p*-CH $_3$), 1.90 (6H, breit, *o*-CH $_3$), 2.66 (6H, breit, *o*-CH $_3$), 4.06 (4H, *m*-H); Aren $_{\text{frei}}$ $\delta = 1.51$ (6H, *o*-CH $_3$), 2.10 (3H, *p*-CH $_3$), 6.82 (2H, *m*-H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): Aren $_{\text{koord}}$ $\delta = 22.0$ –26.6 (breit, *o*-CH $_3$; *p*-CH $_3$), 90.0 (*m*-C $_{\text{Mes}}$), 112.6 (*o*-C $_{\text{Mes}}$); Aren $_{\text{frei}}$ $\delta = 20.1$ (*o*-CH $_3$), 21.1 (*p*-CH $_3$), 129.4 (*m*-C $_{\text{Mes}}$), 139.1 (*p*-C $_{\text{Mes}}$), 140.1 (*o*-C $_{\text{Mes}}$). – ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 80.9$ (Halbwertsbreite 1870 Hz, Koordinationsverschiebung^[49] 1.9 ppm). – $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{BCr}_2\text{O}_6$ (604.4): ber. C 61.89, H 5.19; gef. C 61.76, H 5.35.

μ_3 -(Tri- η^6 -mesitylboran)tris(tricarboxylchrom) (19): Die Mutterlauge der Kristallisation von **18** wird zur Trockne gebracht, der Rückstand in THF gelöst und die Lösung mit Petrolether (40–60 °C) überschichtet. **19** kristallisiert in Form violetter Nadeln. Ausb. 340 mg (0.34 mmol, 11%). – IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1950$ cm^{-1} (CO, A $_1$), 1891, 1873 (CO, E). – ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 1.49$ (9H, *o*-CH $_3$), 1.70 (9H, *p*-CH $_3$), 2.44 (9H, *o*-CH $_3$), 3.81 (3H, *m*-H), 4.54 (3H, *m*-H'). – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 20.1$ (*p*-CH $_3$), 22.1 (*o*-CH $_3$), 28.4 (*o*-CH $_3$), 90.2 (*m*-C $_{\text{Mes}}$), 92.8 (*m*-C $_{\text{Mes}}$), 110.3 (*p*-C $_{\text{Mes}}$), 112.9 (*i*-C $_{\text{Mes}}$), 113.5 (*o*-C $_{\text{Mes}}$), 114.0 (*o*-C $_{\text{Mes}}$). – ^{11}B -NMR ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): $\delta = 80.1$ (Halbwertsbreite 2040 Hz, Koordinationsverschiebung^[49] 1.1 ppm). – $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{BCr}_3\text{O}_9$ (776.5): ber. C 55.69, H 4.28; gef. C 55.80, H 4.46.

Röntgenstrukturanalysen: Tab. 5^[51].

- [1] Ch. Elschenbroich, Th. Isenburg, A. Behrendt und K. Harms, *J. Organomet. Chem.* **1995**, im Druck.
- [2] Ch. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 157.
- [3] E. O. Fischer, H. Brunner, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1999; **1965**, *98*, 175.
- [4] Ch. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 677.
- [5] E. Schmidt, Dissertation, Universität Marburg, **1991**.
- [6] P. S. Skell, M. P. Silvon, E. M. van Dam, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1945.
- [7] Ch. Elschenbroich, S. Hoppe, B. Metz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 399.
- [8] Ch. Elschenbroich, J. Sebbach, B. Metz, G. Heikenfeld, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 173.
- [9] V. Graves, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 577.
- [10] Ch. Elschenbroich, H. Burdorf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 94.
- [11] Ch. Elschenbroich, H. Burdorf, D. Mahrwald, B. Metz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 1157.
- [12] M. J. McGlinchey, T. S. Tan, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 2439.
- [13] P. S. Skell, D. L. Williams-Smith, M. J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3337.
- [14] [14a] W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 615, und dort zitierte Literatur. – [14b] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1863.
- [15] Zh. Kh. Urtaeva, A. A. Bumber, O. Yu. Okhlobystin, *Zh. Obshch. Khim.* **1986**, *56*, 1294.
- [16] Über die Struktur des verwandten Moleküls Triferrocenylboran in Lösung und im Kristall wurde kürzlich berichtet: B. Wrackmeyer, V. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1995**, *50*, 201.
- [17] [17a] R. D. Rieke, I. Tucker, S. N. Milligan, D. R. Wright, B. R. Willeford, L. J. Radonovich, M. W. Eyring, *Organometallics* **1982**, *1*, 938. – [17b] N. van Order, Jr., W. E. Geiger, T. E. Bitterwolf, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5680.
- [18] D. T. Pierce, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 373.
- [19] Ch. Elschenbroich, J. Schneider, M. Wünsch, J.-L. Pierre, P. Barret, P. Chautemps, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 177.

- [20] J. W. Merkert, W. E. Geiger, M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1992**, *11*, 4109.
- [21] [21a] F. Ammar, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Intrafacial Electrochem.* **1973**, *47*, 215. — [21b] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248.
- [22] [22a] J. Deberitz, K. Dirscherl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2783. — [22b] Cr(CO)₃-Addukte von Mono(aryl)boranen PhBR₂ sind hingegen, ausgehend von Cr(CO)₆, zugänglich: R. Goetze, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 151.
- [23] R. B. King, K. C. Nainan, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 71.
- [24] R. D. Rogers, D. C. Hrnčir, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1984**, *40*, 1160.
- [25] J.-O. Zhou, H. Alper, *Organometallics* **1994**, *13*, 1586.
- [26] [26a] F. Calderazzo, G. Pampaloni, L. Rocchi, U. Englert *Organometallics* **1994**, *13*, 2592. — [26b] E. Solari, F. Musso, E. Gallo, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, *14*, 2265.
- [27] O. T. Beachley, Jr., T. L. Royster, Jr., W. J. Youngs, E. A. Zarate, C. A. Tessier-Youngs *Organometallics* **1989**, *8*, 1679.
- [28] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [29] J. F. Blount, P. Finocchiaro, D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7019.
- [30] K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro, R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* **1974**, *47*, 1.
- [31] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7546.
- [32] [32a] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 1. — [32b] C. G. Zoski, D. A. Sweigart, N. J. Stone, P. H. Rieger, E. Mocellin, T. F. Mann, D. R. Mann, D. K. Gosser, M. M. Doeff, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2109. — [32c] A. D. Hunter, V. Mozol, S. D. Tsai, *Organometallics* **1992**, *11*, 2251, und dort zitierte Literatur.
- [33] M. I. Terekhova, Yu. A. Baslerova, V. I. Mel'nikova, E. S. Petrov, K. K. Pivnitskii, A. I. Shatenshtein, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, *45*, 1899 [*Chem. Abstr.* **1976**, *83*, 179178c].
- [34] A. D. Hunter, L. Shilliday, W. S. Furey, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1992**, *11*, 1550.
- [35] [35a] W. E. Geiger, N. Van Order, Jr., D. T. Pierce, T. E. Bitterwolf, A. L. Rheingold, N. D. Chasteen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2403. — [35b] K. M. Doxsee, R. H. Grubbs, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7819.
- [36] M. F. Guest, I. H. Hillier, B. R. Higginson, D. R. Lloyd, *Mol. Phys.* **1975**, *29*, 113; E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499; B. P. Byers, M. B. Hall, *Organometallics* **1987**, *6*, 2319.
- [37] [37a] W. C. Trogler, *Organomet. Chem. Library*, **1990**, *22*, 306. — [37b] Ph. H. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 203. — [37c] EPR Daten für (η⁶-Me₆C₆)Cr(CO)₃⁺ in starrer Lösung wurden mitgeteilt^[19].
- [38] N. G. Connelly, A. G. Orpen, A. I. Rieger, P. H. Riger, C. J. Scott, G. M. Rosair, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1293.
- [39] F. Gerson, H. Ohaya-Nishiguchi, C. Wydler, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 522.
- [40] Ch. Elschenbroich, J. Heck, F. Stohler, E. Bilger, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 23.
- [41] A. Ceccon, C. Corvaja, G. Giacometti, A. Venzo, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, **1978**, 283.
- [42] H. Binder, Ch. Elschenbroich, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 659.
- [43] G. Wittig, W. Herbig, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 962.
- [44] G. A. Razuvaev, V. A. Kuznetsov, A. N. Egorochkin, A. A. Klimov, A. N. Artemov, N. I. Sirotkin, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 213.
- [45] [45a] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**. — [45b] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer, Part A*, Elsevier Amsterdam, **1988**, Chapter 1.1. — [45c] J. C. Curtis, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 224. — [45d] A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Licoccia, B. S. Ramaswamy, K. Magnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6800.
- [46] [46a] M. H. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4235. — [46b] Auch der rasche Elektronen-Selbstaustausch Mes₃B + Mes₃B^{•+} ↔ Mes₃B^{•-} + Mes₃B, *k* = 4 · 10⁹ ist als Indiz auf unwesentliche Strukturänderung zu werten: S. I. Weissman, H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2285.
- [47] W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 50.
- [48] H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2302.
- [49] ¹¹B-NMR von Trimesitylboran: N. M. D. Brown, F. Davidson, J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 1.
- [50] T. J. Dupont, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6375.
- [51] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-79344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404 320 (17), -404 319 (18) und -404 321 (19), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. [95217]