

Halbsandwichkomplexe des Trimesitylborans Mes₃B: Darstellung und Struktur von Mes₂B[$(\eta^6$ -Mes)Cr(CO)₃], MesB[$(\eta^6$ -Mes)Cr(CO)₃]₂ und B[$(\eta^6$ -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]. — **Halfsandwich Complexes of Trimesitylborane Mes₃B: Synthesis and Structure of Mes₂B[$(\eta^6$ -Mes)Cr(CO)₃], MesB[$(\eta^6$ -Mes)Cr(CO)₃]₂, and B[$(\eta^6$ -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 halfsandwich 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 mesitylene 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. Cyclic voltammetry 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 $a(^{11}B)$ 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 ($\lambda = 317$ nm), show large bathochromic 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 $\Delta E_{cv} = E_{1/2}(+/0, \text{metal-centered}) - E_{1/2}(0/–, \text{ligand-centered})$, the quantity $\delta E = \Delta E_{op} - \Delta E_{cv}$ representing χ_{out} , the outer-sphere reorganisation energy. For **17**–**19**, the value $\delta E = 0.18 \pm 0.1$ eV is thus obtained. Interestingly, for *p*-Me₂N₂C₆H₄BMe₂ $\delta E = 0.29$ 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-

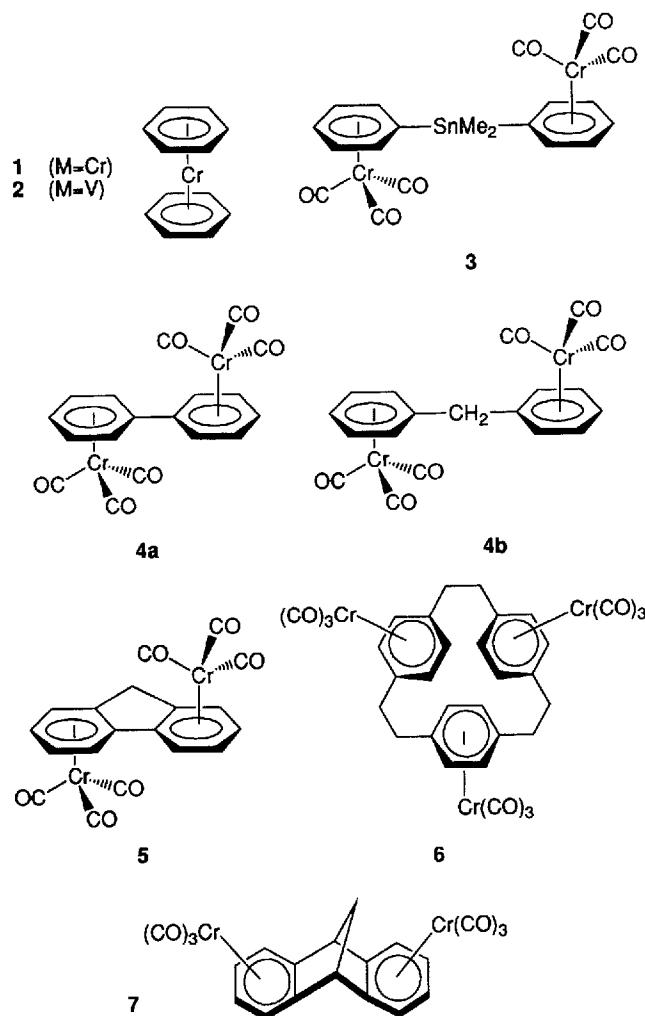
mente Li^[2], Na^[3], Si^[4], Ge^[5], Sn^[5], Pb^[5], N^[6,7], P^[8], O^[9], S^[10], Se^[11], F^[12] und Cl^[13], nicht hingegen für ein Element der Gruppe 2 oder 3. Während an der Gewinnung von Übergangsmetall- π -Komplexen aromatischer Grignard-

^[\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 einschließlich Bis(aren)metall-Komplexes sollte zu bemerkenswerten Phänomenen führen. Reizvoll ist auch die Redoxchemie der Triarylborane^[15], die es gestattet, in der isoelektronischen Reihe $\text{Ar}_3\text{B}^\bullet$, $\text{Ar}_3\text{C}^\bullet$, $\text{Ar}_3\text{N}^{\bullet+}$ Vergleiche anzustellen. Von keiner dieser Spezies 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 $\text{Ar}_3\text{B}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_n$, $n = 1 \dots 3$, ihre strukturellen Besonderheiten, cyclovoltammtrischen Daten und die EPR-Spektren ihrer Radikal-anionen.

Halbsandwich-Einheiten $(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3$ sind schon verschiedentlich als Bausteine von Zweier- 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.

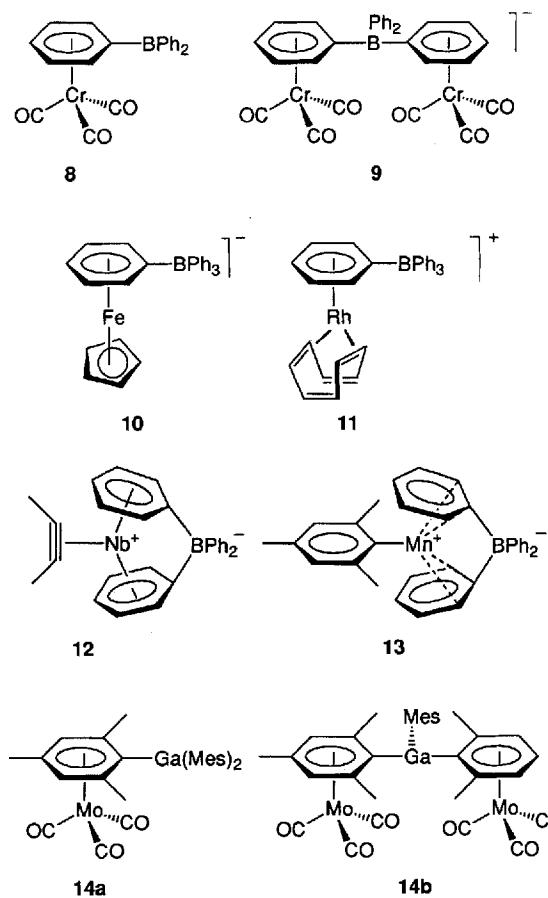
Die hohe Reaktivität der Organoborane Ar_3B erfordert eine sorgfältige Wahl der Gruppen Ar. Bezeichnenderweise existiert bislang nur ein einziger Übergangsmetallkomplex des unsubstituierten Triphenylborans, $(\text{Ph}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**8**)^[22]. Mehrfach 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 Oktaettlücke 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-Mo($\text{CO})_3$ -Adduktstufe **14b** stehenbleibt^[27], lieferte die thermische Reaktion von Trimesitylboran (**15**) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (**16**) die drei Addukte $\text{15}[\text{Cr}(\text{CO})_3] = \text{17}$, $\text{15}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2 = \text{18}$ und $\text{15}[\text{Cr}(\text{CO})_3]_3 = \text{19}$. 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 Petrolether 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 fehlgeordnet eingelagerte Lösungsmittelmoleküle (THF) begrenzt. Wie auch der freie Ligand Trimesylboran (**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 $C_{ipso}-\text{B}-C_{ipso}$ 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 Mesylrest führt für die partiell koordinierten Komplexe **17** und **18** zu einer signifikanten Aufweitung der entsprechenden $C_{ipso}-\text{B}$ -Bindung, im vollständig koordinierten Derivat **19** hingegen sind diese Bindungslängen mit denen der 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 Cr–CO-Bindung und den Substituenten $-\text{B}(\text{Mes})_2$ in antiperiplanarer Anordnung plaziert. 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 $C_{ipso}-\text{B}$ aus dieser Ebene für die η^6 -Arenen 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 vor sieht^[34]. Letztere Deformation wurde als Resultat einer π -

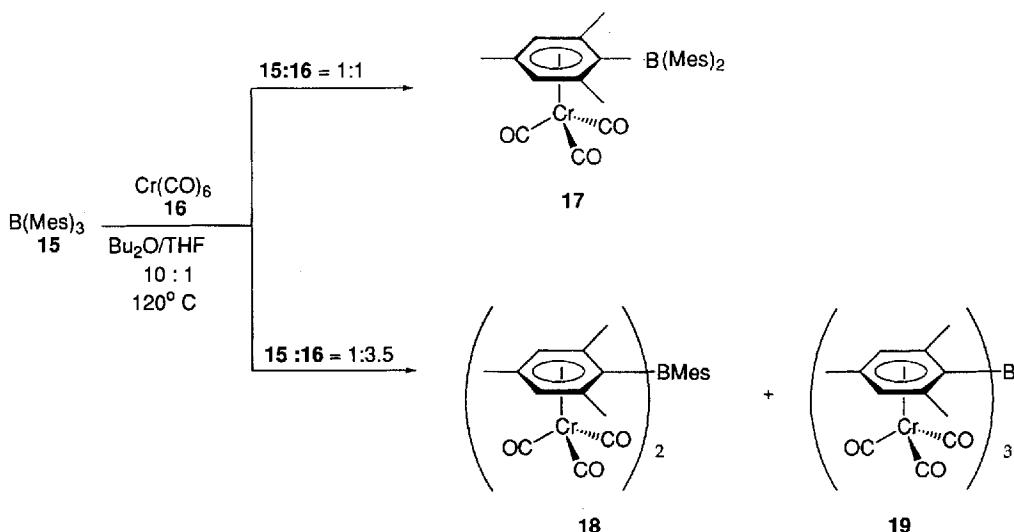


Abb. 1. Molekülstruktur von **17** im Kristall (XP-Zeichnung^[28], die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2

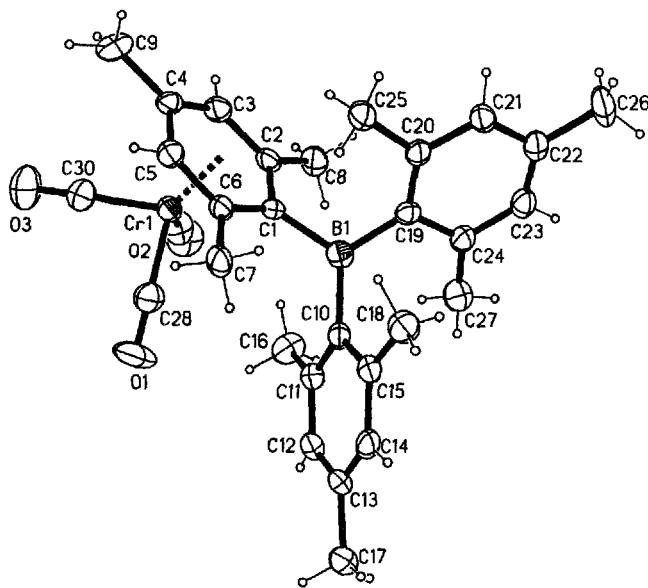
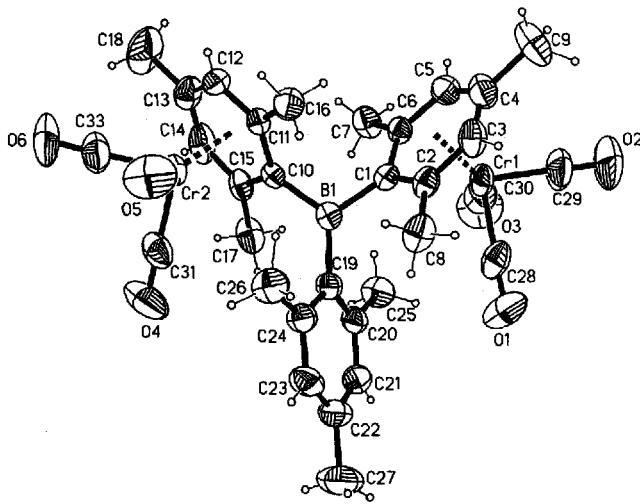


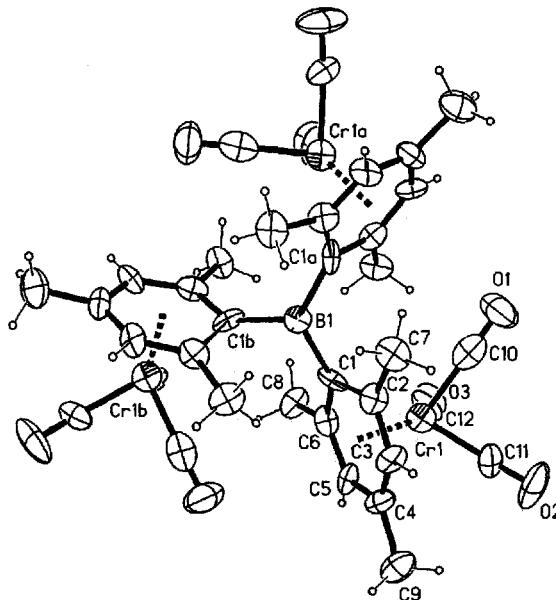
Abb. 2. Molekülstruktur von **18** im Kristall (XP-Zeichnung^[28], die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2



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 Nachbarrings hineinragen, entsteht bei Besetzung eines Mesitylringes durch eine Cr(CO)₃-Gruppe sterische Spannung, der durch zunehmende Torsion des Nachbarrings – relativ zur Referenzebene – ausgewichen wird. Am

stärksten ist dieser Effekt im Komplex **18** ausgeprägt, da hier zwei, synfaziale 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 C₃-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 [°] 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

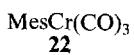
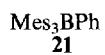
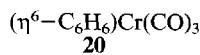
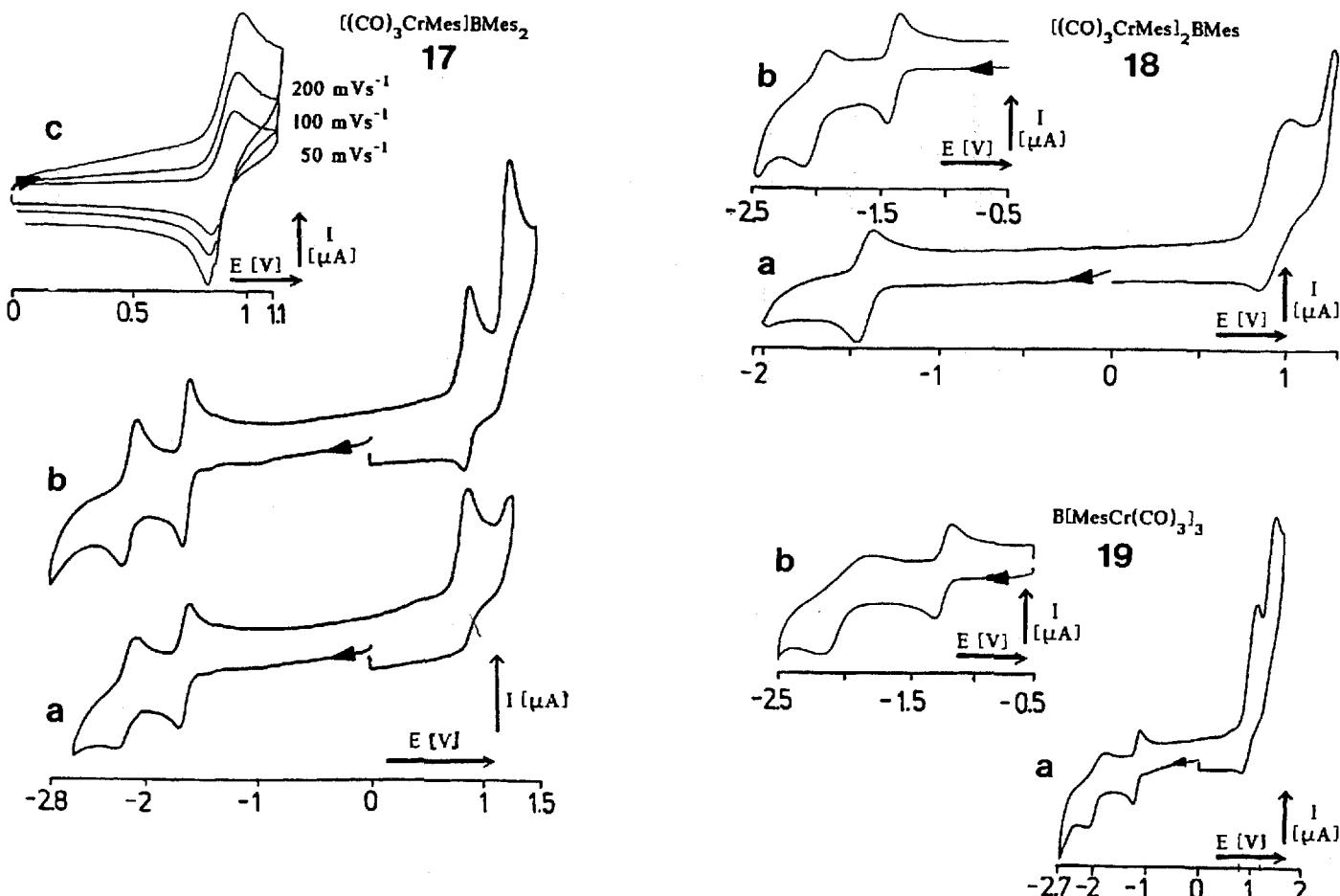
Tab. 2. Diederwinkel [$^{\circ}$] zwischen der Referenzebene ER 1 und den Arenebenen E 2–E 4. **17, 18:** ER 1 [$C(1)\cdots C(10)\cdots C(19)$], E 2 [$C(1)\cdots C(6)$], E 3 [$C(10)\cdots C(15)$], E 4 [$C(19)\cdots C(24)$]. – **15, 19:** ER 1 [$C(1)\cdots C(1a)\cdots C(1b)$], E 2 [$C(1)\cdots C(6)$], E 3 [$[C(1a)\cdots C(6a)]$], E 4 [$C(1b)\cdots C(6b)$]

		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 °C, 50 mV s⁻¹; **c:** $0 < E < 1.1$ V, -50 °C, 50 (100, 200) mV s⁻¹. – **18a:** $-2.0 < E < 0.5$ V, -35 °C, 100 mV s⁻¹; **b:** $-2.5 < E < -0.5$ V, -35 °C, 100 mV s⁻¹; **19a:** $-2.7 < E < 1.5$ V, -50 °C, 50 mV s⁻¹; $-2.5 < E < -0.5$ V, -50 °C, 100 mV s⁻¹



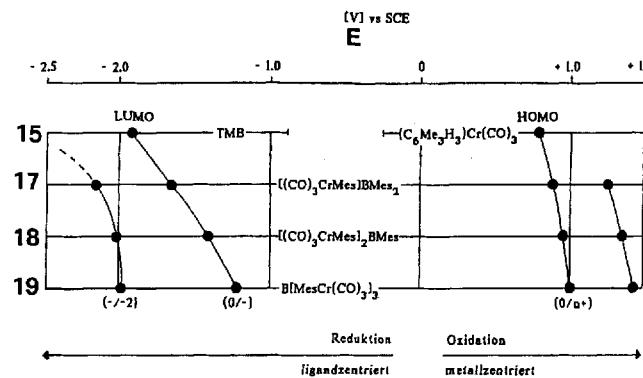
wie für die Mono- und Bis-Cr(CO)₃-Addukte des 9,10-Dihydrophenanthrens^[17a] gefunden. Diese Invarianz überrascht für den Brückenliganden 9,10-Dihydrophenanthren, da aufgrund des Interplanarwinkels zwischen den beiden Benzolringen von nur 15.3° nahezu ungehinderte Konjugation vorliegen sollte. Offenbar 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 (η^6 -Aren)tricarbonylchrom^[32] und Trimesitylboran^[14] elektrochemisch reversibles Redoxverhalten dokumentiert ist, fehlen bislang Hinweise auf reversible Elektronenübertragung auf R₂B-Substituenten an Übergangsmetallkomplexen. ($\eta^6-C_6H_6$)Cr(CO)₃ (**20**) zeigt zwei Einelektronenoxidationen, $E_{1/2} = (20^{+/-}) =$

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)tricarbonylchrom (**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)tricarbonylchrom. 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^{2-} – 19^{2-} 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 17^{2-} – 19^{2-} zu, da eine Reduktion im $(\text{Mesityl})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -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 **15**^{2–} 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** → **17**), +50 mV (**17** → **18**) und +70 mV (**18** → **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 -([2.2.2]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]
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 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmenten 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 Cr(3d)-, beträchtliche C(2p)_{CO}⁻ und O(2p)_{CO}⁻, aber geringe C(2p)_{Aren}-Anteile besitzt^[36], so daß sich Änderungen im Oxidationszustand der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten dem Brückenliganden nur in geringem Maß mitteilen.

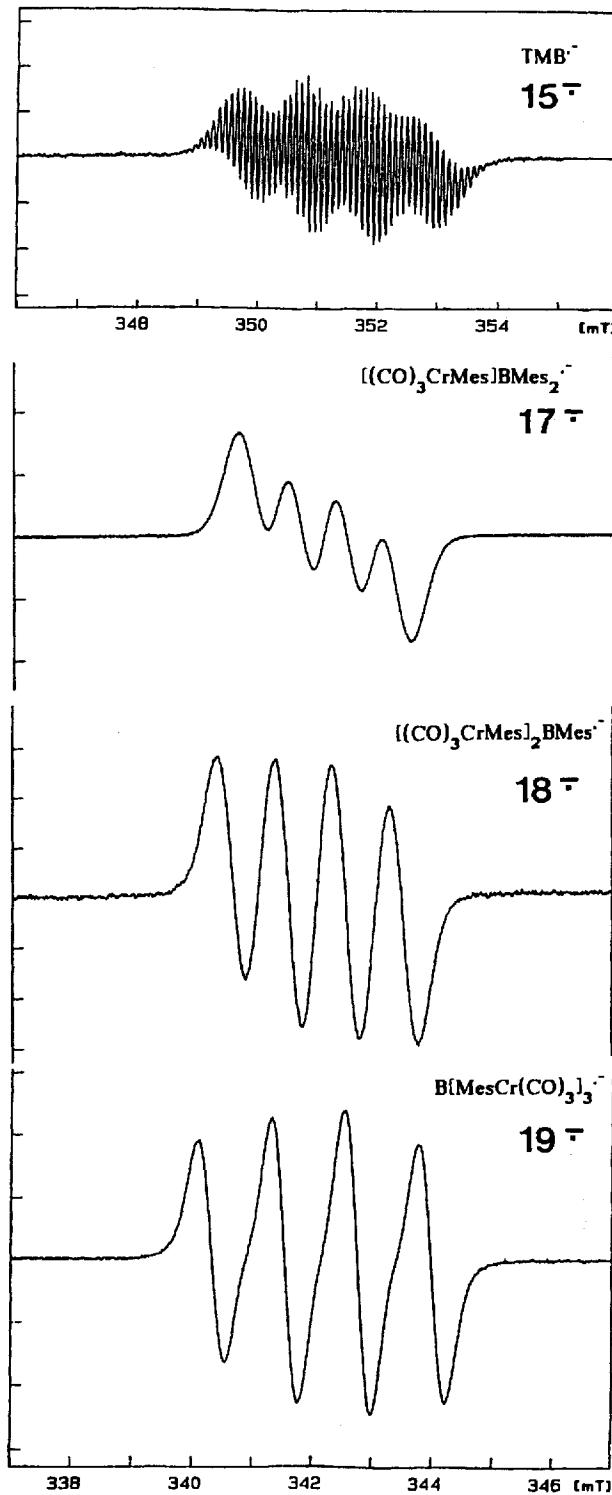
EPR-Spektren der Radikalionen $17^{\bullet-}$ – $19^{\bullet-}$

Das cyclovoltammetrische Verhalten der Komplexe **17**–**19** verleitet dazu, die aus den diamagnetischen Vorläufern gebildeten Radikalionen EPR-spektroskopisch zu untersuchen. Zwar war aufgrund der Nähe der Redoxpotentiale sukzessiver Oxidationen die Bildung gemischt valenter Kationen wie $18^{+ \bullet}$ oder $19^{2+ \bullet \bullet}$ nicht zu erwarten, jedoch wären die Spezies einheitlichen Oxidationszustandes $18^{2+ \bullet \bullet}$ und $19^{3+ \bullet \bullet \bullet}$ 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 ausgenützt 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-Ligan- den 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 Radikalionen 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).

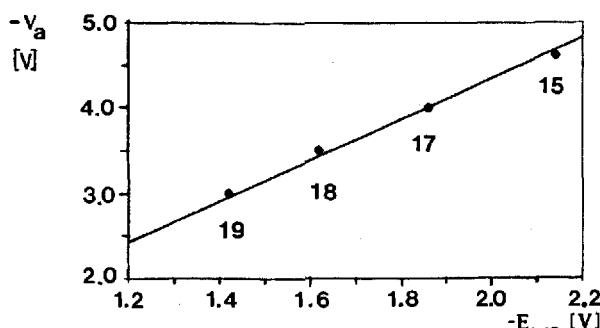
Hervorstechendes Merkmal der EPR-Spektren der Radikalionen $17^{\bullet-}$ – $19^{\bullet-}$ ist das, ungleich dem Radikalion $15^{\bullet-}$ des freien Liganden Trimesitylboran, Fehlen einer beobachtbaren Protonen-Hyperfeinstruktur. So ist den Spektren von $17^{\bullet-}$ – $19^{\bullet-}$ lediglich der Kopplungsparameter $a(^{11}\text{B})$ zu entnehmen [Die Kopplung $a(^{10}\text{B})$ der isotopomen Spezies prägt, wie aus Simulationen ersichtlich, den Habitus des experimentellen Spektrums nicht merklich.] Daß es sich hierbei nicht nur um einen Linienbreiteneffekt individueller Protonen-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 Radikalionen kleiner als im Ligand-Radikalion. Eine analoge Beobachtung wurde bereits im Falle der η^6 -koordinierten Benzophenonketyle **23**[•]^[41] und **24**[•]^[41], verglichen mit den freien Radikalionen, gemacht. Die Gründe hierfür sind allerdings unterschiedlicher Art. Während in **23**[•] durch die elektronenliefernde Natur der Einheit $(\eta^6$

Abb. 6. EPR-Spektren der Radikalionen des freien Liganden $15^{\bullet-}$ und der Komplexe $17^{\bullet-}$, $18^{\bullet-}$ und $19^{\bullet-}$ [DME/0.1 M (*n*Bu)₄ClO₄, 25 °C, elektrochemische Erzeugung an einer Goldkathode]. – $15^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0044$, $a(^{11}\text{B}) = 1.032 \text{ mT}$ ^[50], V_a (Auftrittsspannung, zur Radikalionenerzeugung erforderliche Klemmenspannung) = –4.6 V. – $17^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0028$, $a(^{11}\text{B}) = 0.788 \text{ mT}$, $V_a = -4.0 \text{ V}$. – $18^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0026$, $a(^{11}\text{B}) = 0.966 \text{ mT}$, $V_a = -3.0 \text{ V}$. – $19^{\bullet-}$: $\langle g \rangle = 2.0030$, $a(^{11}\text{B}) = 1.215 \text{ mT}$, $V_a = -3.0 \text{ V}$



$\text{C}_6\text{H}_6)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Cr}$ ^[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 ($r = 0.9995$)



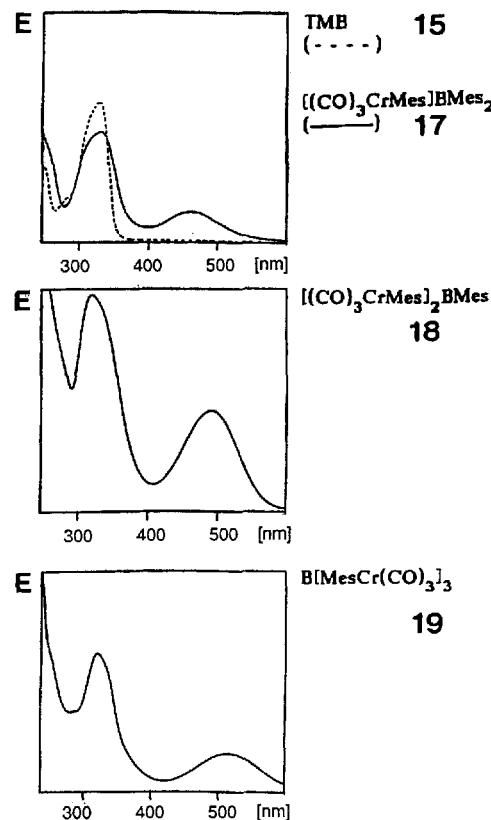
wird, übernehmen in den Radikal-anionen **24^{-•}** sowie **17^{-•}–19^{-•}** die Cr(CO)₃-Fragmente Spindichte, wodurch die Proton-Hyperfeinkopplungskonstanten abnehmen. Die Spindelokalisation wird aber auch durch die Tatsache geprägt, daß die Verdrillung zwischen der Referenzebene senkrecht zum p_z-Orbital am Bor und den Arenebenen durch sukzessive Cr(CO)₃-Koordination zunimmt, die Konjugation somit abnimmt (**17**: cos² 53.9° = 0.35; **19**: cos² 61.8° = 0.22). Elektronischer und sterischer Effekt wirken also bezüglich der auf dem Bor-Atom verbleibenden Spindichten entgegengesetzt, und so ist erklärlich, daß die Kopplungskonstanten $a(^{11}B)$ dem unstetigen Gang **17^{-•}** < **18^{-•}** < **15^{-•}** < **19^{-•}** folgen. Demnach dominiert, verglichen mit dem Radikal-anion **15^{-•}** des freien Liganden Trimesitylboran, im Komplex **17** der elektronenziehende Effekt einer Cr(CO)₃-Gruppe, im Komplex **19** hingegen die stärkere Verdrillung des Ligandgerüstes durch drei Cr(CO)₃-Gruppen. Satellitensignale, stammend vom Isotop ⁵³Cr ($I = 3/2$, 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 ⁵²Cr betragen sollte.

UV-Vis-Spektren und Redoxpotentiale

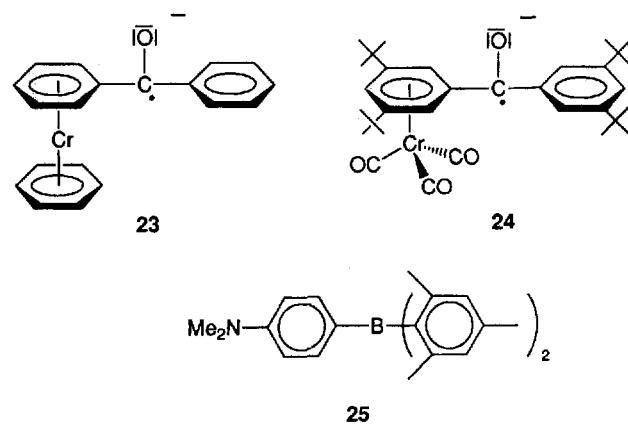
Organoborane, die an ihren Substituenten Elektronendonatorgruppen tragen, sind für intramolekulare Charge-Transfer (ICT)-Anregungen in Richtung des elektronenarmen Bor-Atoms prädestiniert. Als Beispiele seien Tris[4-(dimethylamino)phenyl]boran^[43], das Bor-Analogon des Kri-sstallvioletts und [4-(Dimethylamino)phenyl]dimesitylboran (**25**)^[14] genannt. Dies sollte auch auf die Cr(CO)₃-Addukte **17–19** zutreffen, denn die Rolle des Chrom-Atoms als Elektronendonator in MLCT-Anregungen von (n^6 -Aren)-chromtricarbonylen 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 -C₆H₆)Cr(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 Cr(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 Cr(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 $\Delta E_{cv} = E_{1/2}$ (+/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-Me₂N-C₆H₄B(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 $\overline{1}$, Z=2	Pbcn, Z=8	P $\overline{3}$, Z=2
Gitterkonstanten (pm/ $^{\circ}$)	a = 872.4(3) $\alpha = 108.12(1)$ b = 1146.3(1) $\beta = 103.99(1)$ c = 1477.7(2) $\gamma = 99.47(1)$	a = 3363.1(7) $\alpha = 90$ b = 1217.4(2) $\beta = 90$ c = 1528.5(3) $\gamma = 90$	a = 1615.1(2) $\alpha = 90$ b = 1615.1(2) $\beta = 90$ c = 820.3(2) $\gamma = 120$
Volumen (nm ³)	1.3160(5)	6.2580(21)	1.8531(6)
Summenformel	C ₃₆ 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
Diffaktometer	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[$^{\circ}$]	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
Datensammelungsprogramm	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 $\sigma(I)$)	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)	SHELXTL-PLUS	SHELXTL-PLUS
	SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)	SHELXL-93	SHELXL-93
Extinktionskoeffizient		0.00026(5)	
Gewichtsparameter 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 ²]	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/[σ²(Fo²) + (q1*P)² + q2*P] mit
P = (Fo² + 2Fc²) / 3

zumessen, da sich Trimesitylboran und sein Radikal anion strukturell nur äußerst geringfügig unterscheiden^[46] und das HOMO in (η^6 -Aren)tricarbonylmetallen 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. W(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 Cr(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 N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit N₂ gesättigt. – ¹H-NMR (TMS interner Standard): Bruker AM 400 (400.13 MHz). – ¹³C-NMR: Bruker AM 400 (100.61 MHz). – ¹¹B-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-Pyridincarbaldehyd oder elektrochemisch in einer EPR-Zelle (Ø 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 (nBu)₄NClO₄]. – IR: Bruker IFS 88. – UV-Vis: Hitachi U-4310. – CV: Messungen unter Ar-Schutz in DME, 0.1 M (nBu)₄NClO₄ an glaskohlenstoff-Arbeitselektrode gegen SCE, Gegenelektrode Pt-Stift, Meßplatz Amel bestehend aus Potentiostat 552, Funktionsgenerator 556, Mehrzweckeinheit 563, Speicheroszilloskop Nicolet 2090-1 x/y-Schröber Kipp und Zoncn BD 90. Auswertung: Programm CV 1.3 (Fa. Indusoft).

Tricarbonyl[η^6 -mesityl]dimesitylboran]chrom (**17**): Eine Lösung aus 1.92 g (5.2 mmol) Trimesitylboran^[48] und 1.26 g (5.7 mmol) Cr(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 eingeengt. 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, A₁), 1897, 1872 (CO, E). – ¹H-NMR (C₆D₆): Aren_{koord}, $\delta = 1.80$ (3H, *p*-CH₃), 2.13 (3H, *o*-CH₃), 2.18 (3H, *o*-CH₃), 3.97 (1H, breit, *m*-H), 4.15 (1H, breit, *m*-H'); Aren_{frei}, $\delta = 1.80$ (6H, breit, *o*-CH₃, *o*-CH₃), 2.03 (3H, breit, *o*-CH₃), 2.19 (6H, *p*-CH₃), 3.10 (3H, breit, *o*-CH₃'), 6.67 (2H, *m*-H), 6.76 (2H, *m*-H'). – ¹³C-NMR (C₆H₆): Aren_{koord}, $\delta = 23.1$ (*p*-CH₃), 30.1 (*o*-CH₃), 90.9 (*m*-C_{Mes}), 112.5 (*o*-C_{Mes}); Aren_{frei}, $\delta = 20.2$ (*p*-CH₃), 21.1 (*o*-CH₃), 129.3 (*m*-C_{Mes}), 139.4 (*p*-C_{Mes}), 140.8 (*o*-C_{Mes}). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 80.0$ (Halbwertsbreite 1700 Hz, Koordinationsverschiebung^[49] 1.0 ppm). – C₃₀H₃₃BCrO₃ (504.4): ber. C 71.44, H 6.59; gef. C 71.68, H 6.59.

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

mmol) Cr(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 Cr(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 Überschichten 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, A₁), 1900, 1873 (CO, E). – ¹H-NMR (C₆D₆): Aren_{koord}, $\delta = 1.76$ (6H, *p*-CH₃), 1.90 (6H, breit, *o*-CH₃), 2.66 (6H, breit, *o*-CH₃), 4.06 (4H, *m*-H); Aren_{frei}, $\delta = 1.51$ (6H, *o*-CH₃), 2.10 (3H, *p*-CH₃), 6.82 (2H, *m*-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): Aren_{koord}, $\delta = 22.0$ –26.6 (breit, *o*-CH₃; *p*-CH₃), 90.0 (*m*-C_{Mes}), 112.6 (*o*-C_{Mes}); Aren_{frei}, $\delta = 20.1$ (*o*-CH₃), 21.1 (*p*-CH₃), 129.4 (*m*-C_{Mes}), 139.1 (*p*-C_{Mes}), 140.1 (*o*-C_{Mes}). – ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 80.9$ (Halbwertsbreite 1870 Hz, Koordinationsverschiebung^[49] 1.9 ppm). – C₃₃H₃₃BCr₂O₆ (604.4): ber. C 61.89, H 5.19; gef. C 61.76, H 5.35.

μ₃-[Tri- η^6 -mesitylboran]tris(tricarbonylchrom) (**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, A₁), 1891, 1873 (CO, E). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 1.49$ (9H, *o*-CH₃), 1.70 (9H, *p*-CH₃), 2.44 (9H, *o*-CH₃), 3.81 (3H, *m*-H), 4.54 (3H, *m*-H'). – ¹³C-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 20.1$ (*p*-CH₃), 22.1 (*o*-CH₃), 28.4 (*o*-CH₃'), 90.2 (*m*-C_{Mes}), 92.8 (*m*-C_{Mes}), 110.3 (*p*-C_{Mes}), 112.9 (*i*-C_{Mes}), 113.5 (*o*-C_{Mes}), 114.0 (*o*-C'_{Mes}). – ¹¹B-NMR ([D₈]Toluol): $\delta = 80.1$ (Halbwertsbreite 2040 Hz, Koordinationsverschiebung^[49] 1.1 ppm). – C₃₆H₃₃BCr₃O₉ (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. Obsh. Khim.* **1986**, *56*, 1294.
- [16] Über die Struktur des verwandten Moleküls Triferrrocenylboran 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. Hrncir, *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. Swiegar, 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. Chastain, *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 (η^6 -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. Giocometti, 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. Razuvayev, 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-Selbsttausches Mes₃B + Mes₃B^{•-} ↔ Mes₃B^{•+} + Mes₃B, $k = 4 \cdot 10^9$ ist als Indiz auf unwe sentliche 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]