

# Arylborane als Sandwichliganden: Darstellung von $[(i\text{PrO})_2\text{B}(\eta^6\text{-Ph})]_2\text{M}$ und $[\text{Mes}_2\text{B}(\eta^6\text{-Ph})]_2\text{M}$ ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ ). Redoxeigenschaften und EPR Untersuchung $\text{M}(\text{d}^5)$ -konfigurierter Neutralkomplexe sowie Bor-zentrierter Radikalanionen

Christoph Elschenbroich\*, Peter Köhlkamp, Jürgen Koch und Andreas Behrendt

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

Received December 22, 1995

**Key Words:** Bis(arene)metal complexes / Borane, dimesitylphenyl- / Borane, diisopropylphenyl- / Cyclic voltammetry / EPR spectroscopy

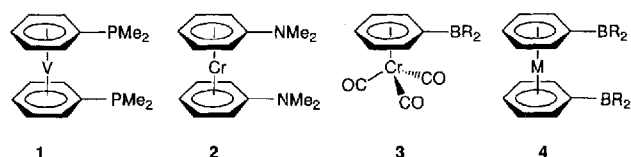
**Metal  $\pi$  Complexes of Benzene Derivatives, 50<sup>[◇]</sup>.** – Arylboranes as Sandwich Ligands: Preparation of  $[(i\text{PrO})_2\text{B}(\eta^6\text{-Ph})]_2\text{M}$  and  $[\text{Mes}_2\text{B}(\eta^6\text{-Ph})]_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}$ ). Redox Properties and EPR Study of  $\text{M}(\text{d}^5)$  Neutral Complexes and Boron-Centered Radical Anions

Bis( $\eta^6$ -arene)metal complexes bearing peripheral boryl substituents have been prepared by means of metal-atom ligand-vapor cocondensation leading to  $[(i\text{PrO})_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cr}$  (**7**) and  $[(i\text{PrO})_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{V}$  (**8**) as well as by lithiation and subsequent reaction with  $\text{Mes}_2\text{BF}$  with formation of  $[\text{Mes}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{Cr}$  (**11**) and  $[\text{Mes}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5]_2\text{V}$  (**12**). According to the NMR spectra, rotation about the  $\eta\text{-C}-\text{BR}_2$  bonds in **7** and **11** is free at 25 °C, restrictions setting in at –85 °C. The neutral radicals **8**<sup>•</sup> and **12**<sup>•</sup> have been studied by EPR spectroscopy: despite of the profound difference in the electron-accepting properties of the groups  $(i\text{PrO})_2\text{B}$ - and  $\text{Mes}_2\text{B}$ -, the hyperfine coupling constants  $a(^{51}\text{V})$  differ by 5 % only; the extent of perturbation of the electronic structure manifests itself more clearly in the  $g$  tensor, which is tetragonal for **8** but orthorhombic for **12**, the degeneracy of the LUMO's  $e_{1g}$  being raised in the latter. Cyclovoltammetry on **11** exhibits reversible oxidation as well as reduction processes. Reduc-

tion which, according to EPR, is ligand-centered, occurs in two steps which are separated by the redox splitting  $\delta E_{1/2} = 570$  mV. This value, which is a measure of electronic communication between the two  $\text{Mes}_2\text{B}$  groups, lies between those of 1,4-bis(dimesitylboryl)benzene ( $\delta E_{1/2} = 690$  mV) and 4,4'-bis(dimesitylboryl)biphenyl ( $\delta E_{1/2} = 270$  mV). The EPR spectrum of the radical anion **11**<sup>•–</sup> reveals hyperfine coupling to one boron nucleus of a magnitude very similar to that of the free ligand radical anion  $\text{Mes}_2\text{BC}_6\text{H}_5^{\bullet-}$ . Therefore, reduction of **11** is ligand-centered, and an intramolecular electron exchange between the boron centers is slow on the EPR time scale. As inferred from the observation of the hyperfine interactions  $a(^{53}\text{Cr})$  and  $a(^1\text{H})$ , oxidation of **11** is metal-centered; relative to parent bis( $\eta^6$ -benzene)chromium (**9**), the two  $\text{Mes}_2\text{B}$  groups cause an anodic shift of 290 mV for the couple **11**<sup>+/0</sup>. The radical cations **11**<sup>•+</sup> are prone to protodeborylation, in this aspect resembling the respective silyl derivatives.

Bis( $\eta^6$ -aren)metall-Komplexe, die periphere Substituenten mit freien Elektronenpaaren tragen, eignen sich als metallorganische Liganden [Beispiel:  $(\text{Me}_2\text{P}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{V}$  (**1**)<sup>[2]</sup>] und sind auch in Hinblick auf das Vorliegen gekoppelter Protonierungs-/Elektronentransfer-Gleichgewichte von Bedeutung [Beispiel:  $(\text{H}_2\text{N}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$  (**2**)<sup>[3]</sup>]. Gegenstücke, in denen am peripheren Substituenten eine Elektronenlücke vorliegt, sind in den im Unterschied zu Halbsandwichkomplexen des Typs **3**<sup>[1,4]</sup> bislang unbekannten Sandwichkomplexen **4** von Arylboranen gegeben. An diesen interessieren der Einfluß der Konjugation des  $\pi$ -Elektronensextetts mit dem unbesetzten  $\text{B}(2p_z)$  Orbital auf die Komplexstabilität, die Bedingungen, unter denen möglicherweise eine Elektronenübertragung vom Zentralmetall auf das elektronenarme Bor-Atom stattfindet und, im Falle eines Radikalanions **4**<sup>•–</sup>, der Grad der Delokalisation des ungepaarten Elektrons über eine oder beide Organoborylgruppen.

pen. Derartige Untersuchungen setzen kinetische Stabilität des Ligand-Radikalanions voraus, die für Dialkylphenylborane und den Grundkörper Triphenylboran (**5**) nicht gegeben ist<sup>[4]</sup>. Hierzu bedarf es der Abschirmung der Oktettlücke am Bor, die elektronisch durch Heteroatome mit freien Elektronenpaaren oder sterisch durch *ortho*-Substitution am Arylrest bewirkt wird. Beide Wege haben wir besprochen, worüber nachfolgend berichtet wird.



5  $\text{Ph}_3\text{B}$

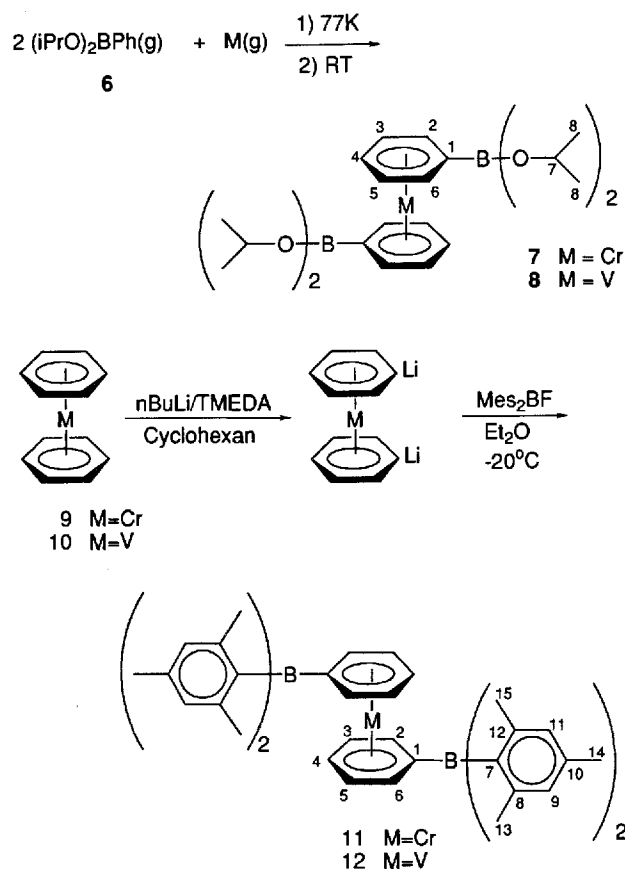
[◇] Part 49: Ref.<sup>[1]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

Zur **Synthese** von  $\eta^6$ -Komplexen der Arylborane bieten sich Umsetzungen wasserfreier Metallhalogenide mit Arylboran-Radikalanionen, die Metallatom-Ligand Cokondensation, die Metallierung und Folgereaktion an Bis(aren)-metall-Komplexen sowie die Carbonylsubstitution an. Erstere Variante ließ statt einer Komplexbildung lediglich Elektronenübertragung unter Abscheidung von Metallschlammern erkennen, letztere führt nur zu Halbsandwichkomplexen<sup>[1,5]</sup>. Die Cokondensation von Triphenylboran (5) mit Chromdampf liefert nach Aufnehmen des Kondensats in Toluol oder THF bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Luftausschluß rote Lösungen, die sich rasch unter Farbwechsel nach gelb umwandeln und gemäß EPR-Spektroskopie Bis(aren)-chrom-Radikalkationen enthalten. Da ein Kontrollexperiment erwies, daß Bis(benzol)chrom mit Triphenylboran nicht unter Elektronentransfer reagiert, müssen für das Auftreten von Cr(I)-Komplexen im Produktgemisch der Cokondensation kompliziertere Vorgänge ablaufen als die einfache Oxidation des Zielmoleküls  $[\text{Ph}_2\text{B}(\eta^6\text{-Ph})_2]\text{Cr}$  durch überschüssigen Liganden 5. Eine Identifizierung des roten, labilen Primärproduktes gelang jedenfalls nicht. Wird hingegen in der Cokondensation Bis(isopropoxy)phenylboran (6) eingesetzt, in dem die Oktettlücke durch  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen B und O partiell geschlossen ist, so kann der  $(i\text{PrO})_2\text{B}$ -substituierte Komplex 7 in Form bernsteingelber, nadelförmiger Kristalle isoliert werden, die sich in Toluol, Cyclohexan und Petrolether gut lösen. Auf analogem Wege, allerdings unter Elektronenstrahl-Metallverdampfung, ist der Komplex  $[(i\text{PrO})_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5]\text{V}$  (8) in Form karminroter Nadeln zugänglich. Eine Übertragung des Cokondensationsverfahrens auf die Synthese von Komplexen des Trimesitylborans, in welchem die Elektronenlücke am Bor sterisch abgeschirmt ist, führte zwar zu intensiv blauen Lösungen, die zweifellos die Verbindung  $(\text{Mes}_2\text{B}-\eta^6\text{-Mes})_2\text{Cr}$  enthielten – Oxidation liefert das EPR-spektroskopisch identifizierbare Radikalkation – eine Abtrennung des Neutralkomplexes von in großem Überschuß vorliegendem freien Liganden gelang jedoch nicht. Daher wurde als alternativer Zugang die Umsetzung der Bis(lithio- $\eta^6$ -benzol)metall-Komplexe des Chroms und Vanadiums mit Dimesitylfluorboran<sup>[6]</sup> gewählt. Bis(dimesitylboryl)- $\eta^6$ -benzol]chrom (11) und sein Vanadium-Analogon 12 werden hierbei als violette mikrokristalline Stoffe isoliert, die nur unter Zersetzung bei  $120$  bzw.  $150^\circ\text{C}$  sublimierbar sind und die gute Löslichkeit in aromatischen Solventien aufweisen.

Gut aufgelöste **NMR-Spektren** der Komplexe 7 und 11 lassen sich bereits ohne besondere Maßnahmen, die der Zerstörung austauschverbreiterter Radikalkationen dienen, erhalten. Die Abwesenheit von Radikalkationen  $7^{+\bullet}$  und  $11^{+\bullet}$  dürfte auf die relativ geringe Oxidationsempfindlichkeit von 7 und 11, bedingt durch den elektronenziehenden Charakter der Organoborylsubstituenten, zurückzuführen sein.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen 7 und 11 sind in Tab. 1 denen der freien Liganden gegenübergestellt. In der Resonanzlage der *ortho*-Protonen H(2,6) und



der zugehörigen C-Atome C(2,6) bei tiefstem Feld spiegelt sich der  $\pi$ -Akzeptorcharakter der  $\text{R}_2\text{B}$ -Gruppe wider<sup>[4]</sup>, er ähnelt dem einer Acetylgruppe als  $\pi$ -Perimeter-Substituent<sup>[7]</sup>. Die Abschirmungsreihenfolge  $o < m \sim p$  bleibt auch nach  $\eta^6$ -Koordination erhalten. Überraschenderweise bewirkt die Komplexbildung zu 7 und 11 geringe positive  $^{11}\text{B}$ -Koordinationsverschiebungen, obgleich die negative Polarisierung eines  $\eta^6$ -Arens und der  $\pi$ -Akzeptorcharakter des ungesättigten Bor-Atoms das Gegenteil erwarten ließ. Offenbar überlagern sich hier Nachbargruppen-Anisotropieeffekte des Zentralmetallatoms und koordinationsbedingte Änderungen der Ladungsverteilung. Die Tatsache, daß das  $\pi$ -Elektronensystem des Arens in den  $\eta^6$ -Komplexen – in Konkurrenz zur Wechselwirkung mit dem  $p_z$ -Orbital des Bor-Atoms – in der Bindung zum Chrom-Atom fixiert ist, mag ebenfalls eine Rolle spielen. Bemerkenswert ist auch der Befund, daß die *ortho*-Methyl- und die *meta*-Arylprotonen der nichtkoordinierten Mesitylreste in 11 bei Raumtemperatur paarweise äquivalent erscheinen, was auf ungehinderte Rotation um die  $\eta\text{-C}-\text{B}(\text{Mes})_2$  Achse hinweist. Beginnende Aufspaltung ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erst bei  $-85^\circ\text{C}$  zu erkennen, der Grenzfall langsamen Austausches konnte in den verfügbaren Lösungsmitteln ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) jedoch nicht erreicht werden.

Von den Vanadium-analogen Komplexen 8 und 12 lassen sich **EPR-Spektren** erhalten, die in Abb. 1 gezeigt sind; die zugehörigen Parameter finden sich in Tab. 2.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Bis(aren)chrom-Komplexe **7** und **11** sowie der freien Liganden **6** und **13**; Verschiebungen gegen internes TMS bzw. gegen externes  $\text{BF}_3(\text{OEt}_2)$  bei 320 K<sup>[a]</sup>

	7	6	$\Delta\delta$	11	13	$\Delta\delta$
[b]						
$\delta\text{H}(2,6)$	4.92 d	7.76	-2.84	4.83 d 2H	7.64 dd 2H	-2.81
$\delta\text{H}(3,5)$	4.61 m	7.29	-2.68	4.86 dd 2H	7.21-7.10 m 3H	
$\delta\text{H}(4)$	4.66 m	7.29	-2.63	4.47 t 1H		
$\delta\text{H}(7)$	4.87 sept.	4.67	0.20			
$\delta\text{H}(8)$	1.35 d	1.20	0.15			
$\delta\text{H}(9,11)$				6.84 s 4H	6.79 s 4H	0.05
$\delta\text{H}(13,15)$				2.44 s 12H	2.11 s 12H	0.33
$\delta\text{H}(14)$				2.22 s 6H	2.19 s 6H	0.03
[c]						
$\delta\text{C}(2,6)$	81.31	133.60	-52.29	90.50	136.63	-44.13
$\delta\text{C}(3,5)$	77.75	131.13	-53.38	79.91	128.81	-48.90
$\delta\text{C}(4)$	76.16	129.50	-53.34	76.72	132.18	-55.46
$\delta\text{C}(7)$	65.71	65.22	0.49	142.59		
$\delta\text{C}(8,12)$	25.18	24.87	0.31	139.43	141.00	-1.57
$\delta\text{C}(9,11)$				128.79	128.81	-0.02
$\delta\text{C}(10)$				137.37	138.85	-1.48
$\delta\text{C}(13,15)$				24.83	23.66	1.17
$\delta\text{C}(14)$				21.05	21.24	-0.19
$\delta\text{B}$	29.88	28.04	1.84	85.9	75.3	10.6

[a] Kopplungskonstanten und Spektrensimulationen, vgl. Lit.<sup>[4]</sup> –

[b]  $\text{C}_6\text{D}_6$  [c]  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ .

An den Spektren in flüssiger Lösung fällt zunächst die  $m_1(^{51}\text{V})$ -abhängige Variation der Linienbreiten<sup>[8]</sup> auf, die gemäß größerem effektivem Molekülradius und damit verbundener langsamerer Reorientierung (längere Korrelationszeit  $\tau_c$ ) für **12** stärker ausgeprägt ist als für **8**. Der Substituenteneinfluss auf die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante  $a(^{51}\text{V})$  ist für die Gruppe  $(i\text{PrO})_2\text{B}$ - verschwindend gering, für den Rest  $\text{Mes}_2\text{B}$ - jedoch merklich. Die Elektronenkonfiguration für Bis(aren)vanadium( $d^5$ )-Komplexe ist durch die MO-Folge  $(e_{2g}^4)(a_{1g}^1)(e_{1g}^0)$  zu beschreiben, wobei das Orbital  $a_{1g}$  dominanten  $\text{V}(3d_z^2)$ -Charakter besitzt<sup>[9]</sup>. Die höhere Spinpopulation auf dem  $^{51}\text{V}$ -Atom im Komplex

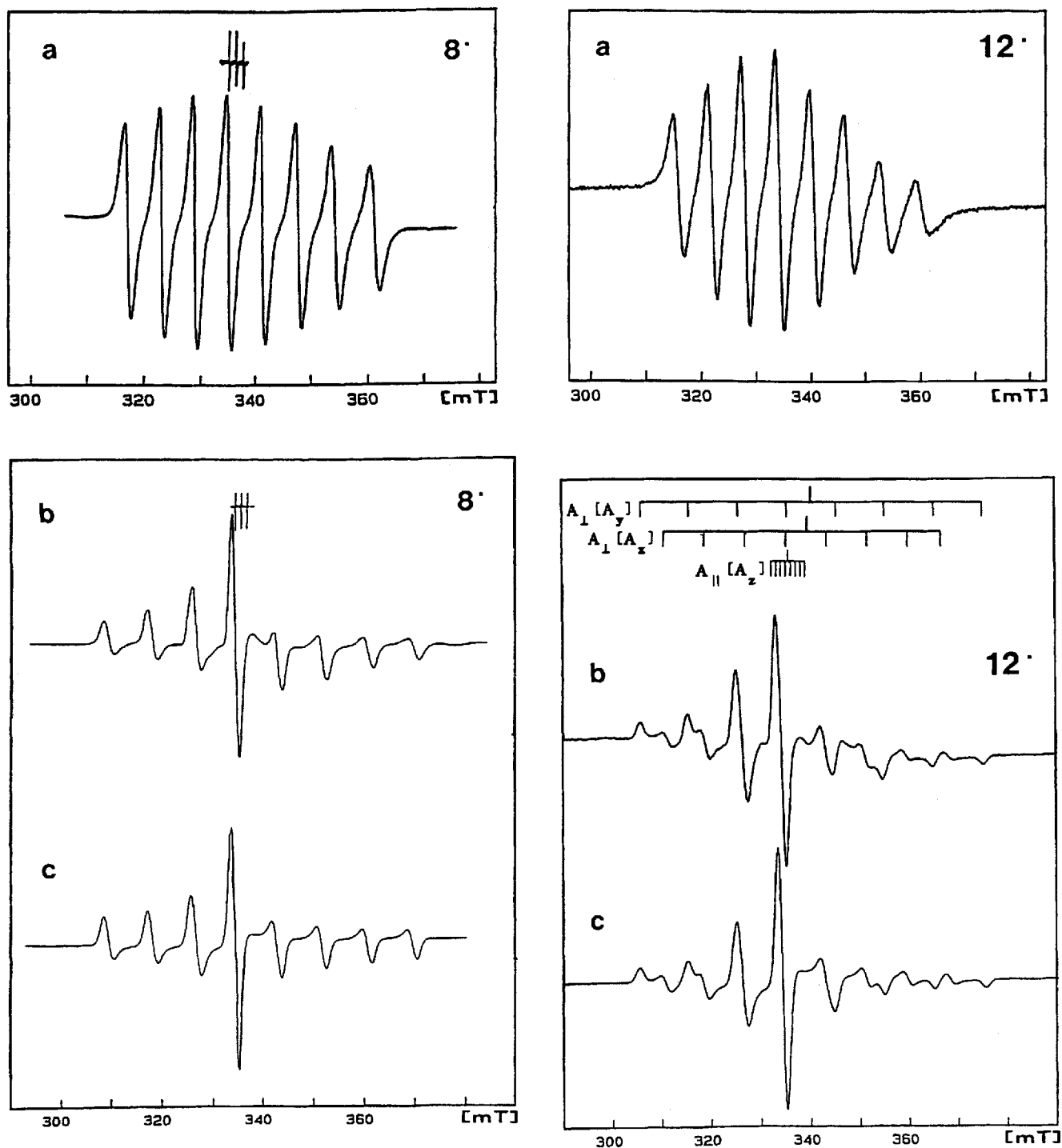
**12** läßt sich dann dadurch deuten, daß der  $\text{M} \xrightarrow{\delta} \text{L}$ -Bindungsanteil durch die stärkere Akzeptornatur der  $\text{Mes}_2\text{B}$ -<sup>[4]</sup> verglichen mit der  $(i\text{PrO})_2\text{B}$ -Gruppe in **12** zu einer stärkeren Polarisierung  $\text{M}(\delta^+) - \text{L}(\delta^-)$  führt. Diese bewirkt eine Kontraktion des einfach besetzten  $\text{V}(3d_z^2)$ -Orbitals mit begleitender Verringerung der  $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -Spindelokalisation. Die Abstufung der  $\pi$ -Akzeptornatur gemäß  $\text{Mes}_2\text{B} > (i\text{PrO})_2\text{B}$  ist durch die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff bedingt, welche die Oktettlücke am Bor durch  $\pi$ -Bindungsanteile schließen. Während sich die Differenzierung zwischen  $(i\text{PrO})_2\text{B}$  und  $\text{Mes}_2\text{B}$  in den EPR-Spektren von **8** und **12** nur graduell in Form eines 5%-Unterschiedes der isotropen Kopplung  $a(^{51}\text{V})$  zu erkennen gibt, ist ihr Einfluß auf die anisotropen EPR-Spektren in starrer Lösung fundamental, indem **8** einen tetragonalen und **12** einen orthorhombischen  $g$ -Tensor aufweist. Die Beobachtung dreier Komponenten des  $g$ -Tensors in paramagnetischen Sandwichkomplexen ist Ausdruck der Störung der axialen Symmetrie. Bislang wurden orthorhombische  $g$ -Tensoren für „offene“ Ferricinium-Ionen<sup>[10]</sup>, gewinkelte Sila-[1]vandaocyclophane<sup>[11]</sup> und Bis(heteroaren)vanadium-Verbindungen  $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{E})_2\text{V}$  ( $\text{E} =$

$\text{P}^{[12a]}$ ,  $\text{As}^{[12b]}$ ), gefunden, periphere Substitution alleine war aber nicht ausreichend.

Die Aufspaltung des  $g$ -Tensors von **12** in drei Komponenten zeugt von der Stärke der Störung durch den Substituenten  $\text{Mes}_2\text{B}$ , relativ zu der Gruppe  $(i\text{PrO})_2\text{B}$ , die an **8** die axiale Symmetrie nicht merklich einschränkt. Zur Diskussion des Substituenteneinflusses auf den  $g$ -Tensor betrachte man Abb. 2, in der für **12** eine antiperiplanare Konformation angenommen ist, die angesichts der voluminösen Gruppen  $\text{Mes}_2\text{B}$  höchst wahrscheinlich ist. Die beiden nicht koordinierten Mesitylringe einer  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Gruppe dürften sich wegen der Abstoßung *ortho*-ständiger Methylgruppen senkrecht zur Ebene des  $\eta^6$ -Arens und des Bor-Atoms einstellen. Somit wird das unbesetzte  $\text{B}(2p_z)$ -Orbital seine Akzeptorfunktion fast ausschließlich gegenüber dem  $\eta^6$ -Aren entfalten. Die im ungestörten axial-symmetrischen Grundkörper **10** entarteten Sätze  $e_{2g}$  und  $e_{1g}$  werden nun im Komplex **12** durch den  $\pi$ -Akzeptorcharakter der  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Substituenten in Einzelkomponenten aufgespalten. Somit resultieren in  $x$ - und  $y$ -Richtung unterschiedliche Bahndrehimpulsbeiträge, die sich gemäß der angegebenen Ausdrücke<sup>[13]</sup> für eine Störung 1. Ordnung auf die  $g$ -Faktoren auswirken. Während eine quantitative Diskussion Kenntnis der effektiven Spin-Bahn-Kopplungskonstanten  $\lambda$  und damit des Metall-Ligand-Mischungsverhältnisses voraussetzt, läßt sich auf der Grundlage des qualitativen Modells der Spektrenhabitus verstehen und eine Zuordnung der experimentellen  $g$ -Faktoren gemäß  $g_x = 1.9752$ ,  $g_y = 1.9802$  und  $g_z = 2.002$  vornehmen. In Einklang mit dem Modell ist  $g_y$  (**12**) mit dem Wert  $g_y$  (**10**) für den ungestörten Grundkörper nahezu identisch, während der Wert  $g_x$  (**12**), bedingt durch die energetische Absenkung des  $\text{MO}_{yz}$ , deutlich verringert ist. Im Falle des Substituenten  $(i\text{PrO})_2\text{B}$  ist die Differenz  $|\Delta E_{xz} - \Delta E_{yz}|$  offenbar zu klein um dem EPR-Spektrum von **8** orthorhombischen Charakter zu verleihen.

Die Überführung des diamagnetischen Chromkomplexes **11** in EPR-aktive Spezies erfordert **Redoxprozesse**, die zunächst aus dem Blickwinkel der Elektrochemie betrachtet seien. Cyclovoltammetrische Kurven für **11** finden sich in Abb. 3, die zugehörigen Daten sind in Tab. 3 aufgeführt.

Das Cyclovoltammogramm zeigt eine Vielzahl von Wellen, die wir teils ( $\text{K}_1\text{--K}_5$ ) auf ET-Prozesse an intaktem Komplex, teils ( $\text{F}_1\text{--F}_3$ ) auf solche an Folgeprodukten zurückführen. Hierfür spricht, daß die relativen Intensitäten der Wellen  $\text{F}_1\text{--F}_3$ , relativ zu  $\text{K}_1\text{--K}_5$ , zeitlich zunehmen. Der Komplex **11** erleidet im CV-Medium bereits ohne angelegtes Potential langsame Zersetzung. Die Reduktionswelle für den freien Liganden,  $E_{1/2}(\text{13}^{0/-}) = -2.07 \text{ V}$ , tritt im CV des Komplexes **11** allerdings nicht auf. Somit entstammen die Wellen  $\text{F}_1\text{--F}_3$  nicht einer Metall-Ligand-Spaltung, sondern Produkten, die aus nucleophilem Angriff am Bor-Atom resultieren. Im kathodischen Bereich finden sich zwei reversible Wellen,  $\text{K}_2$  und  $\text{K}_1$ , die wir Bor-zentrierten Reduktionen in der Ligandensphäre zuordnen. Gemäß der Polarität  $\text{Cr}^{\delta+}\text{Aren}^{\delta-}$  der Bindung in Bis(aren)chrom-Komplexen<sup>[14]</sup> erscheint die Reduktion des Liganden  $\text{Mes}_2\text{B-}\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5$  im Komplex **11**, relativ zum freien Zustand, kathodisch verschoben. Die Redoxaufspaltung  $\delta E_{1/2} =$

Abb. 1. EPR-Spektren von **8**<sup>•</sup> und **12**<sup>•</sup> in Toluol. a: flüssige Lösung, 300 K; b: starre Lösung, 105 K; c: Simulation<sup>[22]</sup>

$|E_{1/2}(\mathbf{11}^{0/-}) - E_{1/2}(\mathbf{11}^{-/2-})|$  von 570 mV der Erst- und Zweitreduktion – ein Maß für die elektronische Kopplung der beiden Redoxzentren – liegt zwischen entsprechenden Werten für 1,4-Bis(dimesitylboryl)benzol (**14**) ( $\delta E_{1/2} = 690$  mV) und 4,4'-Bis(dimesitylboryl)biphenyl (**15**) ( $\delta E_{1/2} = 250$  mV)<sup>[4]</sup>. Die gleiche Abstufung ergibt sich, wenn man die Erst- und Zweitprotonierung von Diaminen in Abhängigkeit von der Trenngruppe zwischen den beiden basischen

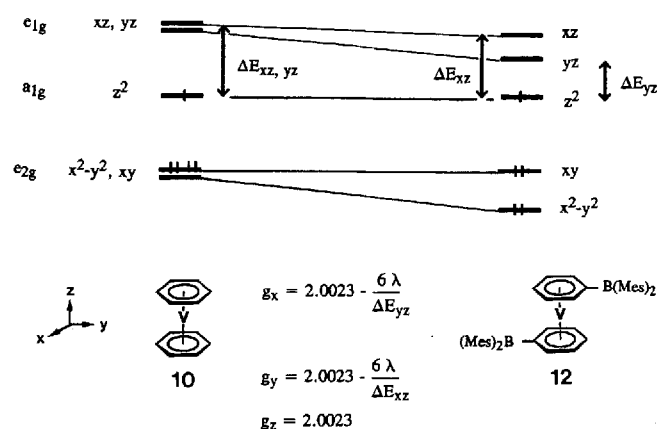
Zentren betrachtet. Wie in Abb. 4 gezeigt, korrelieren die Werte  $\delta pK_s^0 = |pK_{s1}^0 - pK_{s2}^0|$ <sup>[15]</sup> linear mit den Redoxaufspaltungen  $\delta E_{1/2}$ . Somit erscheint die Verallgemeinerung zulässig, daß die Bis(benzol)chrom-Einheit als Trenngruppe in ihrer Fähigkeit zur Übermittlung elektronischer Effekte zwischen dem Benzol und dem Biphenyl steht.

Die relativ große Redoxaufspaltung  $\delta E_{1/2}$  für die Erst- und Zweitreduktion von **11** legt nahe, die elektrochemische

Tab. 2. EPR-Daten der Bis(aren)vanadium-Komplexe **10**, **8** und **12** in flüssiger und starrer Lösung (Kopplungskonstanten in Tesla)

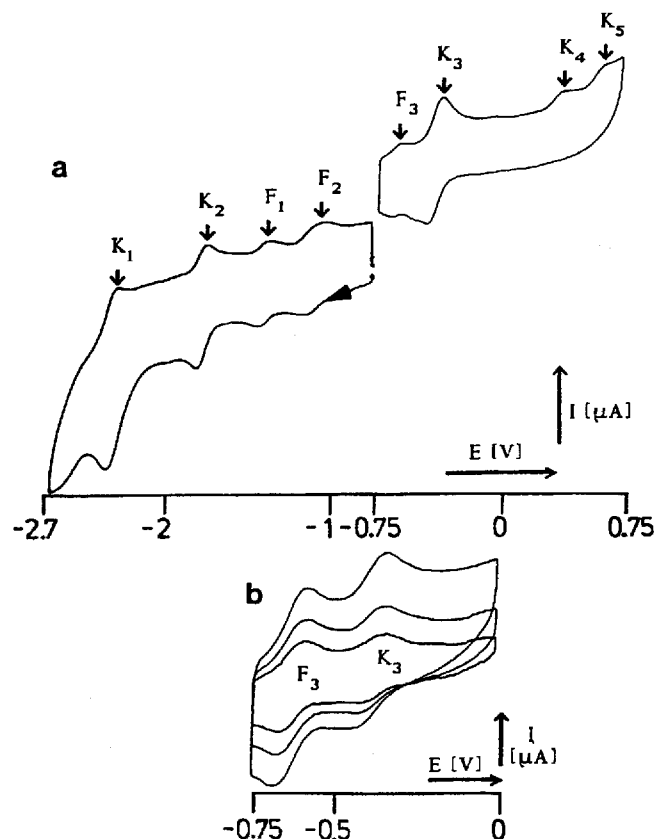
		10	8	12
$\langle g \rangle$		1.9869	1.9861	1.9859
$g_{\perp}$	$(g_x)_{[d]}$	1.9795	1.9794	1.9752
	$(g_y)_{[d]}$			1.9802
	$(g_z)_{[a]}$	2.002	2.000	2.002
$g_{\parallel}$				
$a(^1\text{H})$		0.4	n.a. [e]	n.a. [e]
$a(^{51}\text{V})$		-6.29	-6.25	-6.59
$A_{\perp} (^{51}\text{V})$	$(A_x)_{[d]}$	9.05	9.09	-8.08
	$(A_y)_{[d]}$			-9.84
$A_{\parallel} (^{51}\text{V})$	$(A_z)_{[b]}$	-0.71	-0.57	-0.95
$R_{[f]}$		1.066	1.25	1.57

[a] Berechnet nach  $g_{\parallel} = 3 \langle g \rangle - (g_x + g_y)$ . – [b] Berechnet nach  $A_{\parallel} = 3a - (A_x + A_y)$ . – [c] Auswertung erfolgte über Spektrensimulation<sup>[22]</sup>. – [d] Zuordnung von  $g_x$  und  $g_y$  bzw.  $A_x$  und  $A_y$  zu einem molekularen Koordinatensystem vgl. Text. – [e] Nicht aufgelöst. – [f] Linienbreitenverhältnis:  $R = [A(m_1 = -7/2)]^{1/2} / [A(m_1 = +7/2)]^{1/2}$  ( $A$  = Signalamplitude).

Abb. 2. Aufhebung von Orbital-Entartungen im MO-Schema für Bis( $\eta^6$ -benzol)vanadium (**10**), bewirkt durch periphere Mes<sub>2</sub>B-Substitution, und ihre Auswirkung auf die  $g$ -Werte des EPR-Spektrums von **12**

Erzeugung des Monoradikalanions im EPR-Resonator zu versuchen. In Abb. 5 sind die EPR-Spektren des Ligand-Radikalanions Mes<sub>2</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>••</sup> (**13**<sup>••</sup>) und des Komplexanions **11**<sup>••</sup> wiedergegeben, die Parameter finden sich in der Legende.

Dem Spektrum von **13**<sup>••</sup> ist, wie auch im Falle des Radikalanions 1-*t*Bu<sub>2</sub>B-3,5-(*t*Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub><sup>••</sup><sup>[16]</sup>, neben der Kopplung  $a(^1\text{H})$  auch der Parameter  $a(^1\text{H}-4)$ , des *para*-ständigen Protons am Phenylring zu entnehmen. Diese ist für das Komplex-Radikalanion **11**<sup>••</sup> nicht mehr aufgelöst. Eine verglichen mit freiem Aren geringere Spinpopulation auf den Protonen des  $\eta^6$ -koordinierten Arens hatten wir auch im Falle des Bis(benzophenon)chroms und seiner Derivate beobachtet<sup>[17]</sup>, sie ist auf die erwähnte Polarität Cr<sup>δ+</sup>-Aren<sup>δ-</sup> zurückzuführen, die bewirkt, daß Spindichte aus der unmittelbaren Koordinationssphäre in die Peripherie verdrängt wird. Das Auftreten eines Quartetts im Spektrum von **11**<sup>••</sup>, verursacht durch die Kopplung  $a(^1\text{H}) = 0.78$  mT, zeigt an, daß das ungepaarte Elektron auf einem der Liganden lokalisiert ist. Dennoch erfolgt die Reduktion des Komplexes **11** leichter als die des freien Liganden **13** (anodi-

Abb. 3. Cyclovoltammetrische Kurven für **11**, gemessen in DME/0.1 M (*n*Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> an Glaskohlenstoff gegen SCE, 25 °C. a: Übersicht,  $v = 100$  mV s<sup>-1</sup>; b: begrenzter Potentialbereich, nach 2 h bei 25 °C,  $v = 50, 100, 200$  mV s<sup>-1</sup>Tab. 3. Cyclovoltammetrische Daten für Bis[(dimesitylboryl)- $\eta^6$ -benzol]chrom (**11**) (gemessen in Dimethoxyethan/0.1 M *n*Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> an einer Glaskohlenstoffelektrode vs. SCE, 100 mV s<sup>-1</sup>, 25 °C). K = Komplex **11**, F = Folgeprodukt,  $E_{pa}$  = anodisches Peakpotential, irrrev. Prozeß

Stufe		$E_{1/2}$ [V]	$\Delta E_p$ [mV]	$r = I_a/I_c$
K <sub>1</sub>	(-/-)	-2.36	61	0.87
K <sub>3</sub>	(0/+)	-0.40	70	0.6
K <sub>2</sub>	(0/-)	-1.79	68	0.85
F <sub>1</sub>		-1.41	80	0.7
F <sub>2</sub>		-1.12	79	0.85
F <sub>3</sub>		-0.65	80	0.89
<hr/>				
K <sub>4</sub>		$E_{pa}$ 0.39V		
K <sub>5</sub>		0.64V		

sche Verschiebung 280 mV). Daß die Stabilisierung eines Bis(aren)chrom-Radikalanions nicht unbedingt mit EPR-spektroskopisch nachweisbarer Spindelokalisation einhergehen muß, hatte bereits das Beispiel der 4-Pyridincarbonylderivate **16** und **17** des Bis(benzol)chroms erwiesen: Das Reduktionspotential für die Radikalanion-Bildung erfährt durch Einführung eines zweiten 4-Pyridincarbonyl-Substituenten, also beim Übergang von **16** zu **17**, zwar eine anodische Verschiebung von 160 mV, die EPR-Hyperfeinstruktur zeigt jedoch keinen Wechsel von  $a(^1\text{H})$  nach

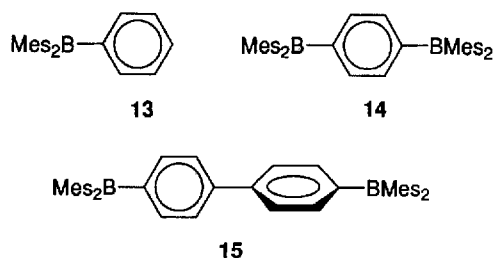
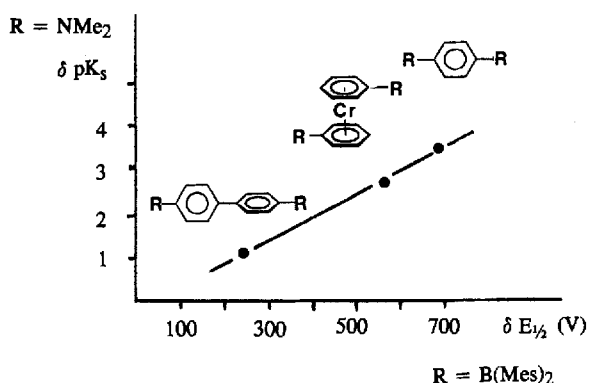


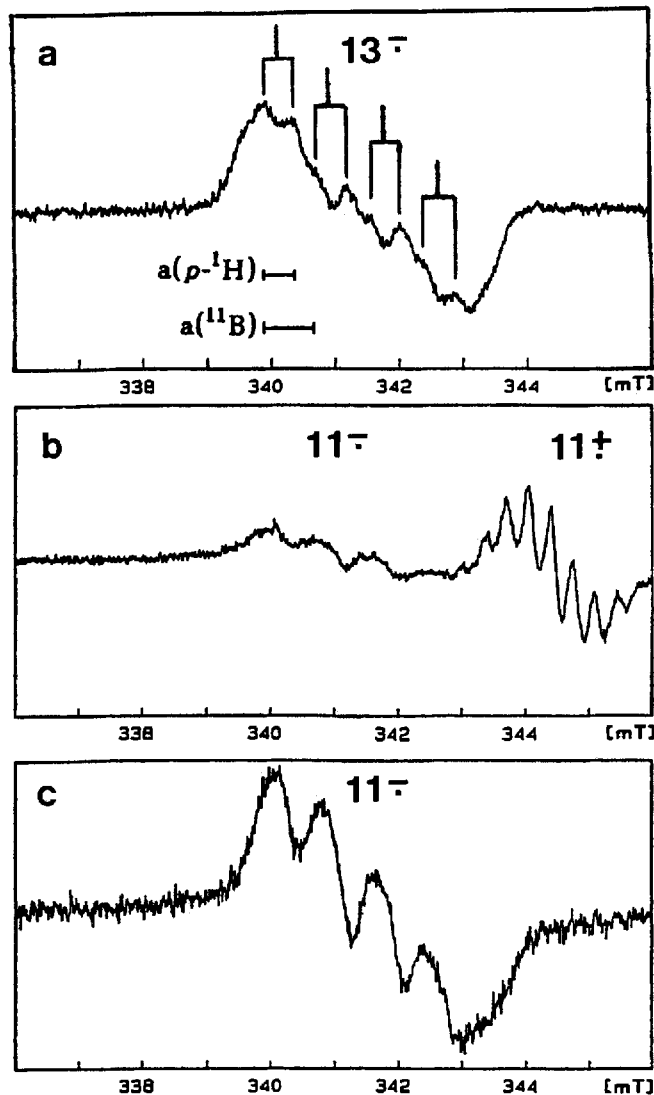
Abb. 4. Differenz der  $\text{p}K_s$ -Werte der ersten und zweiten Protonierungsstufe von Diaminen  $\text{Me}_2\text{N}-\text{TG}-\text{NMe}_2$ , aufgetragen gegen die Differenz der Redoxpotentiale für die Erst- und Zweitreduktion von Diborylverbindungen  $\text{Mes}_2\text{B}-\text{TG}-\text{BMes}_2$  für die Trenngruppen (TG) 4,4'-Biphenylen, Bis( $\eta^6$ -phenyl)chrom und 1,4-Phenylene



$a(2^{14}\text{N})$  an. Somit kann der Einbau einer zweiten Akzeptorgruppe die Reduktion des Komplexes begünstigen, ohne die Barriere für den intramolekularen Elektronentransfer soweit zu senken, daß sich auf der EPR-Zeitskala ein Übergang von „lokalisiert“ nach „delokalisiert“ erkennen ließe.

Das Radikalkation  $11^{+\bullet}$  ist auf elektrochemischem Wege (Welle K3 in Abb. 3) oder durch chemische Oxidation mittels 4-Pyridincarbaldehyd (Abb. 6) zugänglich; das EPR-Spektrum belegt eindeutig den metallzentrierten Charakter des Redoxprozesses  $11^{+/0}$ , indem eine für Bis(aren)-chrom( $d^5$ )-Kationen typische Kopplung  $a(^{53}\text{Cr})$  registriert wird. Der Akzeptorcharakter der  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Substituenten bewirkt für das Paar  $11^{+/0}$ , relativ zum Grundkörper  $9^{+/0}$ , eine anodische Verschiebung von 290 mV. Angesichts der Tatsache, daß der Dimesitylborylrest als auxochrome Gruppe an Farbstoffmolekülen der Nitrogruppe gleicht<sup>[18]</sup>, ist dies ein erstaunlich geringer Betrag. Die hervorstechende Eigenschaft des Kations  $11^{+\bullet}$  ist die hohe Bereitschaft zur Protodesilylierung. Ihr zeitlicher Verlauf ist für den Fall der chemischen Erzeugung von  $11^{+\bullet}$  mittels 4-Pyridincarbaldehyd in THF in Abb. 6 wiedergegeben: bereits nach wenigen Minuten liegen die Komplexkationen  $(\text{Mes}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^{+\bullet}$  ( $11^{+\bullet}$ ) und  $(\text{Mes}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}^{+\bullet}$  ( $18^{+\bullet}$ ) nebeneinander vor, nach 6 Tagen bei 25°C ist nur noch  $18^{+\bullet}$  nachweisbar. Führt man die Oxidation hingegen in DMF/ $\text{CHCl}_3$  durch, so beobachtet man EPR-spektroskopisch die sofortige Abspaltung beider  $\text{Mes}_2\text{B}$ -Substituenten. Diese C–B-Bindungsspaltung entspricht nach Art ei-

Abb. 5. EPR-Spektren des elektrochemisch erzeugten freien Ligand-Radikalanions  $13^{-\bullet}$  (a), der Komplex-Radikalanionen  $11^{+\bullet}$  und  $11^{-\bullet}$  nach kurzer positiver Polarisierung der Arbeitselektrode und Potentialumkehr (b) sowie nach erschöpfender Reduktion von 11 (c). Medium: DME/0.1 M  $(n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ ,  $-35^\circ\text{C}$ . –  $11^{+\bullet}$ :  $\langle g \rangle = 1.9862$ ,  $a(^1\text{H}) = 0.33$  mT,  $a(^{53}\text{Cr}) = 1.78$  mT (vgl.  $9^{+\bullet}$ : 1.9865, 0.348 mT, 1.81 mT);  $11^{-\bullet}$ :  $\langle g \rangle = 2.0058$ ,  $a(^{11}\text{B}) = 0.78$  mT [vgl.  $13^{-\bullet}$ :  $\langle g \rangle = 2.0049$ ,  $a(^{11}\text{B}) = 0.82$  mT,  $a(^1\text{H}) = 0.46$  mT]



ner Schrägbeziehung der Protodesilylierung, die an  $\eta^6$ -Arenen, insbesondere auf der Komplexkationsstufe, ebenfalls sehr leicht abläuft<sup>[19]</sup>. Sie steht im Gegensatz zum Verhalten des freien Liganden 13, der in basischen Medium stabile at-Komplexe  $(\text{Ph})(\text{Mes})_2\text{BOR}^-$  bildet<sup>[20]</sup>.

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

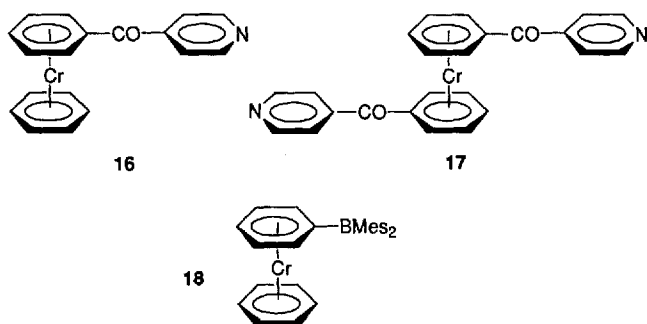
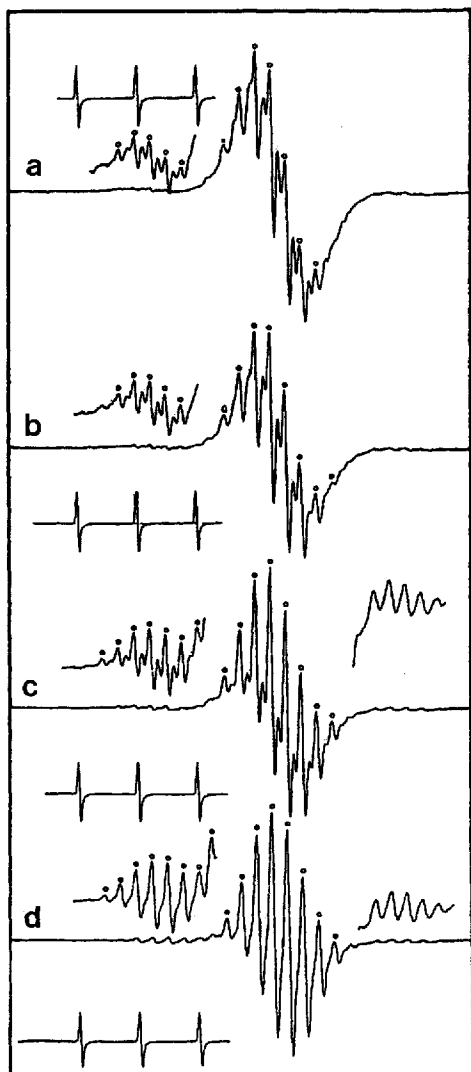


Abb. 6. Deborylierung des Radikalkations  $11^{+\bullet}$ , erzeugt durch Oxidation von **11** mit 4-Pyridincarbaldehyd in THF; EPR Spektren nach 20 min (a), 2 h (b), 1 d (c) und 6 d (d) bei 25°C. Die mit ° gekennzeichneten Signale zeigen das Deborylierungsprodukt **18**<sup>++</sup> an



## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe vorstehende Arbeit<sup>[1]</sup>.

**Bis** $\{\eta^6\text{-[bis(isopropoxy)boryl]benzol}\}$ chrom (**7**): In einem 2-l-Reaktor werden 1.53 g (29.4 mmol) Chromdampf, erzeugt mittels kegelförmiger widerstandsbeheizter Wolframspirale, mit 9.67 g (46.9 mmol) Phenylboronsäure-diisopropylester (**6**) während 2 h bei

−196°C kokondensiert. Nach Fluten mit  $N_2$  und Aufwärmen auf Raumtemp. wird der dunkelbraune Belag in 200 ml Toluol aufgenommen und die Lösung über Celite filtriert. Der nach Abdestillieren i. Vak. des Lösungsmittels und überschüssigen Liganden erhaltene braune Feststoff wird aus Petrolether (40–60°C) bei −30°C umkristallisiert. Man erhält **7** als nadelförmige, bernsteinfarbene Kristalle. Ausb. 570 mg (1.22 mmol, 4%). —  $C_{24}H_{38}B_2CrO_4$  (464.2): ber. C 62.10, H 8.25; gef. C 58.43, H 7.68<sup>[21]</sup>.

**Bis** $\{\eta^6\text{-[bis(isopropoxy)boryl]benzol}\}$ vanadium (**8**): Die Innenwand eines Reaktors zur Elektronenstrahlverdampfung wird zunächst bei −196°C durch Einkondensieren von 50 ml Methyltetrahydrofuran mit einer festen Schicht dieses Lösungsmittels versehen. Anschließend werden 0.83 g (16.3 mmol) Vanadiumdampf, erzeugt bei einer Leistung von 800 W, binnen 2 h mit 15.3 g (74.2 mmol) Phenylboronsäure-diisopropylester (**6**) bei −196°C kokondensiert. Nach Fluten mit  $N_2$  und Aufwärmen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und der Rückstand dreimal mit je 15 ml Toluol nachgewaschen. Das Filtrat, welches noch feinstverteilten Vanadiumschlamm enthält, wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Auch durch Umkristallisation aus Petrolether (40–60°C) erfolgt keine vollständige Abtrennung elementaren Vanadiums. Diese gelingt durch Sublimation bei  $4 \cdot 10^{-3}$  mbar/70°C. **8** fällt in Form karminroter, nadelförmiger Kristalle an. Ausb. 184 mg (0.39 mmol, 2.5%). —  $C_{24}H_{38}B_2O_4V$  (463.1): ber. C 62.24, H 8.27; gef. C 62.20, H 8.07.

**Bis** $\{\eta^6\text{-[dimesitylboryl]benzol}\}$ chrom (**11**): 1.43 g (6.86 mmol) **Bis** $\{\eta^6\text{-benzol}\}$ chrom (**9**) werden in 100 ml Cyclohexan suspendiert, 2.6 ml (17.2 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin werden zugefügt. Die Mischung wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Verlauf von 30 min mit einer Lösung von 17.6 mmol *n*-Butyllithium in 40 ml Cyclohexan versetzt. Nach weiterem Erhitzen unter Rückfluß (1.5 h) läßt man die rote Lösung auf Raumtemp. abkühlen, dekantiert vom Festprodukt und wäscht zweimal mit je 50 ml Petrolether nach. Auf diese Weise gelingt eine recht gute Trennung der Komponenten **9Li** (löslich) und **9Li<sub>2</sub>** (unlöslich). Der Rückstand **9Li<sub>2</sub>** wird in 100 ml Diethylether suspendiert, die Suspension auf −20°C gekühlt und im Verlauf von 30 min mit einer Lösung von 3.68 g (13.72 mmol) Dimesitylfluorboran in 50 ml  $Et_2O$  versetzt. Nach ca. 20 min setzt eine Violettfrärbung der Lösung ein, die sich durch Rühren während 12 h vertieft. Filtrieren, Einengen zur Trockne und Umkristallisation aus Petrolether liefert **11** als rotviolette, mikrokristalline Material. Ausb. 1.92 g (2.72 mmol, 40%). —  $C_{48}H_{54}B_2Cr$  (704.6): ber. C 81.83, H 7.73; gef. C 80.73, H 7.89.

**Bis** $\{\eta^6\text{-di(mesitylboryl)benzol}\}$ vanadium (**12**): Die Darstellung erfolgt analog zu der von **11**. Aus 0.82 g (3.96 mmol) **Bis** $\{\eta^6\text{-benzol}\}$ vanadium (**10**), 10.2 mmol *n*-Butyllithium, 1.5 ml (10 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin und 1.51 g (9.90 mmol) Dimesitylfluorboran wird nach Umkristallisation aus Petrolether **12** als violetter, mikrokristalliner Feststoff erhalten. Ausb. 990 mg (1.41 mmol, 35.6%). —  $C_{48}H_{54}B_2V$  (703.5): ber. C 81.95; H 7.74; gef. C 78.57, H 7.64<sup>[21]</sup>. — MS, Hochauflösung,  $M^+$  ber. 703.38512, gef. 703.38666; ber. 704.38847, gef. 704.38867 (mit  $^{13}C$ ).

[1] Ch. Elschenbroich, P. Köhlkamp, A. Behrendt, K. Harms, *Chem. Ber.* **1996**, 859–878, voranstehende Arbeit.

[2] Ch. Elschenbroich, B. Metz, B. Neumüller, E. Reijerse, *Organometallics* **1994**, 13, 5072.

[3] Ch. Elschenbroich, S. Hoppe, B. Metz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 399.

[4] [4a] A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1863. — [4b] H. Bock, W. Fuss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1971**, 26, 525.

[5] [5a] J. Deberitz, K. Dirscherl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2783. Die Synthese von  $Ph_2B(\eta^6-Ph)Cr(CO)_3$  gelingt durch De-

- rivatisierung von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ . – [5b] R. Goetze, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 151.
- [6] J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 229.
- [7] V. Graves, J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, 397.
- [8] D. Kivelson, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 1094.
- [9] Ch. Elschenbroich, E. Bilger, B. Metz, *Organometallics* **1991**, 10, 2823, und dort zitierte Literatur.
- [10] Ch. Elschenbroich, E. Bilger, R. D. Ernst, D. R. Wilson, M. S. Kralik, *Organometallics* **1985**, 4, 2068.
- [11] Ch. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 743.
- [12] [12a] Ch. Elschenbroich, F. Bär, E. Bilger, D. Mahrwald, M. Nowotny, B. Metz, *Organometallics* **1993**, 12, 3373. – [12b] M. Nowotny, Dissertation, Universität Marburg, **1993**.
- [13] B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, 13, 135.
- [14] H. Binder, Ch. Elschenbroich, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 659.
- [15] Ch. Elschenbroich, S. Hoppe, B. Metz, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 399.
- [16] [16a] K. Schlüter, Dissertation, Universität Marburg, **1980**; A. Berndt, K. Schlüter, unveröffentlichte Ergebnisse. – [16b] A. Schulz, W. Kaim, H. Herrmann, H. Bock, Ref. [34] in Lit. [4].
- [17] Ch. Elschenbroich, E. Bilger, J. Heck, F. Stohler, J. Heinzer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 23.
- [18] M. E. Glogowski, J. C. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 216, 1.
- [19] Ch. Elschenbroich, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 22, 677; Ch. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, 9, 889.
- [20] M. E. Glogowski, N. Zumbulyadis, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 97.
- [21] Gelegentliche Schwierigkeiten bei der Gewinnung befriedigender Ergebnisse in der C,H-Mikroanalyse von Organobor-Metallkomplexen sind bekannt, vgl. Lit. [4b].
- [22] EPR-Simulationsprogramm POWDER, C. Daul, C. W. Schläpfer, B. Mohos, Universität Fribourg; C. Daul, C. W. Schläpfer, B. Mohos, J. Ammeter, E. Gamp, *Comput. Phys. Commun.* **1981**, 91, 385.

[95221]