

den so erhaltenen Daten wurde an anderer Stelle ausführlich behandelt¹. Für sämtliche Rechenoperationen standen Rechenprogramme für ein IBM 7044 Rechengerät zur Verfügung.

Für System II dieser Arbeit wurde in ähnlicher Weise verfahren. Die Bestandteile der bereiteten Mi-

schungen waren CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{GeBr}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{GeJ}_2$. Gleichgewicht stellte sich nach 74-tägigem Erhitzen auf 150° ein und die in Tab. 3 dargestellten Daten entsprechen einer Gesamterhitzungsdauer von 96 Tagen bei 150° .

Substituenteneffekte und Störung von π -Systemen XXVIII¹

Halbstufen-Reduktionspotentiale Bor-substituierter Benzolderivate

Half-Wave Reduction Potentials of Boron Substituted Benzene Derivatives

HANS BOCK und WERNER FUSS

Chemische Institute der Universität Frankfurt

(Z. Naturforsch. 26 b, 525—528 [1971]; eingegangen am 15. März 1971)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. WIBERG zum 70. Geburtstag gewidmet

The reversible one-electron insertion into mono- and 1,4-di-substituted benzene derivatives is favored by dialkoxyboron and especially by dialkylboron groups. The assumption that it should be the symmetric e_{2u} benzene molecular orbital which is occupied in the resulting radical anions can be supported by comparison of ESR coupling constants.

Das unbesetzte p_z -Atomorbital von Bor im $sp_{x,y}^2$ -Bindungszustand bewirkt, daß Bor-Substituenten π -Akzeptoreigenschaften aufweisen. Dieses Verhalten ist bislang aus Lewis-Säure-Konstanten², NMR-Daten³, Kraftkonstanten⁴, Ionisierungsenergien^{5,6}, UV-Spektren⁷ oder MO-Rechnungen⁸ erschlossen worden. Besonders deutlich sollte die π -Delokalisation jedoch bei der Einlagerung eines zusätzlichen Elektrons in das unterste unbesetzte Molekülorbital ψ_{-1}^B bororganischer π -Verbindungen hervortreten (Abb. 1): Wegen der geringeren Energiedifferenz $\Delta\epsilon_J$ zum Bor-Akzeptororbital p_z^B wird von den Molekülorbitalen des Ausgangs- π -Systems das leere ψ_{-1} stärker abgesenkt als das gefüllte ψ_1 .

In 1- oder 1,4-Akzeptor-substituierten Benzolderivaten kann von den entarteten unbesetzten

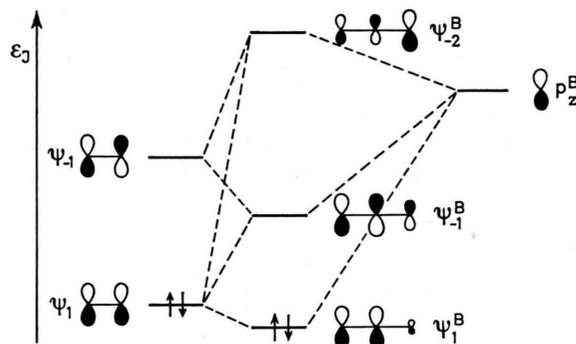


Abb. 1. Wechselwirkung zwischen π -Molekülorbitalen und einem Bor-Akzeptororbital.

π -Molekülorbitalen (e_{2u}) nur das symmetrische ψ_s wechselwirken⁹, während das antisymmetrische ψ_{as} wegen der Knotenebene durch die Substitutionszentren 1 und 4 unverändert bleibt (Abb. 2).

Sonderdruckerfordernungen an Dr. H. BOCK, Chemische Institute d. Univ. D-6000 Frankfurt a. M., Ludwig Rehnstr. 14.

¹ 27. Mitt.: F. GERSON, G. PLATTNER u. H. BOCK, *Helv. chim. Acta* **53**, 1629 [1970].

² T. D. COYLE u. F. G. A. STONE, (Some Aspects of Coördination Compounds of Group II Elements), in: H. STEINBERG u. A. L. MCCLOSKEY, *Progress in Boron Chemistry*, Bd. I, S. 83 ff, Pergamon Press, Oxford 1964.

³ H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.* **99**, 1049 [1966].

⁴ E. L. MUETTERTIES (Ed.), *The Chemistry of Boron and its Compounds*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1967; K. NIEDENZU u. J. W. DAWSON, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer-Verlag, Berlin 1965.

⁵ M. F. LAPPERT, J. B. PEDLEY, P. N. K. RILEY u. A. TWEEDALE, *Chem. Commun.* **1966**, 788.

⁶ H. BOCK u. W. FUSS, *Chem. Ber.* **104**, 1687 [1971].

⁷ B. G. RAMSEY, *Electronic Transitions in Organometalloids*, S. 26, 64 sowie Addendum, Academic Press, New York 1969.

⁸ Vgl. z. B. R. HOFFMANN, *Advances Chem. Ser.* **42**, 78 [1964]; D. R. ARMSTRONG u. P. G. PERKINS, *Theor. chim. Acta* **9**, 412 [1968].

⁹ Vgl. z. B. F. GERSON, J. HEINZER, H. BOCK, H. ALT u. H. SEIDL, *Helv. chim. Acta* **51**, 707 [1968].

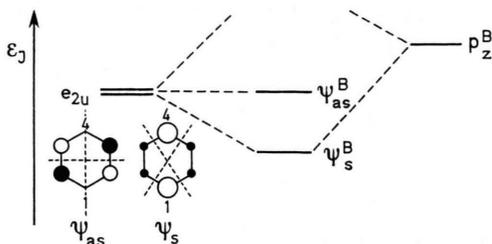


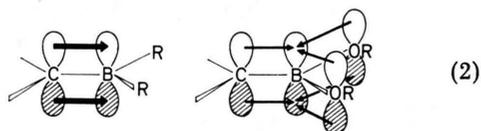
Abb. 2. Störung der e_{2u} -Molekülorbitale des Benzols durch Akzeptor-Substituenten.

Je größer die π -Akzeptorstärke des Bor-Substituenten ist, d. h. je tiefer das p_z^B -Atomorbital liegt, um so stärker wird das Benzolorbital ψ_s gestört und um so tiefer liegt das Molekülorbital ψ_s^B . Dessen in einem Einelektronen-Modell berechneter Energiewert ϵ_J läßt sich für vergleichbare Verbindungen¹⁰ mit dem Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}^{\text{Red}}$ linear korrelieren:

$$E_{1/2}^{\text{Red}} = a + b \epsilon_J. \quad (1)$$

Zunehmender Akzeptorstärke (sinkendem ϵ_J) entspricht leichtere Reduzierbarkeit (weniger negatives $E_{1/2}^{\text{Red}}$).

Zur Überprüfung der entwickelten Vorstellungen verglichen wir als Benzol-Substituenten Dialkylbor-Gruppen mit Dialkoxybor-Gruppen, welche geringere π -Akzeptorqualität aufweisen sollten:



da in ihnen das „Bor- p_z -Orbital“ durch zusätzliche (B—O) π -Wechselwirkungen angehoben ist.

Experimenteller Teil

Bei ungleich substituierten Organoboranen stellen sich die Gleichgewichte



meist bereits bei 20 °C innerhalb weniger Stdn. ein¹¹, wodurch die Reindarstellung höher siedender Substanzen ($\text{Sdp}_{0,01} > 50$ °C) erschwert wird. Hier kommt der

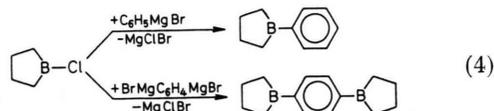
¹⁰ Vgl. z. B. A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1961.

¹¹ R. KÖSTER, *Advances in organomet. Chem.* **2**, 257 [1964], (Herausg.: F. G. A. STONE u. R. WEST).

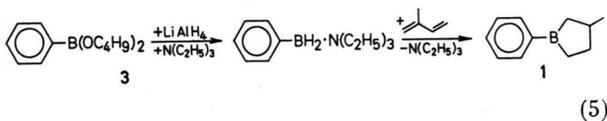
¹² Dr. W. FENZL, persönliche Mitteilung.

¹³ N. N. GREENWOOD u. J. C. WRIGHT, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 448.

Chelateffekt zu Hilfe: Verbindungen wie 1-Phenylborolan $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{CH}_2)_4$ sind stabiler und destillierbar¹¹. Zahlreiche Versuche, Mono- und 1,4-Di(boranyl)-benzol über Grignard-Reaktionen mit 1-Chlorborolan¹¹ zu gewinnen:



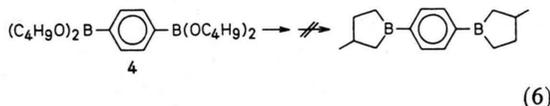
schlugen jedoch fehl: Eine vollständige Abtrennung der Magnesiumsalze, welche die Einstellung der Gleichgewichte (3) katalysieren¹², mißlang. Der von GREENWOOD und WRIGHT¹³ angegebene Syntheseweg, modifiziert durch Ersatz von Butadien gegen Isopren, führte in 72% Ausbeute von Phenylborsäure-di(*n*-butylester) **3**¹⁴ zum 1-Phenylborolan-Derivat **1**



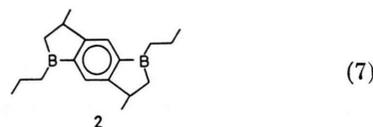
$$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{B} \quad (148,06)$$

| | | | |
|--------|-------|---|-------|
| Ber. C | 83,60 | H | 9,58. |
| Ber. C | 82,80 | H | 9,60. |

1 ($\text{Sdp}_{0,005} = 36$ °C) ist extrem sauerstoff-empfindlich. Weitere Versuche, nach dem Reaktionsweg (5) aus 1,4-Phenylendi(borsäure)-tetra(*n*-butylester) **4**¹⁵ analog 1,4-Di(boranyl)-benzol herzustellen



scheiterten an der Isolierung des entsprechenden Boran-Triäthylamin-Adduktes. Hier sprangen freundlicherweise R. KÖSTER, W. FENZL und Mitarbb. (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) ein, die uns eine für die Untersuchungen ausreichende Menge ihres Diboraindacen-Derivates¹⁶



überließen. **2** färbt sich bei Zutritt von Luft augenblicklich gelb.

Die Halbstufen-Reduktionspotentiale der luft(1+2)-oder hydrolyse(3+4)-empfindlichen Substanzen wurden in stickstoffgesättigten 0,1-M-Lösungen von Tetra-

¹⁴ P. B. BRINDLEY, W. GERRARD u. M. F. LAPPERT, *J. chem. Soc.* **1955**, 2956.

¹⁵ D. R. NIELSEN u. W. E. MCEWEN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3081 [1957].

¹⁶ R. KÖSTER, G. BENEDIKT, W. FENZL u. K. REINERT, *Ann.* **702**, 197 [1967].

n-butylammonium-jodid in spektralreinem Dimethylformamid bei 25 °C mit einem Metrohm-Polarographen E 261 bestimmt. Die Konzentrationen der Verbindungen 1 bis 4 betragen etwa 10^{-4} Mol/l.

Diskussion der Ergebnisse

Die $E_{1/2}^{\text{Red}}$ -Werte (V) sind aus dem Diagramm (Abb. 3) zu entnehmen und beziehen sich auf den Hg-Sumpf als Referenzelektrode. Für die Reversibilität der Redoxreaktionen sprechen die Halbwertsbreiten der Wechselstrom (AC)-Polarogramme (theoretischer Wert ~ 90 mV¹⁷; gefunden 95–100 mV¹⁸); daß es sich um Einelektronen-Einlagerungen handelt, wird zumindest für 1 und 2 durch den ESR-Nachweis der Existenz von Radikalanionen¹⁹ nahegelegt.

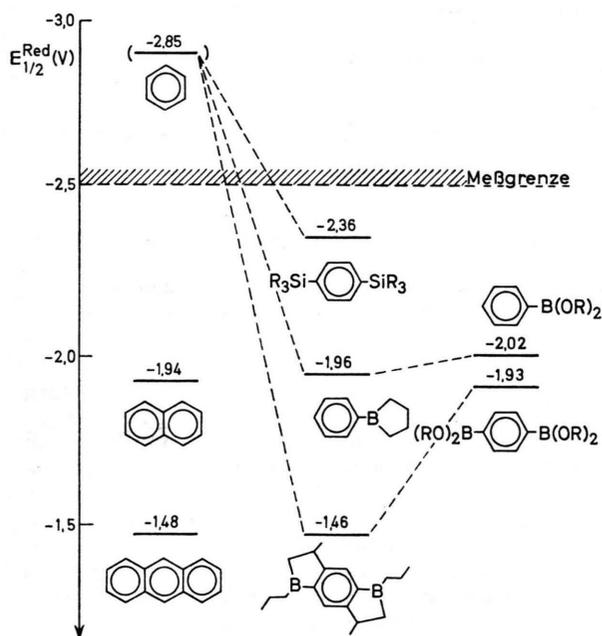


Abb. 3. Halbstufen-Reduktionspotentiale von Dialkylbor- und Dialkoxybor-benzolen sowie Vergleichs-Verbindungen.

In Abb. 3 ist mit dem außerhalb der Meßgrenze liegenden, aus einer Regression (1) abgeschätzten Wert für Benzol¹⁰ sowie den unter gleichen Bedingungen bestimmten Halbstufen-Reduktionspotentia-

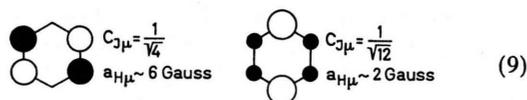
len von Naphthalin²⁰ und Anthracen²¹ eine Vergleichsskala aufgespannt. Wie ersichtlich, wird die Elektronen-Einlagerung in Benzol durch Dialkylbor-Gruppen ungemein erleichtert; das Diboraindacen ist so leicht reduzierbar wie Anthracen! Wie nach (2) erwartet, ist die π -Akzeptorstärke von Dialkoxybor-Gruppen demgegenüber geringer, sie übertrifft jedoch immerhin noch die von Trimethylsilylgruppen.

Abb. 3 veranschaulicht nach (1) zugleich die zunehmende Störung des symmetrischen e_{2u} -Benzolorbitals ψ_s (Abb. 2) in der Substituenten-Reihenfolge $\text{BR}_2 > \text{B(OR)}_2 > \text{SiR}_3$. Für die größere π -Akzeptorstärke von Dialkylbor- relativ zu Trialkylsilyl-Substituenten bieten sich folgende Erklärungen an: Vermutlich liegt das p -Akzeptororbital von Bor tiefer als geeignete π -Akzeptororbitale ($3d$, $4p?$) von Silizium, was nach Abb. 2 eine stärkere Absenkung von ψ_s bedingen würde. Zusätzlich sollte die Wechselwirkung von $2p_z$ -Kohlenstoff-Orbitalen mit $2p_z$ -Bororbitalen infolge besserer Überlappung größer sein als die Wechselwirkung mit Siliziumorbitalen höherer Knotenzahl und bei verlängertem Abstand.

Die Elektronen-Einlagerung in das symmetrische Benzolorbital ψ_s – und damit die Anwendbarkeit des benutzten Störungsmodells (Abb. 2) mit vernachlässigten induktiven Effekten – läßt sich durch einen Vergleich der ESR-Spektren 1,4-disubstituierter Benzol-Radikalanionen stützen. Die Kopplungskonstanten $a_{\text{H}\mu}$ der Ringprotonen sind nach MCCONNELL

$$a_{\text{H}\mu} = Q \cdot c_{\text{J}\mu}^2; \quad |Q| \sim 23 \text{ Gauss} \quad (8)$$

den HMO-Koeffizientenquadraten $c_{\text{J}\mu}^2$ der π -Zentren μ proportional²². Bei Besetzung der e_{2u} -Benzolorbitale ψ_{as} oder ψ_s sind daher für die Ringprotonen folgende $a_{\text{H}\mu}$ -Werte zu erwarten:



Im ESR-Spektrum des Diboraindacen-Radikalanions 2^{\ominus} ¹⁹ wird das ¹¹B-Septett ($a_{\text{B}} = 4,7$ Gauss) unter anderem durch eine Kopplungskonstante von

¹⁷ J. TOMĚŠ, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 9, 12 [1937].

¹⁸ Das Diboraindacen 2 zeigt noch eine zweite Reduktionsstufe mit der AC-Halbwertsbreite 130 mV. Hierbei handelt es sich möglicherweise um eine nicht völlig reversible Einlagerung eines zweiten Elektrons oder mehrerer Elektronen.

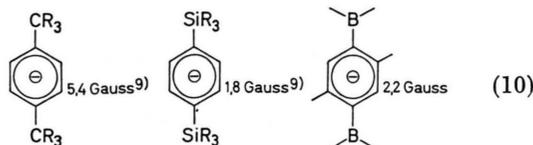
¹⁹ Unveröffentlichte Untersuchungen in Zusammenarbeit mit F. GERSON u. J. HEINZER.

²⁰ H. BOCK u. H. ALT, unveröffentlicht.

²¹ L. MEITES, Polarographic Techniques, Interscience Publishers, New York 1965.

²² Vgl. z. B. F. GERSON, Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967.

2,2 Gauss weiter aufgespalten, die wir den Ringprotonen zuordnen. Ein Vergleich der Radikalanionen



zeigt, daß im Gegensatz zur Kohlenstoff-Verbindung in den Silizium- und Bor-Derivaten das symmetrische e_{2u} -Benzolorbital ψ_8 besetzt ist.

Die Untersuchungen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt; Herrn Professor WIBERG danken wir für seine stets großmütige Förderung. Herrn Dr. KÖSTER sind wir für das zur Verfügung gestellte Diboraindacen dankbar.

IR-spektroskopische und kristallstrukturelle Untersuchungen an 2,4-Pentandionato-Lithium-(Li-acac)-Einkristallen

IR-Spectroscopic and X-Ray Structural Investigation of 2,4-Pentandionato-Lithium (Li-acac) Single Crystals

E. FUNCK und A. JUNGERMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

und J. KAISER und F. A. SCHRÖDER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 b, 528—530 [1971]; eingegangen am 11. März 1971)

Single crystals of Li-acetylacetonate (Li-acac) were characterised by microscopical, IR-reflection and X-ray diffraction measurements.

The space group was found to be $Ccca$ (orthorhombic). From the IR-spectra (polarised radiation) and the properties of the space group the probable arrangements of the molecular species in the crystal are deduced.

β -Dicarbonylverbindungen bilden mit Metallen bekanntlich stabile Komplexe, in denen aufgrund der Tautomerie ein vollständiger Bindungsausgleich zwischen den C—C-Einfach- und C—O-Doppelbindungen erfolgt. Daher werden die im Bereich von $1200 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ liegenden vier IR-Banden richtiger als symmetrische bzw. antisymmetrische Dehnungsschwingungen des Ringsystems statt als Valenzschwingungen der beiden Einfach- bzw. Doppelbindungen aufgefaßt. Die Zuordnung dieser Schwingungen ist bereits mehrfach versucht worden, ohne daß bisher ein eindeutiges Ergebnis gefunden werden konnte¹⁻³. Durch Reflexionsmessungen mit polarisiertem IR-Licht konnte nunmehr der Schwingungscharakter der Frequenzen zweifelsfrei bestimmt werden.

Einkristalle von Li-acac wurden unter Verwendung von Impfkristallen bis zu Kantenlängen von 2 cm gezüchtet. Zur Registrierung der Spektren wurde ein mit einem AgCl-Polarisator⁴ versehenes Gitterspektrophotometer (Beckman IR-9) mit einem Reflexionszusatzgerät nach FREY und FUNCK⁵ benutzt. Die röntgenographischen Aufnahmen erfolgten mittels der B u e r g e r -Präzessionstechnik unter Verwendung von Mo- K_{α} -Strahlung bzw. Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung bei der Registrierung des G u i n e r -Diagramms.

Li-acac kristallisiert aus methanolischer Lösung in Form rechteckiger Plättchen mit Längserstreckung nach [100] und (010) als Basisfläche aus. Die Kristalle zeigen unter dem Polarisationsmikroskop gerade Auslöschung. Spaltbarkeiten wurden gefunden $\parallel(010)$: vollkommen, $\parallel(001)$: gut, $\parallel(100)$: undeutlich. Die Kristalle sind optisch zweiachsig mit (010)

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. A. SCHRÖDER, Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität, D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21.

¹ R. MECKE u. E. FUNCK, Z. Elektroch., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 1124 [1956].

² K. NAKAMOTO u. A. E. MARTELL, J. chem. Physics 32, 588 [1960].

³ H. JUNGE u. H. MUSSO, Spectrochim. Acta [London] 24, 1233 [1968].

⁴ W. BRUHN, Z. Instrumentenkunde 75, 131 [1967].

⁵ K. FREY u. E. FUNCK, Meßtechnik 77, 154 [1969].