

Bor-organische Redoxsysteme

Andreas Schulz und Wolfgang Kaim*

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 22. März 1989

Key Words: Electrochemistry / Organoboron compounds / Radical ions / Substituent effects

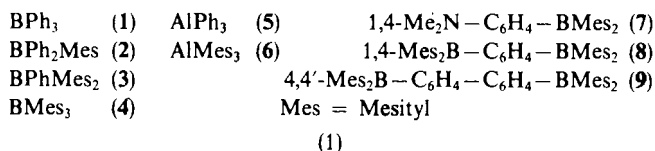
Die Verbindungen $BPh_{3-n}Mes_n$, $n = 0-3$ (1-4), $AlPh_3$ (5), $AlMes_3$ (6), 1,4-Mes₂B-C₆H₄-NMe₂ (7), 1,4-Mes₂B-C₆H₄-BMes₂ (8) und 4,4'-Mes₂B-C₆H₄-C₆H₄-BMes₂ (9) wurden UV/VIS-spektroskopisch sowie durch cyclische Voltammetrie untersucht. Bereits eine Mesityl-Gruppe (Mes) am Bor reicht aus, um die reduzierten Formen, d. h. die Radikalanionen von Triarylboranen durch Erschwerung einer Aufweitung der Koordinationszahl kinetisch zu stabilisieren und um eine reversible Elektronenübertragung an der Elektrodenoberfläche zu ermöglichen. Dieser Effekt konnte für die Aluminium-Analogen nicht festgestellt werden. Der kinetischen Stabilisierung steht eine geringe thermodynamische Destabilisierung der Triarylboran-Radikalanionen aufgrund des Donor-Effekts der Mesityl-Gruppe gegenüber. Die disubstituierten Aromaten 8 und 9 zeigen zweistufig reversibles Redoxverhalten. Spektroskopische und elektrochemische Ergebnisse lassen den Dimesitylboryl-Substituenten als einen starken, der Nitril-Gruppe vergleichbaren π -Akzeptor erkennen.

Organoborane zeichnen sich sowohl durch ungewöhnliche Molekülstrukturen¹⁾ als auch durch ihre synthetisch nutzbare Reaktivität²⁾ aus. Trotz dieses Sachverhalts gibt es nur wenige Arbeiten über Substituenteneffekte organischer Bor-Verbindungen³⁻⁷⁾; Ursache hierfür ist wohl die hohe Reaktivität vieler Borane BR₃ gegenüber Sauerstoff und ihr generelles Bestreben nach Koordinationsaufweitung (Koordinationszahl 3 \rightarrow 4, Lewis-Acidität der Borane)⁸⁾.

Eine Koordinationsaufweitung kann jedoch durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten wie etwa *tert*-Butyl, Mesityl oder schützender Amino-Gruppen erschwert werden^{9,10)}; so haben Glogowski, Williams und Mitarbeiter⁵⁾, später auch Pelter⁶⁾ und Wilson⁹⁾ die Dimesitylboryl-Gruppe als einen synthetisch nützlichen, starken Akzeptorsubstituenten vorgestellt. In jüngster Zeit sind durch Mesitylboryl-Substitution eine Reihe ungewöhnlicher organischer und anorganischer Verbindungen dargestellt und strukturell charakterisiert worden¹¹⁾. Diese Arbeiten lieferten jedoch keine detaillierteren Anhaltspunkte über die energetische Lage des Bor-Akzeptorniveaus (p_z) und über das Ausmaß der Wechselwirkung mit π -Systemen; solche Informationen wären insbesondere über die reversible Aufnahme von Elektronen zu gewinnen. Da für einfachere Borane jedoch nur wenige elektrochemische Daten vorliegen^{3,7,13,14)}, werden in dieser Arbeit im Rahmen allgemeiner Untersuchungen elementorganischer Redoxsysteme^{7,15-17)} folgende Verbindungen vorgestellt und untersucht:

Organoboron Redox Systems

The compounds $BPh_{3-n}Mes_n$, $n = 0-3$ (1-4), $AlPh_3$ (5), $AlMes_3$ (6), 1,4-Mes₂B-C₆H₄-NMe₂ (7), 1,4-Mes₂B-C₆H₄-BMes₂ (8), and 4,4'-Mes₂B-C₆H₄-C₆H₄-BMes₂ (9) were studied by UV/VIS spectroscopy and cyclic voltammetry. A single mesityl substituent (Mes) is sufficient to permit reversible electron transfer at the electrode surface and to stabilize the singly reduced, i. e. radical anionic form of triarylboranes by preventing an increase of the coordination number at boron. This electrochemical effect is not observed for the aluminum analogues. In contrast to the kinetic stabilization of triarylborane anion radicals by mesityl substituents stands the slight thermodynamic destabilization by this electron donor group. Disubstituted aromatics such as 8 and 9 show two-step reversible redox behaviour. Spectroscopic and electrochemical results reveal that the dimesitylboryl substituent is a strong π acceptor, comparable to the nitrile group.



An einfachen Triarylboranen 1-4 und -alanen 5 und 6 sollte der Effekt sukzessiver Substitution der Phenyl-Reste durch Mesityl-Gruppen auf die UV-Absorption und das Redoxpotential sowie die Reversibilität der Einelektronenreduktion bestimmt werden. Der Akzeptoreffekt der Dimesitylboryl-Gruppe wird speziell anhand der „*para*“-substituierten Verbindungen 7-9 untersucht, da bei solchen Substitutionsmustern besonders starke Effekte beobachtbar sind^{18,19)}. Verbindung 7, ein „phenyloges“ Aminoboran¹⁰⁾, ist deshalb reizvoll⁴⁾, weil es sich hier um ein Benzol-Derivat mit einer vermutlich starken Akzeptor-Gruppe an Position 1 und dem etablierten starken Donor-Substituenten NMe₂ an Position 4 handelt. Insbesondere interessieren hier Lage und Reversibilität des Reduktions- und des Oxidationspotentials im Zusammenhang mit dem langwelligen Elektronenübergang. Bei den Bis(dimesitylboryl)-Systemen 8 und 9, „phenyloges“ bzw. „biphenyloges“ Bisboranen, steht in entsprechender Weise das Ausmaß der π -vermittelten elektronischen Wechselwirkung zwischen zwei Bor-Zentren mit je einem leeren p_z -Orbital im Vordergrund; hierüber sollen Lage und Abstand der *beiden* zu erwartenden Redoxpotentiale Auskunft geben.

Darstellung und ¹H-NMR-Spektren

Die Verbindungen **1–9** wurden nach literaturbekanntem Verfahren dargestellt^{4–8,20–24}. Besonderer Wert wurde auf die Reindarstellung von Triphenylboran (**1**) gelegt, das an Luft in geringem Maße zu einem UV-spektroskopisch störenden Produkt reagiert²⁰. In Tab. 1 sind die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen **1–9** zusammengefaßt.

Im Vergleich zu Benzonitril und Nitrobenzol²⁵) beobachtet man für **3** eine Tieffeld-Verschiebung der Protonen des Phenyl-Rings. Einführung einer Dimethylamino-Gruppe in *para*-Position (**3** → **7**) verschiebt die Ringprotonensignale weiter zu hohem Feld, wobei vor allem die der Dimethylamino-Gruppe benachbarten Protonen betroffen sind (AA'BB'-System).

Elektrochemische Messungen – Cyclische Voltammetrie

Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie können Informationen über die Thermodynamik von Redoxvorgängen (Potentiale, Gleichgewichte), über die Kinetik von Elektronentransferprozessen sowie über die Stabilität von Produkten erhalten werden²⁶. Bei den hier untersuchten Aryl-substituierten Boranen und Alanen mit unbesetztem p_z(B,Al)-Orbital interessierte vor allem die Lage der Reduktionspotentiale.

Alle Messungen (Tab. 2) wurden in 0.1 M Lösungen von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Dimethylformamid (DMF) durchgeführt. Es ließen sich dadurch Potentiale bis –2.9 V gegen eine gesättigte Kalomel-Referenzelektrode (SCE) messen.

Für **1** konnte in DMF an der Glaskohlenstoff-Arbeitslektrode nur ein kathodisches Potential von –2.4 V gemessen werden. In THF erhielten DuPont und Mills¹²) für **1** an einer Platin-Elektrode eine quasireversible Reduktion bei ca. –2.6 V gegen Ag/AgClO₄, entsprechend einem Potential von *va.* –1.6 V gegen SCE (s. u.). Die Irreversibilität der Reduktion, d. h. die geringe Beständigkeit des im Primärschritt gebildeten Radikalanions **1**^{•–}²⁷), beruht offenbar^{12,27}) auf einer leichten Phenyl-Übertragung und dem Entstehen des besonders in polaren Medien sehr stabilen Tetraphenylborat-Ions Ph₄B[–]. Die Irreversibilität und starke Ver-

schiebung der ersten cyclovoltammetrischen Stufe des sterisch nicht behinderten Triphenylborans ist möglicherweise mit einer Elektrodenadsorption verknüpft. Dieser Effekt kann durch sterische Abschirmung mit raumerfüllenden Gruppen verhindert und damit eine reversible („outer-sphere“-)Elektronenübertragung überhaupt erst ermöglicht werden; kürzlich ist es beispielsweise erstmals gelungen, für ein sterisch gegen Adsorption abgeschirmtes Organosilan eine elektrochemisch reversible Einelektronen-Oxidation zu beobachten¹⁷).

Tab. 2. Reduktionspotentiale ([V]vs. SCE) von Triarylboranen und -alanen^{a)}

Verbindung	E _{red1}	E _{red2}	K
1	–1.63 (qr) ^{b)}		
2	–1.79		
3	–1.85		
4	–1.94		
5	–2.65 (ir) ^{c)}		
6	–2.70 (ir) ^{c)}		
7 ^{d)}	–2.16		
8	–1.39	–2.08	5.0 × 10 ¹¹
9	–1.47	–1.72	8.2 × 10 ⁴
1,4-Dinitrobenzol ³⁹⁾	–0.57	–0.90	3.9 × 10 ⁵
1,4-Dicyanobenzol ³⁹⁾ (Terephthalonitril)	–1.54	–2.39 ^{c)}	(3.9 × 10 ¹⁴)

a) In DMF/0.1 M TBAP an Glaskohlenstoffelektrode, wenn nicht anders angegeben. – b) (qr) = quasireversibel in THF an Pt-Elektrode¹²), zur Umrechnung siehe Text. – c) (ir) = irreversibel, kathodisches Peakpotential bei 100 mV/s. – d) Irreversible Oxidation, anodisches Peakpotential E^{pa} = +1.07 V bei 100 mV/s.

Die Bildung tetraedrischer at-Komplexe sollte durch Verwendung sperriger Aryl-Reste wie etwa der Mesityl-Gruppe zurückgedrängt werden. Schon der Austausch *nur einer* Phenyl-Gruppe durch den Mesityl-Rest in **2** bewirkt ein völlig verändertes elektrochemisches Verhalten; man beobachtet eine reversible Reduktion bei –1.79 V (Abb. 1A). Weitere Substitution von Phenyl durch Mesityl bewirkt zwar eine zusätzliche Erschwerung der Einelektronenreduktion, d. h. weitere kathodische Verschiebung des Potentials; die Re-

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von Triarylboranen und -alanen^{a)}

Verbindung	Mesityl-Gruppe			Phenyl-Gruppe			Lösungsmittel	Meßfrequenz [MHz]
	δ _{CH₃(o)}	δ _{H(m)}	δ _{CH₃(p)}	δ _{H(o)}	δ _{H(m)}	δ _{H(p)}		
1	–	–	–	–	7.2–2.8 (m, 15H)	–	CDCl ₃	60
2	1.89 (s, 6H)	6.78 (s, 2H)	2.27 (s, 3H)	7.65 (ddd, 4H)	7.35 (dd, 4H)	7.45 (tt, 2H) ^{b)}	CDCl ₃	300
3	2.00 (s, 12H)	6.82 (s, 4H)	2.30 (s, 6H)	7.51 (ddd, 2H)	7.33 (dd, 2H)	7.45 (tt, 1H) ^{c)}	CDCl ₃	270
4	1.70 (s, 18H)	6.71 (s, 6H)	2.21 (s, 9H)	–	–	–	THF	60
5	–	–	–	–	7.36 (ps, 15H)	–	CDCl ₃	300
6	2.30 (s, 18H)	6.75 (s, 6H)	2.40 (s, 9H)	–	–	–	CDCl ₃	60
7	2.06 (s, 12H)	6.80 (s, 4H)	2.30 (s, 6H)	7.44 (d, 2H)	6.60 (d, 2H) ^{d)}	3.04 (s, 6H) ^{e)}	CDCl ₃	300
8	2.04 (s, 24H)	6.82 (s, 8H)	2.34 (s, 12H)	–	7.45 (s, 4H)	–	CDCl ₃	60
9	2.01 (s, 24H)	6.70 (s, 8H)	2.29 (s, 12H)	–	7.57 (ps, 8H)	–	CDCl ₃	80

a) o: ortho-, m: meta-, p: para-Position. – b) ³J_{o,m} = 7.0 Hz, ⁴J_{o,o'} = 2.5 Hz, ⁴J_{o,p} = 1.5 Hz, ³J_{m,p} = 7.3 Hz, ⁴J_{m,m'} = 1.2 Hz. – c) ³J_{o,m} = 8.0 Hz, ⁴J_{o,o'} = 2.5 Hz, ⁴J_{o,p} = 1.5 Hz, ³J_{m,p} = 7.3 Hz. – d) ³J_{o,m} = 8.8 Hz. – e) H(NCH₃).

versibilität der Elektronenaufnahme bleibt dabei jedoch erhalten, und 2–4 bilden stabile Radikalanionen^{31,34}.

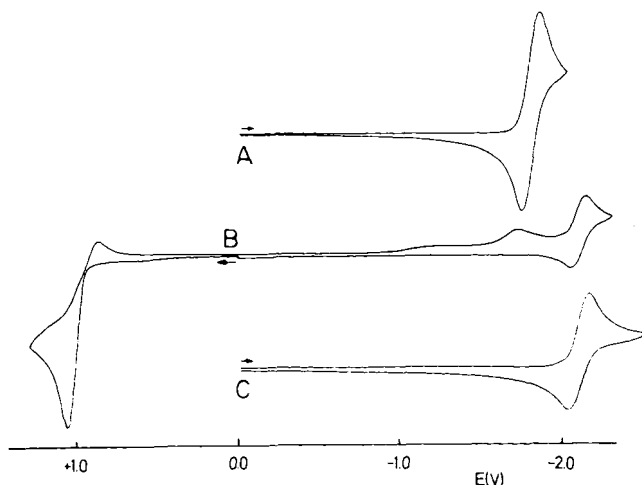
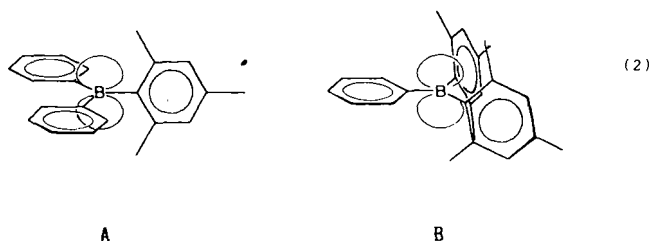


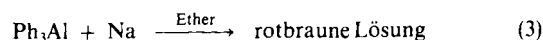
Abb. 1. Cyclovoltamogramme von 2 (A) und 7 (B,C) in DMF/0.1 M TBAP; (A) und (C) zeigen jeweils reversible Einelektronenreduktion, (B) zeigt irreversible Oxidation von 7 und das Auftreten von Zerfallsprodukten bei anschließender Reduktion (Registriereschwindigkeit 100 mV/s)

Aus dem Vergleich (Tab. 2) zu den Angaben für 4 im System von DuPont und Mills in THF/TBAP (reversible Stufe bei -3.0 V gegen Ag/AgClO_4)¹²) ergibt sich eine systembedingte Differenz von 1.06 V. Rein rechnerisch liefert dieses Inkrement ein Reduktionspotential (quasi-reversibel)¹²) für 1 von -1.63 V gegen SCE, womit sich für die Reihe $(\text{Mes})_n(\text{Ph})_{3-n}\text{B}$ ($n = 0,1,2,3$) ein kontinuierliches elektrochemisches Verhalten ergibt (Tab. 1).

Der Mesityl-Ring kann auf Grund elektronischer (+I-Effekt) und sterischer Gegebenheiten [geringe p_z/π -Überlappung, vgl. (2)] die negative Ladung nicht so gut delokalisieren wie das Phenyl-System; man beobachtet daher eine zunehmende Erschwerung der Elektroneinlagerung bei den Mesityl-reicheren Verbindungen. Die zu erwartenden Vorzugskonformationen der gemischt-substituierten Systeme 2 und 3 sind in (2A,B) skizziert; gegenüber dem Bor/Phenyl-Teil sollten die Mesityl-Gruppen auf Grund der Abstoßung durch *ortho*-Methyl-Substituenten jeweils eine stark verdrehte Konformation einnehmen^{9,11}). Festzuhalten bleibt, daß 1 durch Reduktion kinetisch instabil wird; als „günstigstes“ System mit ausreichender Beständigkeit des Reduktionsproduktes durch Abschirmung bei gleichzeitig noch relativ niedrigem Potential ist 2 anzusehen: Eine Mesityl-Gruppe reicht offenbar bereits zur Stabilisierung des Radikalanions aus!



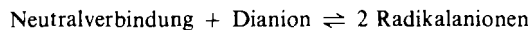
Die ESR-spektroskopisch nachweisbare Stabilität von durch Alkalimetallreduktion erzeugtem „1⁻“²⁷) ist offenbar einem Ionenpaar-Effekt zu verdanken^{12,28}). Für die Triarylaluminium-Verbindungen 5 und 6 konnten im Einklang mit ESR-Experimenten (s. u.) nur kathodische Peakpotentiale der irreversiblen Reduktion bestimmt werden. Ursachen hierfür mögen die geringere räumliche Abschirmung^{24b}) oder die mangelnde Neigung zur Ausbildung von Ionenpaar-Komplexen²⁸) mit Alkalimetall-Kationen sein. In dem von Krause und Polack²⁹) beschriebenen Experiment (3)



wurde zwar ein paramagnetisches Produkt postuliert, das aber nicht als 5⁻ charakterisiert werden konnte. Von den Triarylaluminium-Verbindungen 5 und 6 ließen sich keine beständigen Radikalanionen herstellen. 5 zeigte bei der Reduktion mit Kalium in THF zunächst eine rotbraune Farbe, die nach längerem Alkalimetallkontakt in Grün überging. Eine ESR-spektroskopische Untersuchung dieser grünen Lösung deutete auf ein Zersetzungsprodukt, das Radikalanion von Biphenyl^{27,30}), hin. Von den beständigen Radikalanionen^{3,28,31–33}) der Triarylborane wurden extrem linienreiche ESR-Spektren erhalten⁷), über deren Analyse mit Hilfe von Doppel- und Dreifachresonanz-Techniken (ENDOR, TRIPLE) an anderer Stelle berichtet wird³⁴).

Die in *para*-Stellung Donor/Akzeptor-substituierte Verbindung 7 zeigt reversibles Reduktionsverhalten bei recht negativem Potential (Abb. 1C) sowie eine irreversible Oxidationsstufe mit einem anodischen Peakpotential bei $+1.07$ V gegen SCE (Abb. 1B). Beide Effekte sind auf die starke Donorwirkung des Dimethylamino-Substituenten zurückzuführen, leider ist das bei der Einelektronenoxidation entstehende Radikalkation nicht beständig.

Im Vergleich zu Nitrobenzol (-1.31 V vs. SCE)^{35a}) und Cyanobenzol (=Benzonitril, -2.32 V vs. SCE)^{35b}) nimmt das Dimesitylborylbenzol (3) eine mittlere Stellung ein, der Akzeptor-Substituenteneffekt von Mes_2B sollte daher detailliert an *para*-disubstituierten Derivaten 8 und 9 untersucht und mit den Ergebnissen für andere Bis(Akzeptor)-substituierte Aromaten verglichen werden. Entsprechend der zweifachen Substitution mit Atomen mit einem leeren p_z -Orbital existieren für diese Verbindungsklasse zwei reversible Reduktionspotentiale, wodurch sich die Stabilitätskonstante K des Radikalanions berechnen läßt (4)³⁶).



$$K = \frac{[\text{Radikalanion}]^2}{[\text{Neutralverbindung}] \times [\text{Dianion}]}$$

$$\lg K = (E_{\text{red1}} - E_{\text{red2}})/0.059 \text{ V} \quad (4)$$

Die Verbindungen 8 und 9 zeigen in der Tat jeweils zwei reversible Reduktionspotentiale (Abb. 2, Tab. 2). Verbindung 8 läßt sich trotz des kleineren π -Systems leichter reduzieren als Verbindung 9, die Differenz $E_{\text{red1}} - E_{\text{red2}}$ beträgt bei 8 0.69 V, bei Verbindung 9 jedoch nur 0.25 V. Die außerordentlich große Differenz zwischen den beiden Reduktionspotentialen für Verbindung 8 zeigt eine große Stabilität

($K = 5.0 \times 10^{11}$) des violetten Radikalanions an, das sich formal als gemischtvalente Zwischenstufe $[B^{III} \cdot B^{II}]$ beschreiben läßt (5). Damit in Einklang ist auch das negativere Reduktionspotential und das Fehlen einer zweiten reversiblen Reduktionsstufe für Verbindung 3; ESR/ENDOR-Untersuchungen^{7,27,31,34}) haben gezeigt, daß die Spindichte an den Bor-Zentren erheblich, an den CH- π -Zentren jedoch relativ gering ist, und daß die Radikalanion-Zwischenstufen $8^{\cdot-}$ und $9^{\cdot-}$ somit als „Phenylloge“ bzw. „Biphenylloge“ von Diboran-Radikalanionen³³) aufgefaßt werden können.

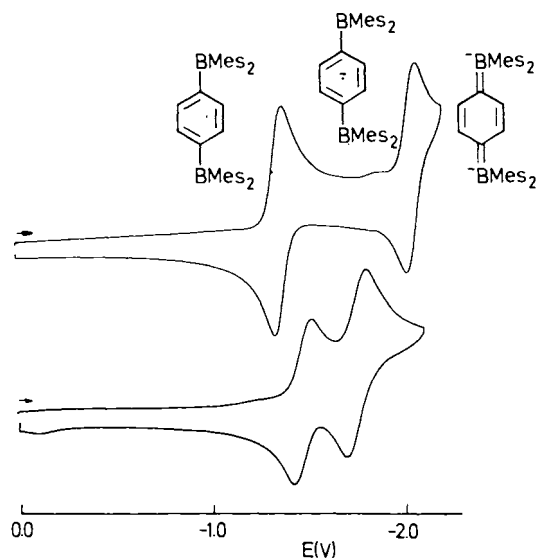
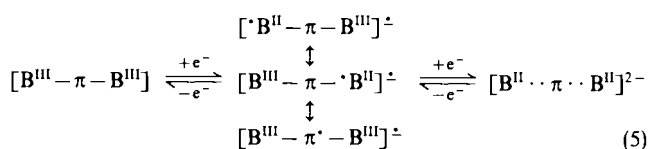


Abb. 2. Cyclovoltammogramme für zweistufige Einelektronenreduktion von 8 (oben) und 9 (unten) in DMF/0.1 M TBAP

Die geringere Stabilitätskonstante für das Radikalanion von 9 ergibt sich aus der schwierigeren Bildung des Radikalanions, aber der leichteren Bildung des Dianions. Innerhalb des Konzepts gemischtvalenter Verbindungen³⁷) entspricht dies einer schwächeren elektronischen „Kommunikation“ zwischen den Bor-Akzeptor-Zentren durch das größere und mit geringerer LUMO-Elektronendichte³⁷) an den Substitutionsatomen versehene π -System. Die elektrochemisch beständigen Dianionen sind isoelektronisch¹⁵) mit *p*-Phenylendiamin- bzw. Benzidin-Dikationen und lassen sich als chinoide Systeme formulieren (Abb. 2).



Zum Verständnis des unterschiedlichen elektrochemischen Verhaltens wurden daher für das delokalisierte 8- π -Zentren-System 8 und das konjugierte 14- π -Zentren-System 9 Hückel-Molekül-Orbital-Störungsrechnungen^{16,28,38}) durchgeführt, bei denen der Coulomb-Integral-Parameter h_B der Bor-Zentren variiert wurde. Trägt man den Verlauf der Orbitalenergien der LUMOs (Abb. 3) für beide Systeme gegen h_B auf, so ergibt sich für wenig negatives h_B (schwache π -Akzeptorwirkung) ein niedrigeres LUMO, d. h. leichtere

Elektronenaufnahme durch das größere π -System. Bei negativeren h_B -Werten ($h_B \leq -1.0$), d. h. bei stärkerer π -Akzeptorwirkung durch die Bor-Zentren, sollte dagegen das kleinere π -System leichter reduzierbar sein. Offenbar gilt letzteres für den Übergang von der Neutralverbindung zum Radikalanion; bei der Einlagerung eines zweiten Elektrons ist die Akzeptorwirkung durch die Bor-Zentren auf Grund der schon vorhandenen negativen Ladung soweit reduziert, daß hier das größere π -System bevorzugt wird. Dieser Ladungseffekt für den Parameter h_B , d. h. $h_B < h_{B-}$ findet seine Parallele⁷) in der etablierten Beziehung $h_N < h_{N+}$ ³⁸).

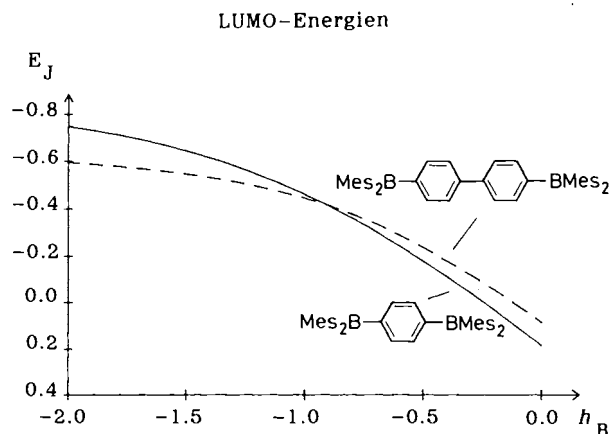


Abb. 3. HMO-Korrelationsdiagramm für die LUMO-Energien von Bora- π -Systemen in Abhängigkeit vom Coulomb-Integral-Parameter h_B für die Bor-Zentren ($k_{CB} = k_{CC} = 1.0$)

Vergleicht man schließlich die Erniedrigung des Reduktionspotentials durch zwei *para*-ständige Akzeptorsubstituenten am Benzol (Tab. 2)³⁹), so ergibt sich für die Akzeptorstärke wie bei monosubstituierten Systemen die Reihenfolge $NO_2 > B(Mes)_2 > CN$.

Elektronenspektren

In Tab. 3 sind die langwelligsten Absorptionsmaxima der Triarylborane und -alane 1–9 zusammengefaßt, Daten für 1, 4, 5 und 6 waren in der Literatur vorhanden^{40,41}).

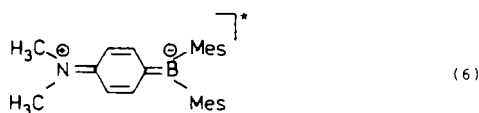
Tab. 3. Absorptionsmaxima λ_{max} [nm] von Triarylboranen und -alanen

Verbindung	in Cyclohexan	in Methylcyclohexan
1	280	287 ^{40,41}
2	319	
3	324	
4	335	331 ⁴¹
5	279	260 ⁴¹
6	354	280 ⁴¹
7	355 (353 ⁴)	
8	340	
9	339	

Tab. 3 zeigt, daß Substitution von Phenyl durch Mesityl eine Verringerung des Abstandes zwischen HOMO und

LUMO herbeiführt. Da andererseits die Elektroneneinlagerung in dieser Reihenfolge (1 → 4) schwieriger wird (Anhebung des LUMOs), ist für diesen Effekt eine überkompensierende Destabilisierung des HOMOs auf Grund der π -elektronenreichen Mesityl-Gruppen verantwortlich zu machen⁴²⁾. Eine wesentliche geometrische Veränderung bei der Elektroneneinlagerung ist für diese Verbindungen nicht auszuschließen, jedoch auf Grund der sterischen Hinderung insbesondere der Mesityl-substituierten Systeme nicht sehr wahrscheinlich^{24,42)}.

Absorbieren die Bis-borane **8** und **9** noch etwas längerwellig, so wird die stärkste bathochrome Verschiebung jedoch für **7** beobachtet. Bei solchen 1,4-Donor/Akzeptor-substituierten Benzolen, wie etwa auch bei *p*-Nitroanilinen, kann der relativ leicht erreichbare erste angeregte Zustand entsprechend (6) beschrieben werden^{4,18)}.



Nach Untersuchungen von Glogowski, Williams und Mitarbeitern⁴⁾ wie auch eigenen elektrochemischen und ESR-spektroskopischen³⁴⁾ Messungen zufolge kann Verbindung **7** im ersten angeregten Zustand tatsächlich mit einer derartigen Grenzstruktur (6) beschrieben werden; solche Grenzstrukturen dienen auch der Interpretation chemischer Reaktivität⁴³⁾. In Einklang mit den vorherigen Ergebnissen ist der Effekt bei *p*-Nitroanilinen größer, das Absorptionsmaximum langwelliger als bei Verbindung **7**⁴⁾. Voraussetzung für eine effektive Resonanz in **7**^{*} ist ein hoher Grad an Koplanarität zwischen den p_z -Orbitalen des Bors und des Stickstoffs und dem vermittelnden π -System des zentralen Phenyl-Rings; am Bor-Zentrum sollte diese Koplanarität durch die Verdrillung der beiden Mesityl-Ringe gewährleistet sein (2B)^{11b)}.

Die relativ leichte Charge-Transfer-Elektronenanregung⁴⁴⁾ ($R_2N \rightarrow R_2B$) in **7** ergibt sich bereits aus den elektrochemischen Daten: Die Differenz $E_{red} - E_{ox} \approx -3.2$ V aus anodischem Oxidations- und Reduktionspeakpotential kann mit der Anregungsenergie am Absorptionsmaximum (355 nm \approx 3.49 eV) korreliert werden. Wegen des Franck-Condon-Effekts („vertikale“ Anregung in schwingungsangeregte Zustände) ist diese optische Energie etwas größer als die elektrochemische Potentialdifferenz⁴⁴⁾.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß in π -Konjugation stehende Borane tatsächlich „normales“ Redoxverhalten bei homo- und heterogenem Elektronentransfer aufweisen können, sofern sie gegenüber Koordinationsaufweitung oder Elektrodenadsorption durch mindestens einen Mesityl-Substituenten sterisch „geschützt“ sind (vgl. 2A). Diese kinetische Stabilisierung muß jedoch mit einer geringen thermodynamischen Destabilisierung, einer Erschwerung der Elektroneneinlagerung auf Grund der Donorwirkung von Mesityl, erkauft werden. Wie entsprechende Versuche erge-

ben haben, bewirkt diese Abschirmung jedoch gleichzeitig das Ausbleiben von Lewis-Säure/Base-Komplexbildung z. B. mit sterisch anspruchsvolleren Aminen, so daß die Bor-organischen Redoxsysteme in erster Linie als *outer-sphere*-Elektronenübertragungs-Reagenzien^{17,45)} anzusehen sind. Die auch für **8** und **9** noch recht negativen Potentiale machen eine Anwendung nur in aprotischen Lösungsmitteln, etwa an Stelle von Benzophenon- („Ketyl“-) oder Naphthalin-Radikalanionen, möglich; solchen Reagenzien kann jedoch eine wichtige Schlüsselfunktion für die Synthese neuer metallorganischer Verbindungen zukommen⁴⁵⁾.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für großzügige Förderung dieser Arbeit, sowie der Hoechst AG für ein Karl-Winnacker-Stipendium (W. K.).

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in gereinigten, trockenen Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60, Varian CFT 20, Bruker WH 270, Bruker AM 300; als interner Standard diente Tetramethylsilan. — ESR-Spektren: Varian E 9. — UV/VIS-Spektren: Pye-Unicam SP 1800. — Massenspektren: Varian CH 7. — Cyclische Voltammetrie: PAR-System 173/175, Dreielektroden-Konfiguration mit Glaskohlenstoff-Arbeits- und ges. Kalomel-Referenzelektrode (SCE); Spannungsvorschub 100 mV/s, Elektrolytlösung bestehend aus getrocknetem DMF/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat.

Die Verbindungen **1** und **4** waren kommerziell erhältlich, Triphenylboran mußte zur Erzielung UV-spektroskopisch einwandfreier Messungen⁴²⁾ zweimal im Hochvakuum sublimiert werden. Die Borane **3** und **7** wurden entsprechend Literaturvorschriften^{4,21)} unter Verwendung von Dimesitylfluoroboran⁶⁾ hergestellt. Die Triarylalane **5** und **6** (als THF-Komplexe) waren ebenfalls nach Literatur zugänglich^{23,24a)}.

Mesityldiphenylboran (2): Aus 1.0 g (41 mmol) Magnesium und 6.2 ml (41 mmol) 2-Brommesitylen werden in 80 ml Ether ein Grignard-Reagenz („MesMgBr“) hergestellt und zur Vervollständigung der Reaktion 16 h zum Rückfluß erhitzt. 10.0 g (7.3 ml, 0.041 mol) Bromdiphenylboran⁴⁷⁾ werden darauf in 100 ml Ether gelöst und zu der abgekühlten Grignard-Lösung getropft. Nach 1stdg. Erhitzen zum Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 100 ml *n*-Hexan aufgenommen, kurz zum Rückfluß erhitzt, heiß filtriert, das Filtrat eingeeengt und bei -28°C auskristallisiert. Nach Trocknung i. Vak. erhält man 5.1 g (44%) eines farblosen Pulvers.

$C_{21}H_{21}B$ (284.2) Ber. C 88.75 H 7.45 Gef. C 87.62 H 7.52

B,B',B'-Tetramesityl-*p*-phenylendiboran⁷⁾ (8): Aus 1.06 g (4.5 mmol) 1,4-Dibrombenzol und 0.22 g (9.1 mmol) Magnesium werden in 40 ml THF durch 16stdg. Erhitzen zum Rückfluß das Di-Grignard-Reagenz hergestellt. Dazu gibt man eine Lösung von 2.70 g (10.1 mmol) Fluordimesitylboran⁶⁾ in 20 ml THF. Nach 2 h Rückflußerhitzen wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen und erhitzt, heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Umkristallisation aus *n*-Heptan und *n*-Hexan erhält man 0.23 g (9%) eines farblosen Produkts.

$C_{42}H_{48}B_2$ (574.5) Ber. C 87.81 H 8.42 Gef. C 87.55 H 8.66

B,B',B'-Tetramesityl-4,4'-diborylbiphenyl (9): 1.2 g (3.85 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl und 0.2 g (8.23 mmol) Magnesium werden in 100 ml THF bis zur Bildung des Grignard-Reagenzes zum Rückfluß erhitzt. Darauf wird eine Lösung von 2.4 g (8.95 mmol) Fluordi-

mesitylboran in 50 ml THF zugegeben und 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen, kurz zum Rückfluß erhitzt und heiß filtriert. Nach Einengen des Filtrats wird der verbleibende Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen, kurz zum Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und auf 4 °C abgekühlt. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abgetrennt und erst aus Toluol/*n*-Hexan (1:1), dann aus Acetonitril umkristallisiert, wobei 0,9 g (26%) eines Solvats (ca. 0,5 mol Acetonitril) auskristallisieren. — MS: $m/z = 650 [M^+]$, 531, 412.

$C_{48}H_{52}B_2 \cdot 0,5 C_2H_3N$ (671,1) Ber. C 87,70 H 8,04 N 1,04
Gef. C 85,10 H 8,34 N 1,50

CAS-Registry-Nummern

1: 960-71-4 / 2: 120943-50-2 / 3: 65881-97-2 / 4: 7297-95-2 / 5: 841-76-9 / 6: 58336-22-4 / 7: 38196-30-0 / 8: 92011-77-3 / 9: 120965-85-7 / 2-Brommesitylen: 576-83-0 / 1,4-Dibrombenzol: 106-37-6 / 4,4'-Dibrombiphenyl: 92-86-4 / Bromdiphenylboran: 5123-17-1 / Fluordimesitylboran: 436-59-9

- ¹⁾ N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **26** (1983) 55.
²⁾ H. C. Brown, *Angew. Chem.* **92** (1980) 675.
³⁾ H. Bock, W. Fuss, *Z. Naturforsch., Teil B.* **26** (1971) 525.
⁴⁾ J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **38** (1972) 229.
^{5a)} M. E. Glogowski, P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, T. H. Reagan, *J. Organomet. Chem.* **54** (1973) 51. — ^{5b)} M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **195** (1980) 123. — ^{5c)} M. E. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 1. — ^{5d)} M. E. Glogowski, N. Zumbulyadis, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **231** (1981) 97.
^{6a)} A. Pelter, B. Singaram, L. Williams, J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 623. — ^{6b)} A. Pelter, S. Singaram, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 1433. — ^{6c)} A. Pelter, D. Buss, E. Colclough, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 297.
⁷⁾ W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 615.
^{8a)} M. Graßberger, *Organische Borverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1971. — ^{8b)} Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 13a–c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1982–1984.
⁹⁾ C. J. Cardin, H. E. Parge, J. W. Wilson, *J. Chem. Res. (S)* **1983**, 93.
^{10a)} C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 313. — ^{10b)} R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 372. — ^{10c)} M. Pilz, J. Allwohn, R. Hünold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1370. — ^{10d)} H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1984) 1603.
^{11a)} X. Feng, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4615. — ^{11b)} J. J. Eisch, B. Shafii, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2526. — ^{11c)} M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2541. — ^{11d)} H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 144. — ^{11e)} R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 446. — ^{11f)} R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3919. — ^{11g)} R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1306. — ^{11h)} R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* **5** (1986) 1916.
¹²⁾ T. J. DuPont, J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6375.
¹³⁾ J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed, *Chem. Rev.* **85** (1985) 51.
¹⁴⁾ M. F. El-Shazly, *J. Electroanal. Chem.* **89** (1978) 199.
¹⁵⁾ W. Kaim, *Angew. Chem.* **92** (1980) 940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 911.
¹⁶⁾ W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, P. Hänel, H. Bock, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 4206.
¹⁷⁾ J. Baumgarten, C. Bessenbacher, W. Kaim, T. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 2126.
¹⁸⁾ H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, S. 493, Academic Press, New York 1967.
¹⁹⁾ D. H. Geske, J. H. Ragle, M. A. Bamberek, A. C. Bulch, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 987.
²⁰⁾ Vgl. G. E. Coates, M. L. H. Greene, K. Wade, *Organometallic Compounds*, Bd. 1, 3. Aufl., S. 212, Methuen, London 1976.
²¹⁾ J. W. Wilson, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 1.
²²⁾ H. C. Brown, V. H. Dodson, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2302.
²³⁾ T. A. Neely, W. W. Schwarz, H. W. Vaughan, *Organic Syntheses* **45** (1965) 107.
^{24a)} W. Seidel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **524** (1985) 101. — ^{24b)} J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. M. Rahman, O. Mols, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **5** (1986) 1812.
²⁵⁾ *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Bd. 1, 1131 B, 1970.
²⁶⁾ J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
²⁷⁾ J. E. Leffler, G. B. Watts, T. Tanigaki, E. Dolan, D. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6825.
²⁸⁾ W. Kaim, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3789, *Coord. Chem. Rev.* **76** (1987) 187.
²⁹⁾ E. Krause, H. Polack, *Chem. Ber.* **59** (1926) 1428.
³⁰⁾ F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
^{31a)} S. I. Weissman, H. van Willigen, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2285. — ^{31b)} R. G. Griffin, H. van Willigen, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 86.
³²⁾ Vgl. J. R. M. Giles, B. P. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 743.
³³⁾ H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **93** (1981) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 870.
³⁴⁾ A. Schulz, W. Kaim, H. Herrmann, H. Bock, Manuskript in Vorbereitung.
^{35a)} K. S. V. Santhanam, L. O. Wheeler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1386. — ^{35b)} D. E. Bartak, K. J. Houser, B. C. Rudy, M. D. Hawley, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7526.
³⁶⁾ K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **90** (1978) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 875.
³⁷⁾ S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1146.
³⁸⁾ E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
³⁹⁾ U. Lechner-Knoblauch, *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1984; vgl. auch H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *Z. Naturforsch., Teil B.* **40** (1985) 1463.
⁴⁰⁾ B. G. Ramsey, J. E. Leffler, *J. Phys. Chem.* **67** (1963) 2243.
⁴¹⁾ K. L. Rogozhin, A. N. Rodinov, D. N. Shigorin, N. L. Shervardina, K. A. Kocheskov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 1993.
⁴²⁾ B. G. Ramsey, *J. Phys. Chem.* **70** (1966) 611.
⁴³⁾ K. Horner, U. Kaps, G. Simons, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 1.
⁴⁴⁾ W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann, *Chem. Unserer Zeit* **21** (1987) 50.
^{45a)} H. Taube, *Angew. Chem.* **96** (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 329. — ^{45b)} L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1987.
⁴⁶⁾ Vgl. P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* **98** (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 164.
⁴⁷⁾ H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **11** (1968) 399.

[95/89]