

Metall- $\pi$ -Komplexe von Benzolderivaten, 49<sup>[ $\diamond$ ]</sup>

## Halbsandwichkomplexe des Trimesitylborans Mes<sub>3</sub>B: Darstellung und Struktur von Mes<sub>2</sub>B[( $\eta^6$ -Mes)Cr(CO)<sub>3</sub>], MesB[( $\eta^6$ -Mes)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und B[( $\eta^6$ -Mes)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. 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)tricarboxylmetals / Borane, trimesityl / Cyclic voltammetry / MLCT transitions / EPR spectroscopy

**Metal  $\pi$  Complexes of Benzene Derivatives, 49<sup>[ $\diamond$ ]</sup>. – Halbsandwich Complexes of Trimesitylborane Mes<sub>3</sub>B: Synthesis and Structure of Mes<sub>2</sub>[B( $\eta^6$ -Mes)Cr(CO)<sub>3</sub>], MesB[ $\eta^6$ -MesCr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, and B[ $\eta^6$ -MesCr(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>. 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)<sub>3</sub>] = **17**, **15**[Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> = **18** and **15**[Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> = **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)<sub>3</sub> fragments causes significant structural changes of the Mes<sub>3</sub>B 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)<sub>3</sub> 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 sp<sup>2</sup>-hybridized boron. According to IR data, interaction between the Cr(CO)<sub>3</sub> 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  $+0.24 \pm 0.04$  V per Cr(CO)<sub>3</sub> 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<sub>z</sub>) orbital and the mesitylene  $\pi$  systems decreases. Consequently, the redox shifts reflect competition between conjugative and inductive effects, the latter exceeding the former. Subsequent reduction to the dianions **17**<sup>2-</sup>–**19**<sup>2-</sup> 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  $\delta E_{1/2} \approx 70$  mV for subsequent oxidation processes at **18** and **19** may be derived as a crude estimate, attesting to weak interaction between the Cr(CO)<sub>3</sub> moieties. The radical anions **15**<sup>-•</sup>, **17**<sup>-•</sup>, **18**<sup>-•</sup> and **19**<sup>-•</sup> were generated electrochemically and studied by means of EPR spectroscopy. The hyperfine coupling constants  $a(^{11}\text{B})$  increase in the order **17**<sup>-•</sup> < **18**<sup>-•</sup>  $\leq$  **15**<sup>-•</sup> < **19**<sup>-•</sup>, which again demonstrates the action of stereoelectronic effects. Proton hyperfine coupling is resolved only for the radical anion **15**<sup>-•</sup> of the free ligand. This implies that for the complex radical anions **17**<sup>-•</sup>–**19**<sup>-•</sup>, due to the larger angles between the B(2p<sub>z</sub>) orbital and the z axes of the mesitylene  $\pi$  systems, conjugation B←mesitylene is diminished. The UV/Vis spectra of **17–19** exhibit MLCT bands, which, relative to ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub> ( $\lambda = 317$  nm), show large bathochrome shifts [ $\lambda$  (**17**) = 458 nm]. The additional shifts effected by introducing a second and third Cr(CO)<sub>3</sub> unit are small however [ $\lambda$  (**18**) = 491 nm,  $\lambda$  (**19**) = 516 nm]. The energies  $\Delta E_{\text{op}}$  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  $\chi_{\text{out}}$ , the outer-sphere reorganization energy. For **17–19**, the value  $\delta E = 0.18 \pm 0.1$  eV is thus obtained. Interestingly, for *p*-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BMes<sub>2</sub>  $\delta E = 0.29$  eV has been reported, suggesting a similarity between a Me<sub>2</sub>N substituent and a Cr(CO)<sub>3</sub> fragment bound to tris(aryl)borane.

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

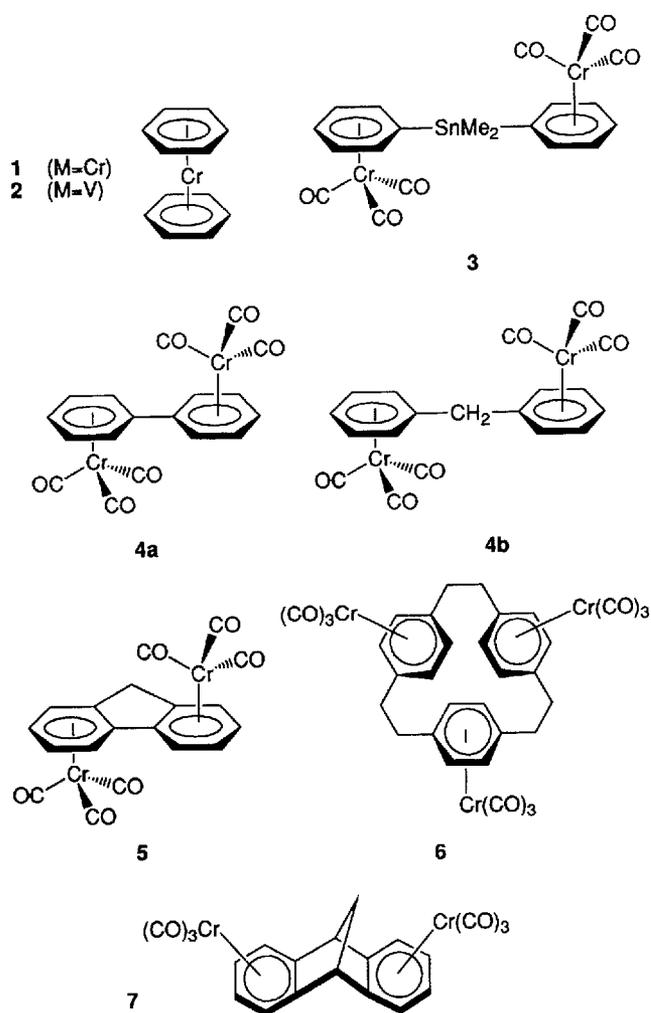
mente Li<sup>[2]</sup>, Na<sup>[3]</sup>, Si<sup>[4]</sup>, Ge<sup>[5]</sup>, Sn<sup>[5]</sup>, Pb<sup>[5]</sup>, N<sup>[6,7]</sup>, P<sup>[8]</sup>, O<sup>[9]</sup>, S<sup>[10]</sup>, Se<sup>[11]</sup>, F<sup>[12]</sup> und Cl<sup>[13]</sup>, nicht hingegen für ein Element der Gruppe 2 oder 3. Während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

[ $\diamond$ ] Part 48: Ref.<sup>[1]</sup>.

Verbindungen angesichts der bequemen Lithierung 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  $\text{Ar}_2\text{B}$ -ausgeprägte Elektronenakzeptor-Eigenschaften auf<sup>[14]</sup>, 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<sup>[15]</sup>, die es gestattet, in der isoelektronischen Reihe  $\text{Ar}_3\text{B}^+$ ,  $\text{Ar}_3\text{C}^+$ ,  $\text{Ar}_3\text{N}^{++}$  Vergleiche anzustellen. Von keiner dieser Species existieren bislang Übergangsmetall-Komplexe<sup>[16]</sup>. 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  $\text{sp}^2$ -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**<sup>[17a]</sup>, **4**<sup>[17b]</sup>) als auch durch starre Trenngruppen (**5**<sup>[18]</sup>, **6**<sup>[19]</sup>, **7**<sup>[20]</sup>) 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<sup>[21]</sup>), 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  $\pi$ -Konjugation vermittelt wird, sondern durch den Raum erfolgt (direkter Metall-Metall-Kontakt) oder sich des  $\sigma$ -Bindungssystems bedient<sup>[18]</sup>. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob die  $\pi$ -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.

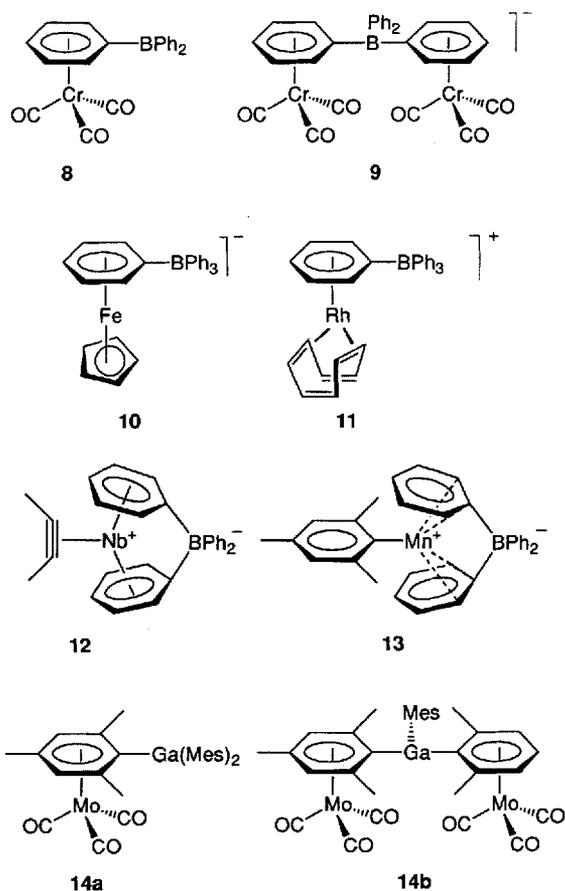
Die hohe Reaktivität der Organoborane  $\text{Ar}_3\text{B}$  erfordert eine sorgfältige Wahl der Gruppen Ar. Bezeichnenderweise existiert bislang nur ein einziger Übergangsmetallkomplex des unsubstituierten Triphenylborans,  $(\text{Ph}_2\text{B}-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)\text{-Cr}(\text{CO})_3$  (**8**)<sup>[22]</sup>. Mehrfach ist hingegen mit den Verbindungen **9**<sup>[23]</sup>, **10**<sup>[24]</sup>, **11**<sup>[25]</sup>, **12**<sup>[26]</sup> die  $\eta^6$ -Koordinations des Tetraphenylboranats,  $\text{Ph}_4\text{B}^-$ , dokumentiert. Bis- $\eta^3$ -Koordinations



tion des Tetraphenylboranats an Mangan wurde im Komplex **13** gefunden<sup>[26b]</sup>. Neben dieser Schließung der Oktettlücke am Bor durch Erhöhung der Koordinationszahl ist aber auch ihre sterische Abschirmung durch orthoständige 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)<sup>[27]</sup>. 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<sup>[22]</sup>, 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<sup>[27]</sup>, 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 Petroläther 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 Trimesitylboran (**15**)<sup>[29,30]</sup> 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  $C_{ipso}-B-C_{ipso}$  beträgt  $360^\circ$  – die einzelnen Winkel weichen jedoch von  $120^\circ$  ab (vgl. Tab. 1), auf diese Weise dem Raumbedarf koordinierter  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente Rechnung tragend. Die  $\eta^6$ -Bindung einer  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an einen Mesitylrest führt für die partiell koordinierten Komplexe **17** und  $\mathbf{18}$  zu einer signifikanten Aufweitung der entsprechenden  $C_{ipso}-B$ -Bindung, im vollständig koordinierten Derivat **19** hingegen sind diese Bindungslängen mit denen des freien Liganden **15** identisch.

In Einklang mit theoretischen Erwägungen<sup>[31]</sup> 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 plziert. 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  $C_{ipso}-B$  aus dieser Ebene für die  $\eta^6$ -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  $\pi$ -Akzeptor-Substituenten am  $\eta^6$ -Arene eine Bewegung in Richtung auf das Zentralmetall vorsieht<sup>[34]</sup>. Letztere Deformation wurde als Resultat einer  $\pi$ -

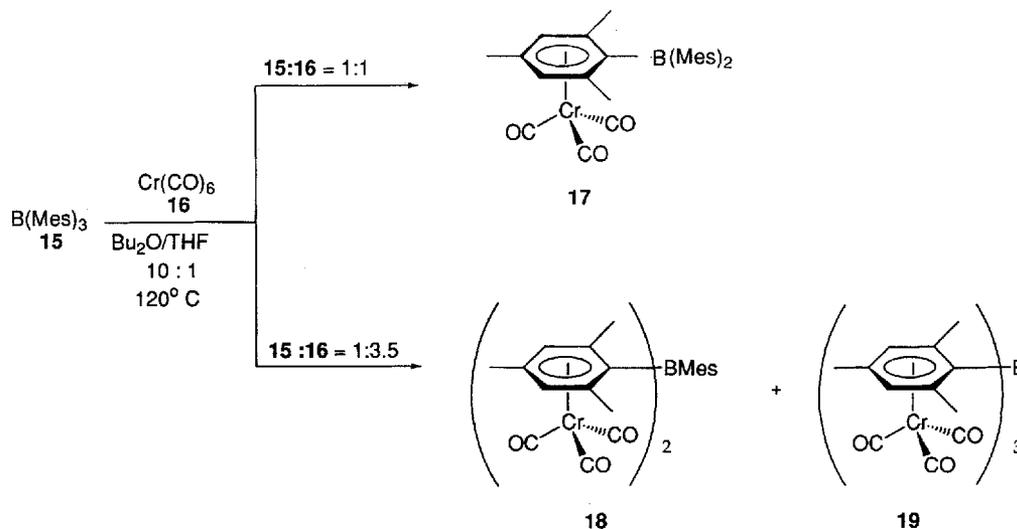


Abb. 1. Molekülstruktur von **17** im Kristall (XP-Zeichnung<sup>[28]</sup>, die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2

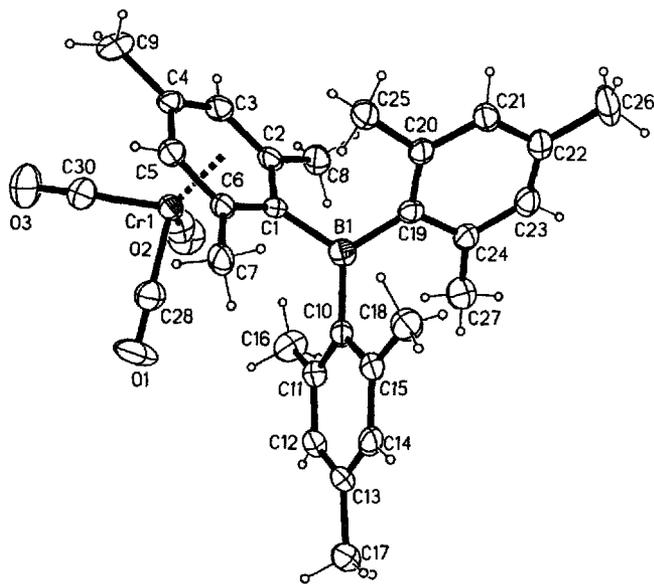
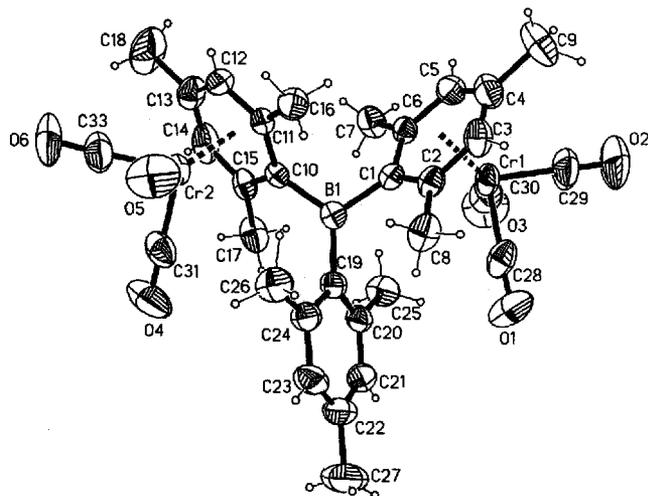


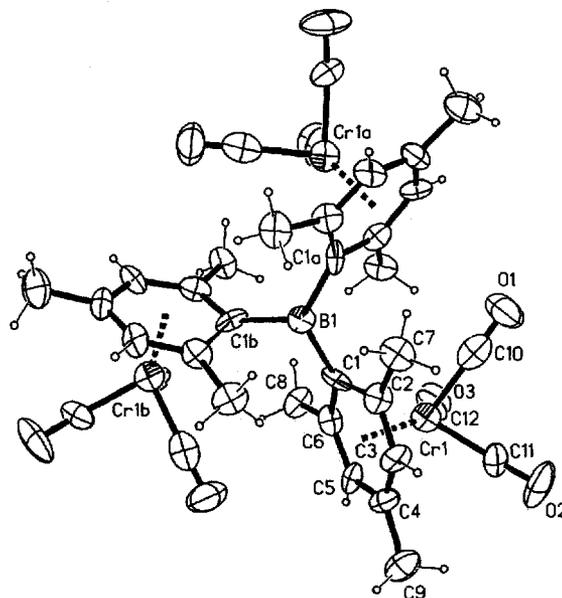
Abb. 2. Molekülstruktur von **18** im Kristall (XP-Zeichnung<sup>[28]</sup>, die Ellipsoide geben 50% Wahrscheinlichkeit an). Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel finden sich in Tab. 1 und 2



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  $71.2^\circ$  maximal wird. Im freien Liganden **15** beträgt dieser Winkel lediglich  $50.1^\circ$ <sup>[29a]</sup>. Einen mittleren Wert von  $61.8^\circ$  nimmt der Verdrillungswinkel im dreifach koordinierten  $C_3$ -symmetrischen Komplex **19** an. In dem Maße wie die  $\pi$ -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<sup>[28]</sup>, 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 <sup>[a]</sup>	15 $Cr(CO)_3$ <b>17</b>	15 $[Cr(CO)_3]_2$ <b>18</b>	15 $[Cr(CO)_3]_3$ <b>19</b>
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.<sup>[29]</sup>.

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  $\nu_{CO}$ -Banden führen, was jedoch nicht beobachtet wird (Daten: Exp. Teil). Konstanz der  $\nu_{CO}$ -Bandenlagen bei Einfach- und

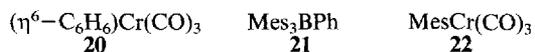
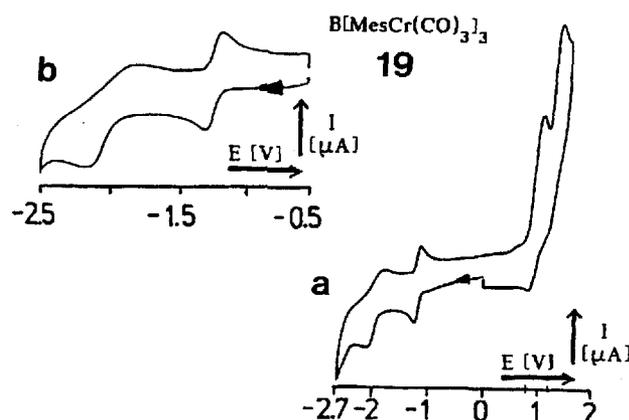
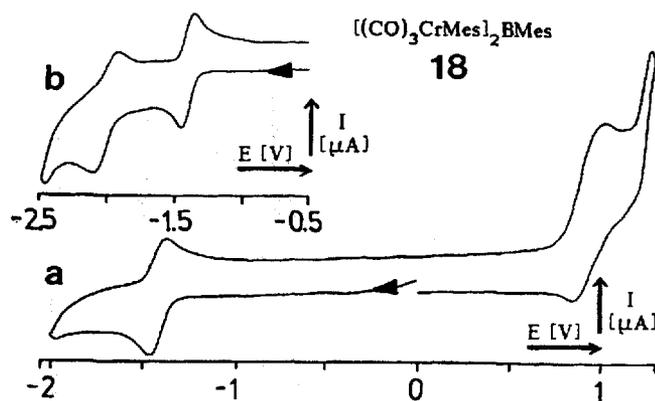
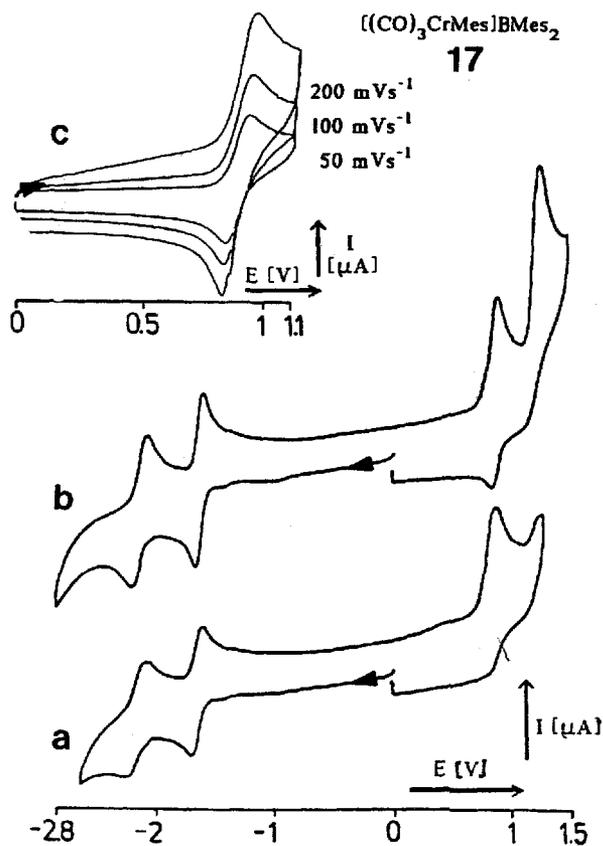
Tab. 2. Diederwinkel [°] zwischen der Referenzebene ER 1 und den Arenebenen E 2–E 4. **17**, **18**: ER 1 [C(1)···C(10)···C(19)], E 2 [C(1)–C(6)], E 3 [C(10)–C(15)], E 4 [C(19)–C(24)]. – **15**, **19**: ER 1 [C(1)···C(1a)···C(1b)], E 2 [C(1)–C(6)], E 3 [(C(1a)–C(6a))], E 4 [C(1b)–C(6b)]

		ER1	E2	E3
<b>15</b> <sup>[a]</sup>	E 2	50.1		
	E 3	50.1		
	E 4	50.1		
<b>17</b>	E 2	57.8(3)		
	E 3	58.8(3)	74.0(3)	
	E 4	45.0(3)	77.7(3)	85.5(3)
<b>18</b>	E 2	50.8(2)		
	E 3	52.0(2)	65.6(2)	
	E 4	71.1(2)	74.5(2)	67.1(2)
<b>19</b>	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.<sup>[29]</sup>.

Mehrfachkoordination wurde auch für die Bindung von Mo(CO)<sub>3</sub>-Fragmenten an Trimesitylgallan registriert<sup>[27]</sup> so-

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



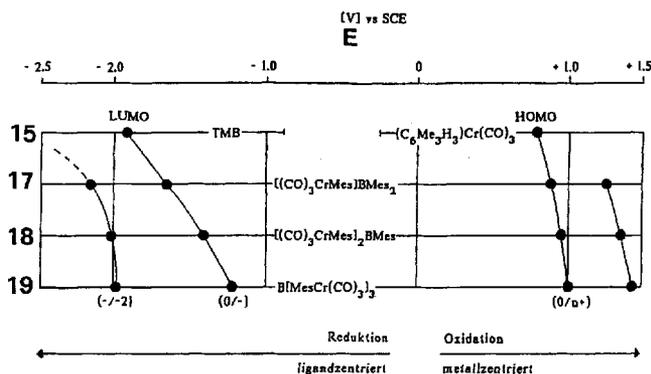
wie für die Mono- und Bis-Cr(CO)<sub>3</sub>-Addukte des 9,10-Dihydrophenanthrens<sup>[17a]</sup> gefunden. Diese Invarianz überrascht für den Brückenliganden 9,10-Dihydrophenanthren, da aufgrund des Interplanarwinkels zwischen den beiden Benzolringen von nur 15.3° nahezu ungehinderte Konjugation vorliegen 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<sup>[17–19]</sup>. 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 ( $\eta^6$ -Aren)tricarbylchrom<sup>[32]</sup> und Trimesitylboran<sup>[14]</sup> elektrochemisch reversibles Redoxverhalten dokumentiert ist, fehlen bislang Hinweise auf reversible Elektronenübertragung auf R<sub>2</sub>B-Substituenten an Übergangsmetallkomplexen. ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )Cr(CO)<sub>3</sub> (**20**) zeigt zwei Einelektronenoxidationen, E<sub>1/2</sub> (**20**<sup>+0</sup>) =

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<sup>[32]</sup>. 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<sup>[15]</sup> (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 ( $\eta^6$ -Mesitylen)tricarbylchrom (**22**).

Abb. 5. Gang der Potentiale für Reduktionen und Oxidationen der  $Cr(CO)_3$ -Addukte **17**, **18** und **19** des Trimesitylborans (**15**), bezogen auf die Reduktion des freien Liganden **15** und die (metallzentrierte) Oxidation des Komplexes ( $\eta^6$ -Mesitylen)tricarbylchrom. 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  $Cr(CO)_3$ -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<sup>-</sup>–19<sup>-</sup>** Ausdruck des induktiven Effektes der  $Cr(CO)_3$ -Fragmente. Diesen Reduktionen schließt sich bei kathodischem Vorschub eine weitere Einelektronenübertragung an, die bei  $-50^\circ C$  quasireversibel und bei  $+25^\circ C$  irreversibel ist. Wir ordnen sie einer Zweitreduktion am Bor unter Bildung der Dianionen **17<sup>2-</sup>–19<sup>2-</sup>** zu, da eine Reduktion im (Mesityl) $Cr(CO)_3$ -Segment, bedingt durch die Ladung der

Spezies **17<sup>-</sup>–19<sup>-</sup>**, bei wesentlich negativerem Potential und zudem als Zweielektronenprozess erfolgen sollte [vgl. Redoxdaten der Neutral-Komplexe ( $\eta^6$ -Aren) $Cr(CO)_3$ ]<sup>[32]</sup>. Über die Bildung des Dianions **15<sup>2-</sup>** in der Reaktion von **15** am Lithium-Spiegel existieren bereits Literaturangaben<sup>[33]</sup>.

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<sup>n+/0</sup>**, **18<sup>n+/0</sup>** und **19<sup>n+/0</sup>** 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  $Cr(CO)_3$ -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<sup>[21]</sup>. Letzteres Kriterium ist für **17–19** jedoch nicht erfüllt (vgl. Tab. 3). So übersteigt bereits für das Mono- $Cr(CO)_3$ -Addukt **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  $\leq 70$  mV unterscheiden. Somit ist die Inter- $Cr(CO)_3$ -Wechselwirkung, gemessen via Redoxaufspaltung in **17–19**, schwach. Sie liegt zwischen der im  $\mu$ -Biphenyl-Komplex **4a** ( $200$  mV<sup>[17]</sup>) und derjenigen in den  $\mu$ -[2.2]Paracyclophan-Komplexen **6** ( $10, 30$  mV<sup>[19]</sup>) und ähnelt dem Wert für  $\mu$ -( $\eta^6$ : $\eta^6$ -Diphenylmethan) $[Cr(CO)_3]_2$  (**4b**)<sup>[35]</sup>. In den Komplexen **4b** und **7** bestehen isolierende Trenngruppen zwischen den  $\eta^6$ -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]	$\Delta E_p$ [mV]	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{1/2}(0/-)$ [V]	$\Delta E_p$ [mV]	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{1/2}(n^+/0)$ [V]	n	$\Delta E_p$ [mV]	$i_{pa}/i_{pc}$	$E_{pa}$ [a]
<b>17</b>	-50	-2.17 qr	198	0.96	-1.66r	104	1	0.88r	1	80	0.89	1.25
<b>18</b>	-35	-2.02qr	173	0.80	-1.42r	83	0.92	0.93i	2	182		1.33
<b>19</b>	-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<sup>[18]</sup>. 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<sup>[36]</sup>, so daß sich Änderungen im Oxidationszustand der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheiten dem Brückenliganden nur in geringem Maß mitteilen.

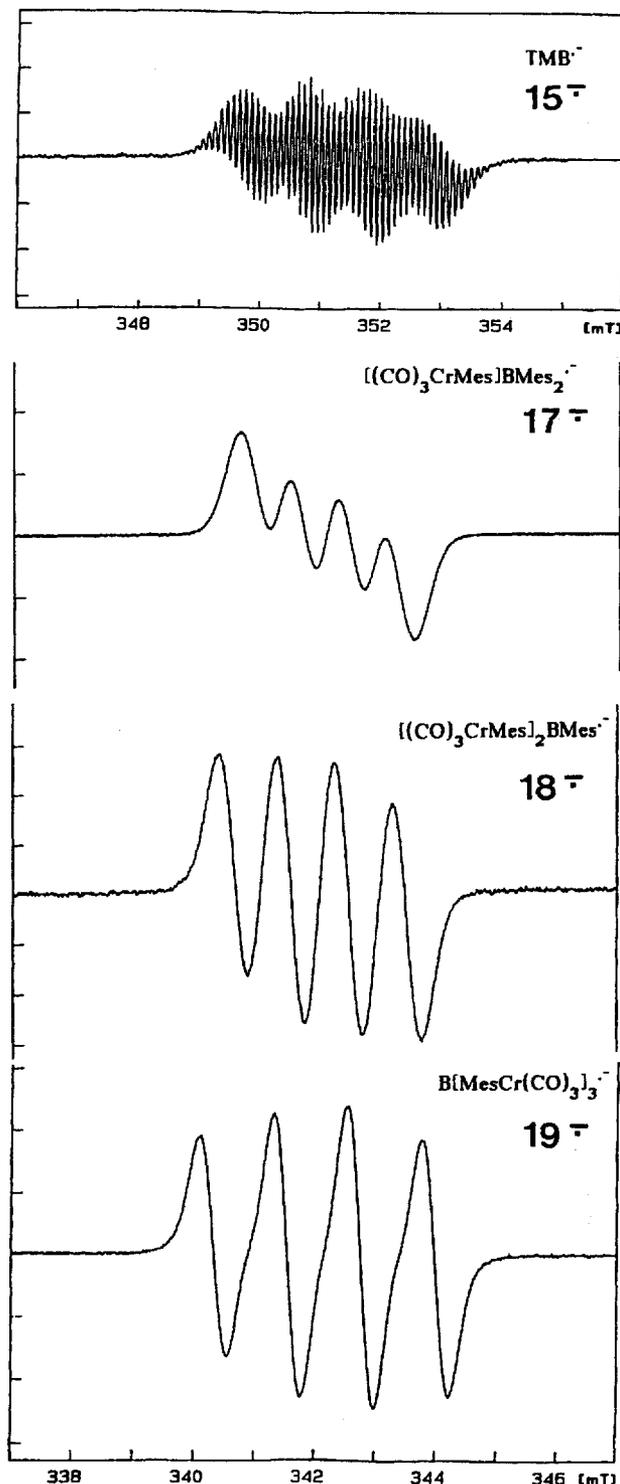
### EPR-Spektren der Radikalanionen $17^{\cdot-}$ – $19^{\cdot-}$

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  $19^{3+}$  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  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]^{\cdot+}$  gemachten Erfahrung, daß diese Spezies außerordentlich substitutionslabil sind<sup>[36]</sup>, 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<sup>[37]</sup>. Stabiler werden derartige 17VE-Spezies bei Ersatz von CO-Liganden durch Phosphane<sup>[18]</sup> oder Alkine<sup>[38]</sup>.

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<sup>[39]</sup> folgend, zur Erstellung einer Eichgeraden verwendet werden kann (Abb. 7).

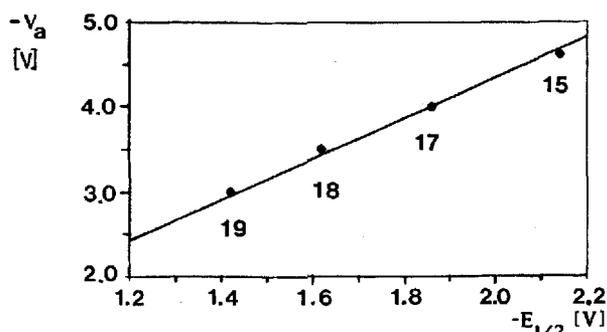
Hervorstechendes Merkmal der EPR-Spektren der Radikalanionen  $17^{\cdot-}$ – $19^{\cdot-}$  ist das, ungleich dem Radikalanion  $15^{\cdot-}$  des freien Liganden Trimesitylboran, Fehlen einer beobachtbaren Protonen-Hyperfeinstruktur. So ist den Spektren von  $17^{\cdot-}$ – $19^{\cdot-}$  lediglich 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  $15^{\cdot-}$ , die  $^{11}\text{B}$ -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  $\eta^6$ -koordinierten Benzophenonketyle  $23^{\cdot-}$ <sup>[41]</sup>, und  $24^{\cdot-}$ <sup>[41]</sup>, verglichen mit den freien Radikalanionen, gemacht. Die Gründe hierfür sind allerdings unterschiedlicher Art. Während in  $23^{\cdot-}$  durch die elektronenliefernde Natur der Einheit  $(\eta^6$ -

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



$\text{C}_6\text{H}_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$ <sup>[42]</sup> 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:  $V_a = 2.39 E_{1/2}(0/-) + 0.04$  ( $r = 0.9995$ )



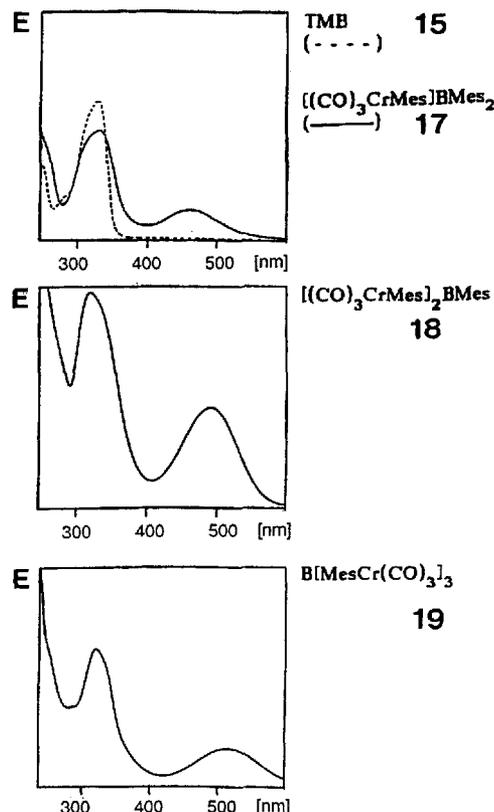
wird, übernehmen in den Radikalanionen **24<sup>-•</sup>** sowie **17<sup>-•</sup>–19<sup>-•</sup>** die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente Spindichte, wodurch die Proton-Hyperfeinkopplungskonstanten abnehmen. Die Spindelokalisation wird aber auch durch die Tatsache geprägt, daß die Verdrillung zwischen der Referenzebene senkrecht zum  $p_z$ -Orbital am Bor und den Arenebenen durch sukzessive  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -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 un stetigen Gang **17<sup>-•</sup> < 18<sup>-•</sup>  $\approx$  15<sup>-•</sup> < 19<sup>-•</sup>** folgen. Demnach dominiert, verglichen mit dem Radikalanion **15<sup>-•</sup>** des freien Liganden Trimesitylboran, im Komplex **17** der elektronenziehende Effekt einer  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe, im Komplex **19** hingegen die stärkere Verdrillung des Ligandgerüsts durch drei  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen. Satellitensignale, stammend vom Isotop  $^{53}\text{Cr}$  ( $I = 3/2$ , 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  $^{52}\text{Cr}$  betragen sollte.

UV-Vis-Spektren und Redoxpotentiale

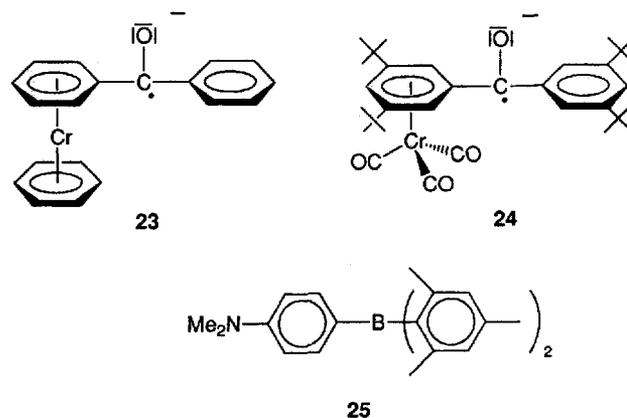
Organoborane, die an ihren Substituenten Elektronendonatorgruppen tragen, sind für intramolekulare Charge-Transfer (ICT)-Anregungen in Richtung des elektronenarmen Bor-Atoms prädestiniert. Als Beispiele seien Tris[4-(dimethylamino)phenyl]boran<sup>[43]</sup>, das Bor-Analogon des Kristallvioletts und [4-(Dimethylamino)phenyl]dimesitylboran (**25**)<sup>[44]</sup> 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 ( $\eta^6$ -Aren)chromtricarbylen ist erwiesen<sup>[44]</sup>. 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 ( $\eta^6$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ ) $\text{Cr}(\text{CO})_3$  ( $\lambda = 317$  nm), starke bathochrome Verschiebung [ $\lambda$  (**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  $\Delta E_{cv} = E_{1/2}(+/0) - E_{1/2}(0/-)$  mit der Energie  $\Delta E_{op}$  der MLCT-Anregung in Beziehung zu setzen<sup>[45]</sup>. Wie den Daten in Tab. 4



zu entnehmen ist, übertrifft die Energie der MLCT-Bande  $\Delta E_{\text{op}}$  die Differenz der Redoxenergien  $\Delta E_{\text{cv}}$  um den nahezu konstanten Betrag von  $0.18 \pm 0.1$  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  $\Delta E_{\text{op}}$  und  $\Delta E_{\text{cv}}$  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.  $\chi_{\text{in}}$  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**

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
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) $\alpha$ = 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 <sup>3</sup> )	1.3160(5)	6.2580(21)	1.8531(6)
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>33</sub> B Cr O <sub>3</sub>	C <sub>33</sub> H <sub>33</sub> B Cr <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>36</sub> H <sub>33</sub> B Cr <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
Molmasse	504.37	640.40	800.45
Dichte (ber.) (Mg/m <sup>3</sup> )	1.273	1.359	1.435
Absorpt.-Koeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.463	6.066	0.917
F(000)	532	2656	820
Diffraktometer	Siemens P4	Enraf Nonius CAD4	Siemens P4
Wellenlänge	MoK $\alpha$ ( 71.073 pm)	CuK $\alpha$ ( 154.178 pm)	MoK $\alpha$ ( 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 $\sigma$ (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 <sup>2</sup>	Full-matrix an F <sup>2</sup>	Full-matrix an F <sup>2</sup>
Benutzte Programme	SHELXTL-PLUS (Siemens) SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)	SHELXTL-PLUS SHELXL-93	SHELXTL-PLUS SHELXL-93
Extinktionskoeffizient		0.00026(5)	
Gewichtsparameter q <sub>1</sub> ,q <sub>2</sub> *	0.0756, 1.1139	0.0874, 1.2482	0.0237, 0
„Goodness-of-fit“ an F <sup>2</sup>	1.090	1.064	0.737
e-max,min [e/nm <sup>3</sup> ]	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 : $w=1/[\sigma^2(\text{Fo}^2)+(\text{q}_1*\text{P})^2+\text{q}_2*\text{P}]$ mit $\text{P}=(\text{Fo}^2+2\text{Fc}^2)/3$			

zumessen, da sich Trimesitylboran und sein Radikalanion strukturell nur äußerst geringfügig unterscheiden<sup>[46]</sup> und das HOMO in ( $\eta^6$ -Aren)tricarboxylmetallen im wesentlichen Metall-Aren-nichtbindend ist<sup>[36]</sup>. Somit ist die Differenz  $\Delta E$  auf den Beitrag  $\chi_{\text{out}}$ , 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.  $W(\text{CO})_5$ -Komplexe elektronenaffiner Liganden<sup>[47]</sup>]. 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  $\eta^6$ -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  $\text{N}_2$ -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. –  $^1\text{H-NMR}$  (TMS interner Standard): Bruker AM 400 (400.13 MHz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker AM 400 (100.61 MHz). –  $^{11}\text{B-NMR}$ : 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-Pyridincarbaldehyd 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)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>]. – IR: Bruker IFS 88. – UV-Vis: Hitachi U-4310. – CV: Messungen unter Ar-Schutz in DME, 0.1 M (*n*Bu)<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> an glas-kohlenstoff-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[ $\eta^6$ -mesityl]dimesitylboran]chrom (17)*: Eine Lösung aus 1.92 g (5.2 mmol) Trimesitylboran<sup>[48]</sup> 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):  $\tilde{\nu} = 1965$   $\text{cm}^{-1}$  (CO, A<sub>1</sub>), 1897, 1872 (CO, E). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Aren<sub>koordin.</sub>  $\delta = 1.80$  (3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.13 (3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.18 (3H, *o*-CH<sub>3</sub>), 3.97 (1H, breit, *m*-H), 4.15 (1H, breit, *m*-H<sub>3</sub>); Aren<sub>frei</sub>  $\delta = 1.80$  (6H, breit, *o*-CH<sub>3</sub>, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, breit, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.19 (6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 3.10 (3H, breit, *o*-CH<sub>3</sub>), 6.67 (2H, *m*-H), 6.76 (2H, *m*-H'). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): Aren<sub>koordin.</sub>  $\delta = 23.1$  (*p*-CH<sub>3</sub>), 30.1 (*o*-CH<sub>3</sub>), 90.9 (*m*-C<sub>Mes</sub>), 112.5 (*o*-C<sub>Mes</sub>); Aren<sub>frei</sub>  $\delta = 20.2$  (*p*-CH<sub>3</sub>), 21.1 (*o*-CH<sub>3</sub>), 129.3 (*m*-C<sub>Mes</sub>), 139.4 (*p*-C<sub>Mes</sub>), 140.8 (*o*-C<sub>Mes</sub>). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 80.0$  (Halbwertsbreite 1700 Hz, Koordinationsverschiebung<sup>[49]</sup> 1.0 ppm). – C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>BCrO<sub>3</sub> (504.4): ber. C 71.44, H 6.59; gef. C 71.68, H 6.59.

$\mu$ -[Di( $\eta^6$ -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):  $\tilde{\nu} = 1966$   $\text{cm}^{-1}$  (CO, A<sub>1</sub>), 1900, 1873 (CO, E). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Aren<sub>koordin.</sub>  $\delta = 1.76$  (6H, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.90 (6H, breit, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.66 (6H, breit, *o*-CH<sub>3</sub>), 4.06 (4H, *m*-H); Aren<sub>frei</sub>  $\delta = 1.51$  (6H, *o*-CH<sub>3</sub>), 2.10 (3H, *p*-CH<sub>3</sub>), 6.82 (2H, *m*-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Aren<sub>koordin.</sub>  $\delta = 22.0$ –26.6 (breit, *o*-CH<sub>3</sub>; *p*-CH<sub>3</sub>), 90.0 (*m*-C<sub>Mes</sub>), 112.6 (*o*-C<sub>Mes</sub>); Aren<sub>frei</sub>  $\delta = 20.1$  (*o*-CH<sub>3</sub>), 21.1 (*p*-CH<sub>3</sub>), 129.4 (*m*-C<sub>Mes</sub>), 139.1 (*p*-C<sub>Mes</sub>), 140.1 (*o*-C<sub>Mes</sub>). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 80.9$  (Halbwertsbreite 1870 Hz, Koordinationsverschiebung<sup>[49]</sup> 1.9 ppm). – C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (604.4): ber. C 61.89, H 5.19; gef. C 61.76, H 5.35.

$\mu_3$ -(Tri- $\eta^6$ -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) übersichtet. **19** kristallisiert in Form violetter Nadeln. Ausb. 340 mg (0.34 mmol, 11%). – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1950$   $\text{cm}^{-1}$  (CO, A<sub>1</sub>), 1891, 1873 (CO, E). –  $^1\text{H-NMR}$  ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 1.49$  (9H, *o*-CH<sub>3</sub>), 1.70 (9H, *p*-CH<sub>3</sub>), 2.44 (9H, *o*-CH<sub>3</sub>), 3.81 (3H, *m*-H), 4.54 (3H, *m*-H'). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 20.1$  (*p*-CH<sub>3</sub>), 22.1 (*o*-CH<sub>3</sub>), 28.4 (*o*-CH<sub>3</sub>), 90.2 (*m*-C<sub>Mes</sub>), 92.8 (*m*-C<sub>Mes</sub>), 110.3 (*p*-C<sub>Mes</sub>), 112.9 (*i*-C<sub>Mes</sub>), 113.5 (*o*-C<sub>Mes</sub>), 114.0 (*o*-C<sub>Mes</sub>). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta = 80.1$  (Halbwertsbreite 2040 Hz, Koordinationsverschiebung<sup>[49]</sup> 1.1 ppm). – C<sub>36</sub>H<sub>33</sub>BCr<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (776.5): ber. C 55.69, H 4.28; gef. C 55.80, H 4.46.

Röntgenstrukturanalysen: Tab. 5<sup>[51]</sup>.

- [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 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)<sub>3</sub>-Addukte von Mono(aryl)boranen PhBR<sub>2</sub> sind hingegen, ausgehend von Cr(CO)<sub>6</sub>, 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. Hrcncir, *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. Troglor, *Organomet. Chem. Library*, **1990**, *22*, 306. – [37b] Ph. H. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135/136*, 203. – [37c] EPR Daten für ( $\eta^6$ -Me<sub>6</sub>C<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub><sup>+</sup> in starrer Lösung wurden mitgeteilt<sup>[19]</sup>.
- [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. Licocchia, 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 Mes<sub>3</sub>B + Mes<sub>3</sub>B<sup>•+</sup> ↔ Mes<sub>3</sub>B<sup>•-</sup> + Mes<sub>3</sub>B,  $k = 4 \cdot 10^9$  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] <sup>11</sup>B-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]