

Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, XLI^[1]**Bis(η^6 -anilin)chrom: Synthese, Redoxverhalten und Brønsted-Basizität**

Christoph Elschenbroich*, Stefan Hoppe und Bernhard Metz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 18. August 1992

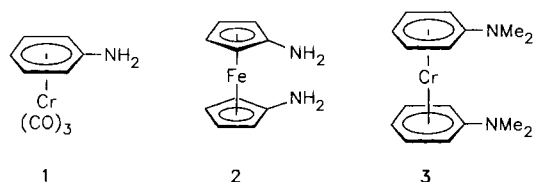
Key Words: Chromium complexes / Aniline as an η^6 -ligand / Voltammetry, cyclic / Nernst-Clark plots / Acid dissociation constants**Metal π Complexes of Benzene Derivatives, XLI^[1]. – Bis(η^6 -aniline)chromium: Synthesis, Redox Properties and Brønsted Basicity**

Bis(η^6 -aniline)chromium (**6**) has been prepared by protodesilylation of its *N,N,N',N'*-tetrakis(trimethylsilyl) derivative **5**, which is accessible by metal-atom ligand-vapor cocondensation (cc). Bis(η^6 -dimethylaniline)chromium (**3**) is obtained directly from cc. The couples **3**^{+ / 0} and **6**^{+ / 0} feature the most negative redox potentials $E_{1/2}$ ever reported for bis(arene)-metal complexes. According to EPR spectroscopy, applied to the radical cations **3**^{•+} and **6**^{•+} the site of oxidation is largely localized on the metal. The pH dependence of $E_{1/2}$ is cast in Nernst-Clark plots, whose breaks supply the pK_s values of the

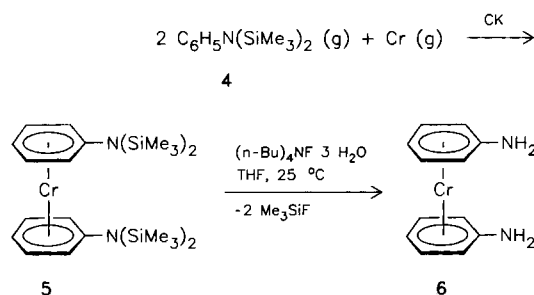
mono- and diprotonated forms of **3** and **6**. η^6 -Coordination to Cr⁰ increases the basicity of aniline by three pK units, whereas η^6 -coordination to Cr^I effects a decrease by more than seven pK units. The first and second dissociation constants of the organometallic bis(ammonium) ions **3**(H⁺)₂ and **6**(H⁺)₂ differ by 2.7 pK units. This interval reflects the interaction of the two basic centers in **3** and **6** which approaches that of *p*-phenylenediamine. Thus, conjugation across the bis(η^6 -arene)chromium unit is virtually uninhibited.

Zu den organischen Grundkörpern, die noch nicht homoleptisch an Übergangsmetalle koordiniert wurden, gehört auch das Anilin. Angesichts der grundsätzlichen Bedeutung dieses einfachsten aromatischen Amins erscheint das Studium seiner Eigenschaften im η^6 -gebundenen Zustand, der die NH₂ Gruppe für Folgereaktionen frei hält, wünschenswert. Die Reaktivität des lange bekannten (η^6 -Anilin)(tricarbonyl)chroms (**1**)^[2] ist vorwiegend durch elektronische Effekte der Carbonylliganden geprägt. Das nur unvollständig charakterisierte 1,1'-Diaminiferrocen (**2**) wird als Verbindung geringer Stabilität und hoher Oxidationsempfindlichkeit beschrieben^[3]. Bis-(dimethylamino- η^6 -benzol)chrom wurde durch Metallatom-Ligand-Cokondensation (CK) erhalten^[4], die aber für Anilin selbst versagt. Auch der Einsatz von Anilin in der Fischer-Hafner-Synthese sowie Versuche einer reduktiven $\sigma \rightarrow \pi$ -Umlagerung von (C₆H₅NH₂)₂CrCl₂ erwiesen sich als ungeeignet^[5].

Bis(anilin)chrom (**6**) wird nach Sublimation als rotbraunes, feinkristallines bis 228 °C stabiles Produkt erhalten, das in THF und Wasser gut, in Toluol mäßig löslich ist. ¹H- und ¹³C-NMR Daten von **3**, **5** und **6** sind in Tab. 1 gesammelt. Eine hervorstechende Eigenschaft von **6** ist dessen außerordentlich hohe Luftempfindlichkeit. Diese ist eine Folge des Reduktionspotentials $E_{1/2}(\mathbf{6}^{+/0}) = -1.18$ V (H₂O, pH ≥ 8), das den bislang am stärksten negativen, für ein Bis(benzol)chrom-Derivat gemessenen Wert darstellt (Tab. 2). Er unterschreitet den Wert für **3**^{+ / 0} ($E_{1/2} = -1.15$ V in H₂O, pH ≥ 8 ^[7]), im Einklang mit der Erfahrung, daß β -Alkylreste in peripheren Substituenten an Bis(arene)metall-Komplexen die Oxidationsstufe Null stabilisieren^[8]. Wie der cyclovoltammetrischen Kurve (Abb. 1) zu entnehmen ist, sind die auf die Stufe **6**^{+ / 0} folgenden Oxidationen irreversibel.



Zur Synthese des Bis(η^6 -anilin)chroms (**6**) haben wir daher, wie im Falle von Bis(η^6 -pyridin)chrom^[6], auf Trimethylsilylreste als Schutzgruppen zurückgegriffen. So läßt sich das durch Cokondensation darstellbare, braune, sublimierbare, in THF, Toluol und Petrolether gut lösliche Di[bis(trimethylsilyl)amino- η^6 -benzol]chrom (**5**) mittels (*n*Bu)₄NF · 3 H₂O zu **6** protodesilylieren.



Erstoxidation, bewirkt durch Luftsauerstoff oder durch 4-Pyridincarbaldehyd, führt zu den stabilen Radikalkationen

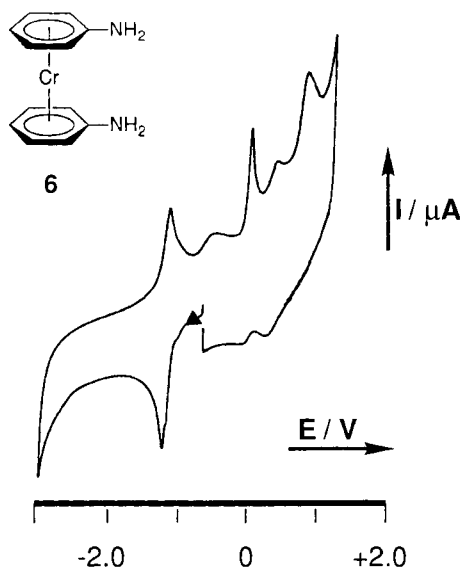
Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe **3**, 3H_2^{2+} , **5** und **6** sowie der entsprechenden freien Liganden; Verschiebungen gegen internes TMS bei 320 K

	9	6	4	5		8	3	8H^+	3H_2^{2+}
$\delta\text{H}(2,6)$	[a] 6.52m	[a] 4.09d	[b] 6.89d	[c] 4.12d	$\delta\text{H}(2,6)$	[b] 6.70d	[c] 4.30d	[e] 7.58m	[e] 4.91d
$\delta\text{H}(3,5)$	6.99t	4.035	7.19t	4.31m	$\delta\text{H}(3,5)$	7.20t	4.38t	7.58m	4.62t
$\delta\text{H}4$	6.52m	3.87t	7.04t	4.31m	$\delta\text{H}(4)$	6.68t	4.19t	7.58m	4.67t
$\delta\text{H}(\text{NH}_2)$	4.31bs	2.99bs			$\delta\text{H}(5,\text{Me})$	2.89s	2.51s	3.24s	2.95s
$\delta\text{H}(\text{SiMe}_3)$			0.05s	0.27s	$\delta\text{H}(6,\text{NH})$	-		8.49bs	8.42bs
$\delta\text{C}(1)$	149.46	110.69	147.96	113.02	$\delta\text{C}(1)$	150.61	117.08	143.41	111.52
$\delta\text{C}(2,6)$	115.34	68.68	130.18	77.47	$\delta\text{C}(2,6)$	112.60	64.56	121.38	71.52
$\delta\text{C}(3,5)$	129.85	74.06	128.38	73.95	$\delta\text{C}(3,5)$	129.01	72.11	131.58	76.52
$\delta\text{C}(4)$	117.65	74.49	123.50	73.62	$\delta\text{C}(4)$	116.57	74.07	131.34	78.67
$\delta\text{C}(5,\text{SiMe}_3)$			3.44	2.06	$\delta\text{C}(5,\text{Me})$	40.55	41.96	47.97	48.45
$^1\text{J}(\text{C}2,\text{H}2)$	155.10	159.50	166.96	154.89	$^1\text{J}(\text{C}2,\text{H}2)$	154.86	164.39	163.47	173.81
$^1\text{J}(\text{C}3,\text{H}3)$	155.79	167.09	167.11	157.15	$^1\text{J}(\text{C}3,\text{H}3)$	157.46	165.77	164.60	173.66
$^1\text{J}(\text{C}4,\text{H}4)$	159.57	165.96	166.90	160.51	$^1\text{J}(\text{C}4,\text{H}4)$	160.84	166.13	159.81	174.89
$^1\text{J}(\text{C}5,\text{H}5)$			118.52	118.45	$^1\text{J}(\text{C}5,\text{H}5)$	135.01	134.230	145.41	144.76

[a] $[\text{D}_8]\text{THF}$. – [b] CDCl_3 . – [c] C_6D_6 . – [e] CD_3CN .Tab. 2. Cyclovoltammetrische Daten der Aminoderivate **3** und **6** sowie des Grundkörpers Bis(benzol)chrom (**15**)

	$E_{1/2}^{+/0}$ [V] ^[a]	ΔE_p [mV] ^[b]	r ^[c]	E_{pa} [V]
15	-0.67 ^[d,f]	61	1.0	1.14
3	-0.96 ^[d]	66	0.96	0.98
	-1.15 ^[e]	56	1.0	
6	-1.01 ^[d]	68	0.71	0.25
	-1.18 ^[e]	73	0.81	

[a] An Glaskohlenstoff gegen gesättigte Kalomelektrode, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$. – [b] $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. – [c] $r = I_{pa}/I_{pc}$. – [d] In $\text{DME}/0.1 \text{ M } (t\text{Bu})_4\text{NClO}_4$, 22°C . – [e] In $\text{H}_2\text{O}/0.2 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4$, $0.2 \text{ M CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $0.2 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ bei $\text{pH} = 11.5$. – [f] Lit.^[9].

Abb. 1. Cyclovoltammogramm für **6**, gemessen in $\text{DME}/0.1 \text{ M } (n\text{Bu})_4\text{NClO}_4$ bei 25°C , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

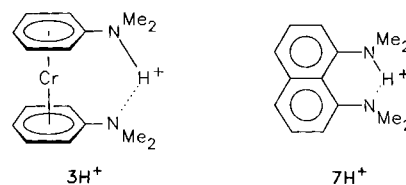
3^{+} , 5^{+} und 6^{+} , deren EPR-Parameter unauffällig sind (Tab. 3). Verglichen mit dem Grundkörper $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{+}$ ist in den Aminoderivaten Spindichte etwas stärker vom Zentralmetall auf die Liganden übertragen [vgl. die Kopplungskonstanten $a(^{53}\text{Cr})$ und $a(^1\text{H})$]. Eine Hyperfeinkopplung $a(^{14}\text{N})$ wird für die Komplexkationen 3^{+} , 5^{+} , 6^{+} , im

Gegensatz zu den Radikalkationen freier aromatischer Amine^[10], in denen das ungepaarte Elektron allerdings ein π -Orbital besetzt, nicht beobachtet.

Tab. 3. EPR-Daten der Radikalkationen 3^{+} , 5^{+} und 6^{+} in flüssiger (305 K) und starrer (140 K) Lösung in THF

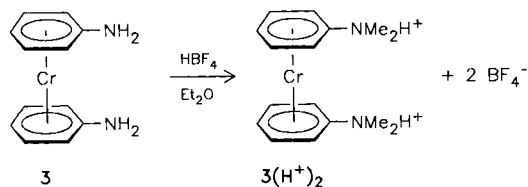
	6^{+}	5^{+}	3^{+}	
$a(^1\text{H})$	0.373	0.375	0.376	mT
$a(^{53}\text{Cr})$	1.717	1.710	1.725	mT
$\langle g \rangle$	1.9887	1.9888	1.9889	
g_{\parallel}	2.0021	2.0026	2.0023	
g_{\perp}	1.9823	1.9817	1.9823	

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der metallorganischen Diamine **3** und **6** werfen eine Reihe von Fragen zu ihrem Verhalten als Brønsted-Basen auf. Welchen Einfluß übt die Koordination von Cr^0 oder Cr^+ auf die Basizität des Anilins aus? Lassen sich die Komplexe **3** und **6** in zwei separaten Stufen protonieren? Profitiert gegebenenfalls die Monoprotonierung des Komplexes **3** von der räumlichen Anordnung der Aminogruppen? In der syn-periplanaren Form der Komplexe nähern sich die Aminogruppen auf einen Abstand von ca. 320 pm (Inter-Aren-Abstand), der dem $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand von 279 pm in 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **7**^[11], das extrem hohe Basizität aufweist, $\text{p}K_s(7\text{H}^+) = 12.1$ ^[12], nicht unähnlich ist. Die Zweitprotonierung von **7** erfordert hingegen extrem stark saure Medien – der Unterschied der $\text{p}K_s$ -Werte für Erst- und Zweitprotonierung von **7** wird auf 20 $\text{p}K$ -Einheiten geschätzt^[12c].

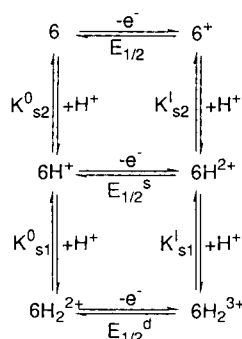


Im Gegensatz zu **7** verhält sich **6** jedoch wie ein „normales“ Diamin; Umsetzung mit $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ führt zum Di-

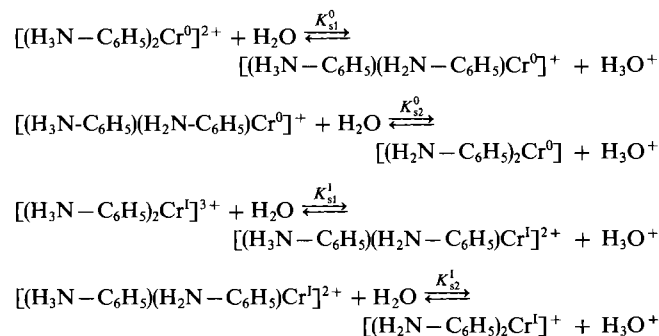
protonierungsprodukt $[3H_2][BF_4]_2$, in dessen 1H -NMR-Spektrum die Methylprotonen-Signale aufgrund raschen Austausches der $-NMe_2H^+$ -Protonen mit Protonen des Mediums als Singulett erscheinen. Im monoprotonierten $N-H\cdots N$ -verbrückten Kation $7H^+$ hingegen ist dieser Austausch soweit verlangsamt, daß eine Kopplung $^3J(H_{Me}, H_{NH})$ beobachtet wird^[12a].



Eine quantitative Ermittlung der Brønsted-Basizität von **3** und **6** kann über die Messung der pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale in Form von Nernst-Clark-Plots^[13] erfolgen. Hierzu sind die für Bis(anilin)chrom (**6**) relevanten Protonierungs- und Redox-Gleichgewichte in einem Schema zusammengefaßt, das durch 4 Säurekonstanten und 3 Redoxpotentiale bestimmt wird.



K_{s1}^0 , K_{s2}^0 und K_{s1}^1 , K_{s2}^1 bezeichnen die 1. bzw. 2. Säurekonstanten der diprotonierten Cr^0 - und Cr^I -Komplexe. $E_{1/2}^0$, $E_{1/2}^s$ und $E_{1/2}^d$ stehen für die Halbstufenpotentiale der nicht, einfach bzw. doppelt protonierten Komplexe.



Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom pH-Wert, gemessen bei konstantem pH-Wert (Nernst-Clark-Plot), folgt für den Fall eines einstufigen Redoxsystems mit zwei Protonierungsstufen der Beziehung^[13] in Gl. (1).

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{[H^+]^2 + K_{s1}^0 [H^+] + K_{s1}^0 K_{s2}^0}{[H^+]^2 + K_{s1}^1 [H^+] + K_{s1}^1 K_{s2}^1} \right] \quad \text{Gl. (1)}$$

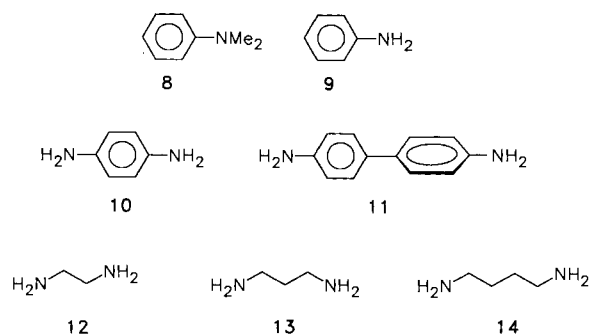
wobei Steigungswechsel des $E_{1/2}/pH$ -Profils gemäß der dort geltenden Identität $pH = pK_s$ die interessierenden Säurekonstanten $K_{s1,2}^0$ angeben. Ferner definiert dieses (Pourbaix-)Diagramm die Existenzbereiche der sechs möglichen Spezies. Die experimentellen Ergebnisse für **3** und **6** sind als $E_{1/2}/pH$ -Profile in den Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die unterschiedlichen Steigungen mV/pH spiegeln die Unterschiede im Protonierungsgrad ΔH^+ der jeweils im Gleichgewicht befindlichen oxidierten und reduzierten Form wider. So gilt für das Redoxpaar $6^{+/0}$ die Aussage in Tab. 4.

Tab. 4. Protonierungsgrad ΔH^+ und Steigung mV/pH in Abhängigkeit vom pH-Wert für das Redoxpaar $6^{+/0}$

Bereich	ΔH^+	mV/pH
$7.5 < pH$	0	0
$4.8 < pH < 7.5$	1	-57
$1.2 < pH < 4.8$	2	-110
$\approx -1.5 < pH < 1.2$	1	≈ -50
$(pH < \approx -1.5)$	0	0 ^[a]

^[a] Erwartet, aber nicht mehr beobachtbar.

Der vierte Steigungswechsel im stark sauren Bereich ($pH < \approx -1.5$), der zum zweiten Plateau führen sollte, auf dem $E_{1/2}$ vom pH-Wert wieder unabhängig ist, ließ sich nicht mehr ermitteln, da die Cyclovoltammogramme hier Irreversibilität zeigen. Somit entzieht sich pK_{s1}^1 der experimentellen Bestimmung. Die übrigen pK_s -Werte zu **3** und **6** sind mit Vergleichsdaten von *N,N*-Dimethylanilin (**8**), Anilin (**9**), *p*-Phenyldiamin (**10**), Benzidin (**11**) sowie aliphatischen Diaminen $H_2N[CH_2]_nNH_2$ (**12**) ($n = 2$) **13** ($n = 3$) und **14** ($n = 4$) in Tab. 5 aufgeführt.



Die Form des $E_{1/2}/pH$ -Diagramms, besonders die Steigungswechsel bei $pH = 7.65$ (**3**) und $pH = 7.53$ (**6**) zeigen, daß die beiden basischen Zentren in Wechselwirkung stehen. Verglichen mit den freien Liganden **8** und **9** ist die Basizität der Komplexe **3** und **6** in erster Stufe um 2.53 bzw. 2.93 pK-Einheiten erhöht. Dies ist eine Folge des $Cr(3d) \rightarrow \text{Aren}(\pi^*)$ -Bindungsbeitrages, der dem Ring eine negative Partialladung verleiht^[14] und die Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare der Aminogruppe mit den $\text{Aren-}\pi^*$ -Orbitalen schwächt. Die Abnahme der Basizität der Komplexe **3** und **6** in der Zweitprotonierung, ausgedrückt durch das Dissoziationsintervall $\Delta pK_{s1,2}^0$, beträgt 2.65 (**3**) und 2.73 (**6**) Einheiten. Hierfür sind sicher nicht elektrostatische Kräfte

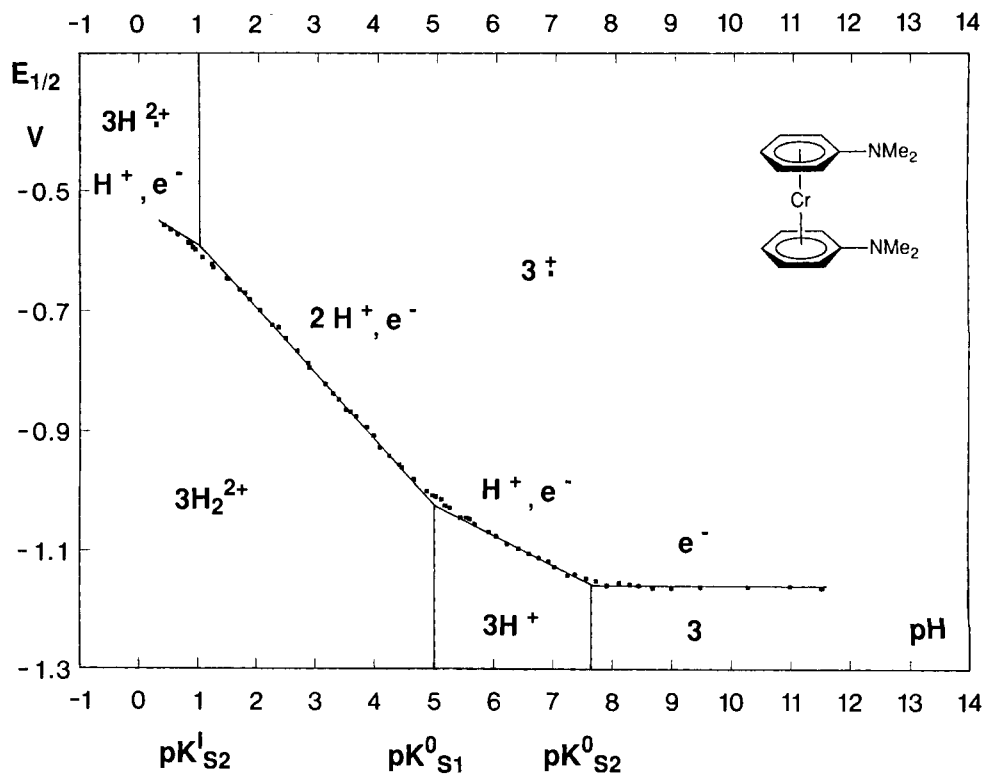


Abb. 2. pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials $E_{1/2}$ (Nernst-Clark-Plot) für das Paar $3^{+/0}$ in gepufferter wässriger Lösung bei 25°C; an Steigungswechselpunkten gilt jeweils $\text{pH} = \text{pK}_s$

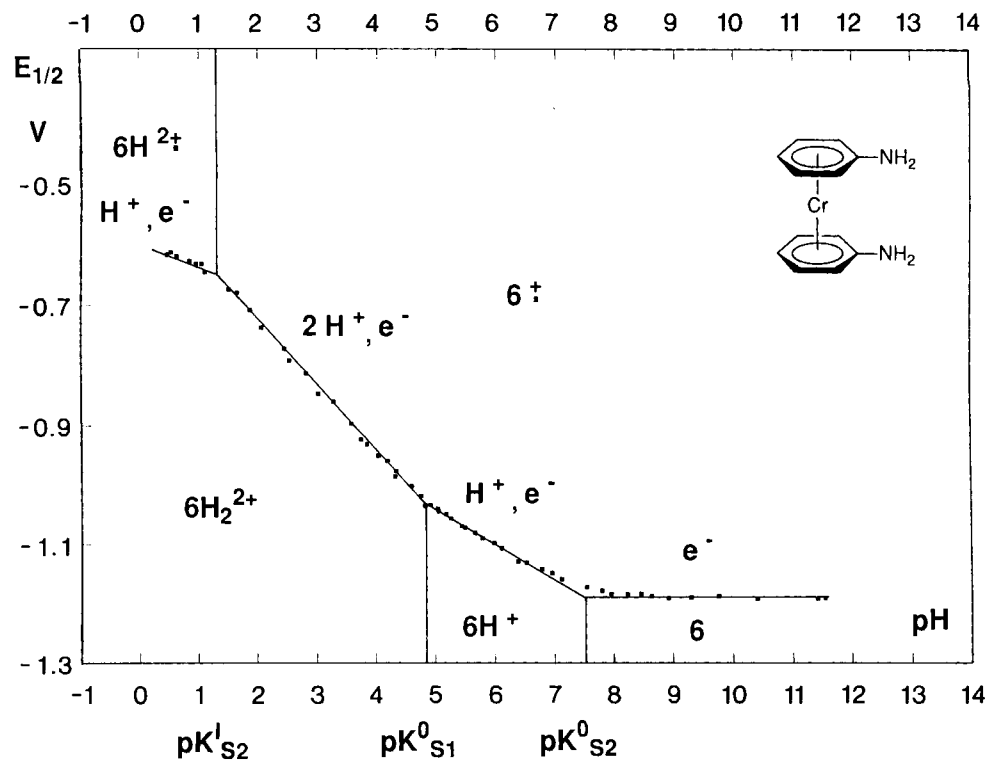


Abb. 3. pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials $E_{1/2}$ (Nernst-Clark-Plot) für das Paar $6^{+/0}$ in gepufferter wässriger Lösung bei 25°C

Tab. 5. Säureexponenten der protonierten Formen von Amino- und Dimethylamino-Derivaten des Bis(benzol)chroms und einiger Vergleichsverbindungen^[a]

	pK_{s1}^0	pK_{s2}^0	pK_{s2}^1	$\Delta pK_{s1,2}^0$	Lit.
3	5.00	7.65	≈ 1	2.65	
6	4.80	7.53	≈ 1	2.73	
7	≈ -8	12.3		≈ 20	[12]
8	5.12				[16]
9	4.60				[16]
10	2.70	6.16		3.46	[16]
11	3.85	4.95		1.10	[17]
12	6.90	9.95		3.05	[15]
13	8.48	10.47		1.99	[15]
14	9.30	10.40		1.10	[15]

[a] Ermittelt aus den Steigungswechsellagen der cyclovoltammetrisch bestimmten $E_{1/2}/pH$ -Profile. Die Exponenten 0, I (Cr⁰, Cr^I) entfallen für die metallfreien Vergleichsverbindungen.

allein ausschlaggebend, denn die Abstände $d(N\cdots N)$ der Aminogruppen in **3** und **6** (min. 320, max. 630 pm, $\Delta pK_{s1,2} = 2.65$ bzw. 2.73) übertreffen den Abstand in 1,2-Diaminoethan **12** (min. 245, max. 375 pm, $\Delta pK_{s1,2} = 3.05$) und 1,3-Diaminoethan **13** (min. 177, max. 480 pm, $\Delta pK_{s1,2} = 1.99$) beträchtlich. Für 1,4-Diaminobutan **14**, in dem die maximale Distanz der basischen Zentren der in **3** und **6** entspricht, wurde das kleine Dissoziationsintervall $\Delta pK_{s1,2} = 1.1$ ermittelt^[15a]. Somit ist Abnahme der Basizität von **3** und **6** in der Zweitprotonierung vorwiegend auf interannulare konjugative Effekte, vermittelt durch das Zentralmetall, zurückzuführen. Sie erreicht nicht ganz das für *p*-Phenylen-diamin (**10**) gefundene Ausmaß ($\Delta pK_{s1,2} = 3.46$), überschreitet aber das Intervall für Benzidin (**11**) ($\Delta pK_{s1,2} = 1.10$), in dem die Konjugation durch Orthogonalität der π -Systeme unterbrochen ist, wesentlich.

Die hohe Basizität der N-Atome in **3** und **6** macht diese Verbindung zu metallorganischen Liganden von der Art des Ethylendiamins. Ihrer Eignung zum Aufbau von Mehrkernkomplexen gelten laufende Untersuchungen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter N₂ durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit N₂ gesättigt. — ¹H-NMR (TMS interner Standard): Bruker AM 400 (400.13 MHz). — ¹³C-NMR: Bruker AM 400 (100.61 MHz). — EPR: Varian E 12 (9.2 GHz). — Cyclovoltmetrie (Glaskohlenstoffelektrode gegen GKE): Amel 552, 556, 563, Nicolet 2090-1, Kipp und Zonen BD 90. — Die Nernst-Clark-Plots für **3** und **6** wurden von wäßrigen Pufferlösungen (je 0.2 M an NaH₂PO₄, CH₃COONa und H₃BO₃) der Substrate ermittelt; die Einstellung der pH-Werte erfolgte durch Zugabe von 1.0 M HCl oder NaOH.

Di[bis(trimethylsilyl)amino- η^6 -benzol]chrom (**5**): In einer Cokondensationsapparatur werden im Laufe von 1.5 h 25 g (0.1 mol) Bis(trimethylsilyl)anilin (**4**) (beheiztes Einleitungsrohr) und 0.6 g Chrom aus einer widerstandsbeheizten Molybdänschleife bei 10⁻³ mbar/−196°C kokondensiert. Aufwärmen unter Argon auf 25°C liefert ein braunschwarzes Cokondensat. Dieses wird in Toluol aufgenommen, über Kieselgur/Glaswolle filtriert (G3-Fritte) und das

Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der braune Feststoff wird bei 90–100°C/10⁻³ mbar sublimiert. Man erhält **5** als braunes feinkristallines Material; Ausb. 400 mg (0.76 mmol, 6.6% bezogen auf verdampftes Chrom); Schmp. 92–93°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 527 [M⁺] (3.6), 289 [M⁺ − L] (100), 237 [L⁺] (13.5), 73 [SiMe₃⁺] (41.0), 52 [Cr⁺] (11.9).

C₂₄H₄₆CrN₂Si₄ (526.98) Ber. C 54.70 H 8.79 N 5.32
Gef. C 53.09 H 8.27 N 5.29

Bis(η^6 -anilin)chrom (**6**): Zu einer Lösung von 0.210 g (0.4 mmol) **5** in 50 ml THF wird eine zuvor entgaste Lösung von 0.51 g (1.6 mmol) Tetrabutylammonium-fluorid-trihydrat in 30 ml THF gegeben. Die braune Lösung verfärbt sich rotbraun. Es wird 2 h bei 25°C gerührt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der rotbraune Rückstand wird bei 120–130°C/2 × 10⁻³ mbar sublimiert. Man erhält so **6** in rotbrauner feinkristalliner Form; Ausb. 50 mg (0.21 mmol, 52%); Zers.-P. 228°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 239 [M⁺ + 1] (48.8), 238 [M⁺] (84.2), 145 [M⁺ − L] (94.7), 93 [L⁺] (95.9), 52 [Cr] (100).

C₁₂H₁₄CrN₂ (238.25) Ber. C 60.50 H 5.92 N 11.76
Gef. C 59.95 H 5.88 N 11.45

Bis(*N,N*-dimethyl- η^6 -anilinium)chrom-bis(tetrafluoroborat) 3(H⁺)₂(BF₄)₂: 0.235 g (0.77 mmol) **3**^[9] werden in 30 ml Et₂O gelöst und mit einer Lösung von 0.18 g (2 mmol) Tetrafluoroborsäure in 30 ml Et₂O versetzt. Der gebildete hellgrüne Niederschlag wird abfiltriert und aus Acetonitril durch Zugabe von Et₂O gefällt. Nach dem Trocknen im Hochvakuum verbleiben 180 mg eines feinkristallinen grünen Feststoffes. Dieser wird NMR-spektroskopisch untersucht.

C₁₆H₂₃BCrF₄N₂ (382.17)
Ber. C 50.33 H 6.07 N 7.33 (Monoprot.)
C₁₆H₂₄B₂CrF₈N₂ (469.98)
Ber. C 40.89 H 5.15 N 5.94 (Diprot.)
Gef. C 37.07 H 5.23 N 5.34

- [1] XL. Mitteilung: C. Elschenbroich, H. Burdorf, D. Mahrwald, B. Metz, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1992**, *47*, 1157. — S. Hoppe, Dissertation, Universität Marburg, **1991**.
- [2] E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, *W. Semmlinger, Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763.
- [3] [3a] G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4615; J. Boichard, J.-P. Monin, J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 851. — [3b] A. N. Nesmeyanov, V. N. Drozd, V. A. Sazonova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1963**, *150*, 321 (*Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 5196). — [3c] M. Herberhold, M. Ellinger, W. Kremnitz, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 227.
- [4] [4a] V. Graves, J. J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 577. — [4b] V. M. Lynch, M. O. Yoon, J. J. Lagowski, B. E. Davis, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1990**, *46*, 1094. — [4c] H. Brunner, H. Koch, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 65.
- [5] M. Roeber, *Dissertation*, Technische Universität München, **1966**.
- [6] C. Elschenbroich, J. Koch, J. Kroker, M. Wunsch, W. Massa, G. Baum, G. Stork, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1983.
- [7] Vgl. $E_{1/2}(3^{+/0}) = -1.075$ V (Acetonitril): H. Brunner, H. Koch, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 65.
- [8] Beispiel: $E_{1/2}[(1,4-R_2-\eta^6-C_6H_4)_2Cr^{+/0}] = -0.77$ V ($R = Me$) bzw. -0.69 V ($R = tBu$): E. Bilger, Dissertation, Universität Marburg, **1984**.
- [9] C. Elschenbroich, E. Bilger, B. Metz, *Organometallics* **1991**, *10*, 2823.
- [10] M. T. Melchior, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 471.
- [11] H. Einspahr, J. B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr., Ser. B*, **1973**, *29*, 1611.
- [12] [12a] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 723. — [12b] E. Haselbach, A. Hendriksson, F. Jachimowicz, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **1972**, *55*, 1757. — [12c] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 477.

- [13] [13a] W. M. Clark, *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1960. — [13b] T. W. Kaaret, G.-H. Zhang, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4652. — [13c] M. Haga, T. Ano, K. Kano, S. Yanabe, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3843.
- [14] H. Binder, C. Elschenbroich, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 659; J. Connor, L. M. R. Derrick, I. H. Hillier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1974**, *70*, 941.
- [15] [15a] R. Rometsch, A. Marxer, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 1611. — [15b] C. R. Bertsch, W. C. Fernelius, B. P. Block, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 444. — [15c] V. Frenna, N. Vivona, G. Consiglio, D. Spinelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1985**, 1965.
- [16] J. W. Smith in *The Chemistry of the Amino-Group* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons Ltd., London, **1968**, Kap. 4 und dort zitierte Literatur.
- [17] N. S. Hush, *J. Chem. Soc.* **1953**, 684.

[325/92]