

- [2] J. B. Lambert u. G. J. Putz, J. Am. Chem. Soc. 95, 6313 (1973); J. B. Lambert, G. J. Putz u. C. E. Mixan, *ibid.* 94, 5132 (1972).
- [3] V. J. Shiner, Jr., R. D. Fischer u. W. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 91, 7748 (1969).
- [4] A. F. Diaz u. S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 91, 4300 (1969); F. L. Schadt u. P. v. R. Schleyer, *ibid.* 95, 7860 (1973); P. v. R. Schleyer u. C. J. Lancelot, *ibid.* 91, 4297 (1969).
- [5] J. J. Dannenberg, D. H. Weinwurzel, K. Dill u. B. J. Golberg, Tetrahedron Lett. 1972, 1241; J. J. Dannenberg, B. J. Golberg, J. K. Barton, D. H. Weinwurzel, K. Dill u. M. O. Longas, noch unveröffentlicht.
- [6] Zum Zweck dieser Diskussion definieren wir ein Nucleophil als ein Agens, das mit einem Carbenium-Ion eine stabile chemische Bindung bilden kann.
- [7] P. A. Dobosh, Programm 141, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Indiana.
- [8] J. A. Pople u. M. S. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 89, 4253 (1967).
- [9] Die verwendeten halbempirischen Methoden ergeben nur Näherungswerte. Unsere Schlussfolgerungen sind deshalb qualitativer Natur. So ist in Abb. 2a das Überkreuzen der Kurven wichtig und nicht die genaue Energiedifferenz oder der genaue Abstand zwischen Kation und Solvens am Schnittpunkt der Kurven.

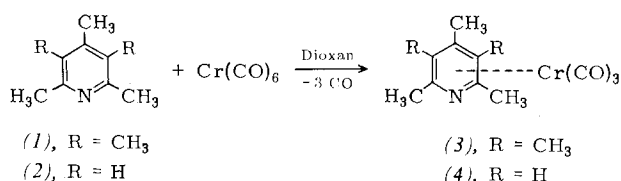
Pentamethylpyridin- und 2,4,6-Trimethylpyridin-tricarbonylchrom(0) – echte Pyridin- π -Komplexe^[1]

Von Hans-Gernot Biedermann, Karl Öfele, Nikolaus Schuhbauer
Nikolaus Schuhbauer und Jakub Tajtelbaum^[*]

Bereits 1973 berichtete Timms über die Synthese eines π -Pyridin-tris(trifluorophosphan)chrom-Komplexes durch Cokondensation von Chromatomen, Trifluorophosphan und Pyridin^[2]. Eine detaillierte Beschreibung des in sehr geringer Ausbeute neben σ -gebundenen Spezies entstehenden Produktes steht jedoch noch aus.

Wir haben erstmals gefunden, daß sich Pyridin- π -Komplexe durch Umsetzung von Pyridinderivaten mit Metallcarbonylen in guten Ausbeuten darstellen lassen, ohne daß es dabei zur Bildung von Pyridin- σ -Komplexen kommt.

Bei der Reaktion von Pentamethylpyridin (1) oder 2,4,6-Trimethylpyridin (2) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in siedendem Dioxan erhielten wir Pentamethylpyridin-tricarbonylchrom(0) (3) bzw. 2,4,6-Trimethylpyridin-tricarbonylchrom(0) (4) als gelbe, kristalline, thermisch stabile und luftbeständige Verbindungen.



Ihre Zusammensetzung und Struktur ist durch Elementaranalyse, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Untersuchungen gesichert. Bei (3) konnte die η^6 -Koordination des Pyridinliganden am Metall auch durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden^[3].

Die IR-Spektren beider Komplexe in n-Hexan zeigen das für eine symmetriestörte $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe typische Bild dreier Carbonylbanden etwa gleicher Intensität^[4] bei 1972, 1908, 1891 cm^{-1} im Falle von (3) sowie bei 1984, 1923, 1910 cm^{-1} im Falle von (4). Die starken Banden $\nu_{\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N}}$ von (2) bei 1610 und 1570 cm^{-1} sowie von (1) bei 1578 cm^{-1} sind nach der Komplexbildung völlig verschwunden. Dafür tritt bei beiden Komplexen eine neue schwache, breite Bande bei 1630 cm^{-1} auf. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Komplexe

(3) und (4) in C_6D_6 gegenüber den freien Liganden die für π -gebundene Aromaten charakteristische Hochfeldverschiebung der Methyl- und Ringprotonensignale, wobei letztere von 6.63 nach 4.25 ppm verschoben sind. In den Massenspektren von (3) und (4) sind neben den Molekül-, Liganden- und Chrom-Ionen die durch sukzessive CO-Abspaltung erzeugten Fragmente zu erkennen.

Experimentelles:

Da das nach Karrer et al.^[5] hergestellte (Hydrierungskatalysator nach Busch et al.^[6]) Pentamethylpyridin hauptsächlich als Halbhydrat vorliegt, wird zur ätherischen Lösung des Produkts LiAlH_4 in kleinen Portionen zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert. 2,4,6-Trimethylpyridin wird über BaO getrocknet und destilliert.

Zur Darstellung der Komplexe (3) und (4) unter N_2 -Schutz und unter Verwendung getrockneter, N_2 -gesättigter Lösungsmittel benutzten wir ein Kölbchen mit Liebigkühler, in dem eine rotierende Kupferspirale das während der Umsetzung hochsublimierende $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in die Reaktionslösung zurücktransportiert. So werden 1.4 g (6.4 mmol) sublimiertes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1.8 g (12.1 mmol) (1) in 10 ml Dioxan ca. 36 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen entfernt man aus der gelbbraunen Lösung unverbrauchtes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durch Filtration, zieht das Dioxan bei ca. 40°C ab und überschießt den öligen Rückstand mit Pentan, wobei ein gelber, kristalliner Niederschlag von (3) ausfällt. Er wird auf einer Fritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei ca. 75–80°C sublimiert. Fp = 112°C (Zers.); Ausbeute ca. 30%. Die Darstellung des 2,4,6-Trimethylpyridin-Komplexes (4) gelingt analog. Fp = 122°C (Zers.); Ausbeute ca. 20%.

Eingegangen am 23. Mai 1975 [Z 261]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 55853-25-3 / (4): 55853-04-8 / $\text{Cr}(\text{CO})_6$: 13007-92-6.

- [1] Übergangsmetall- π -Komplexe mit ungesättigten und aromatischen Heterocyclen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. und 2. Mitteilung: K. Öfele u. E. Dotzauer, J. Organometal. Chem. 42, C87 (1972); K. Öfele, A. Würzinger u. W. Kalbfus, *ibid.* 69, 279 (1974).
- [2] P. L. Timms, 6th Int. Conf. Organometal. Chem., Massachusetts, Abstr. Pap. P8 (1973); Angew. Chem. 87, 295 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 273 (1975).
- [3] G. Huttner u. H. Lorenz, noch unveröffentlicht.
- [4] R. D. Fischer, Dissertation, Universität München 1961.
- [5] P. Karrer u. S. Mainoni, Helv. Chim. Acta 34, 2151 (1951).
- [6] M. Busch u. H. Stöve, Chem. Ber. 49, 1063 (1916).

Anionenstruktur des Ammoniumdekamolybds (NH_4)₈Mo₁₀O₃₄

Von Joachim Fuchs, Hans Hartl, Wolf-Dietrich Hunnius und Soroush Mahjour^[*]

Bei der thermischen Zersetzung (110°C) von Ammoniumheptamolybdat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entsteht $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 5\text{MoO}_3$ ^[1]. Identisch damit erwies sich ein Ammoniumpoly-molybdat, das in farblosen Prismen aus konzentrierten wäßrigen Ammoniumheptamolybdat-Lösungen, denen etwas Ammoniak zugefügt wurde, nach mehreren Tagen bei ca. 80°C kristallisiert^[2].

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-G. Biedermann, Dr. K. Öfele, N. Schuhbauer und Dipl.-Chem. J. Tajtelbaum
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[*] Prof. Dr. J. Fuchs, Prof. Dr. H. Hartl, Dr. W.-D. Hunnius und Dipl.-Chem. S. Mahjour
Institut für Anorganische Chemie FB21-WE1 der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 3356 Reflexen an einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die triklin, zentrosymmetrische Zelle mit den Gitterparametern $a = 10.996 \pm 0.002$, $b = 10.921 \pm 0.002$, $c = 7.775 \pm 0.002$ Å; $\alpha = 79.71 \pm 0.08$, $\beta = 99.25 \pm 0.08$, $\gamma = 107.13 \pm 0.08^\circ$ enthält fünf kristallographisch unabhängige Molybdänate, deren Positionen mit Patterson-Methoden bestimmt wurden. Die Koordinaten der Sauerstoff- und Stickstoffatome wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Die Atomparameter (ausgenommen H) wurden bis zum R-Wert 5.1% verfeinert (anisotrope Temperaturfaktoren, Absorptions- und Extinktionskorrektur).

Wegen der sehr langsamen Auflösung der Verbindung in Wasser (unter Zerstörung der Struktur) war eine hochpolymere Anionenstruktur vermutet worden. Es zeigte sich aber, daß isolierte Dekamolybdat-Ionen, $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$, vorliegen, in denen eine aus kantenverbrückten MoO_6 -Oktaedern aufgebaute Mo_8O_{28} -Einheit mit zwei MoO_4 -Tetraedern eckenverknüpft ist (Abb. 1). Damit wird erstmalig ein Isopolyanion mit Inselstruktur bekannt, das nebeneinander oktaedrische und tetraedrische Baugruppen enthält. Die Mo_8O_{28} -Gruppe hat die gleiche Struktur wie die Grundeinheit des Ammoniumpolyoktamolybdates, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_8\text{O}_{27} \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[3]}$, und des aus Schmelzen erhältlichen $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{[4]}$.

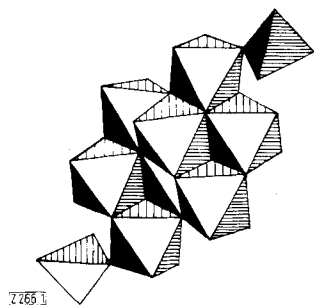
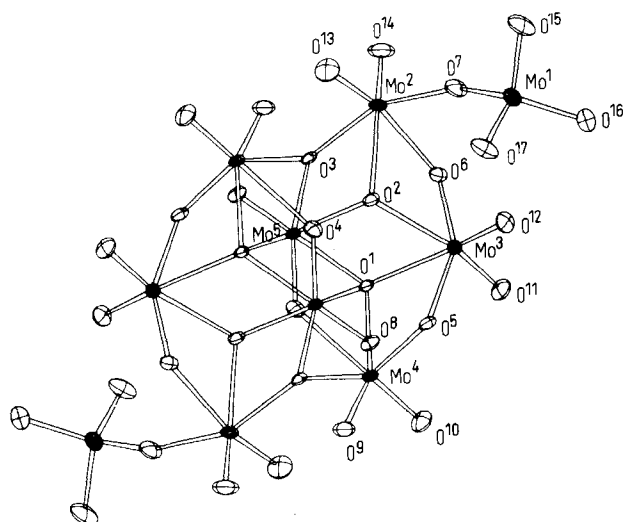


Abb. 1. Struktur des Dekamolybdat-Ions $\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}^{8-}$.

Die Mo—Mo-Abstände betragen innerhalb der oktaeren Einheit 3.292 Å (3.256–3.387), der Abstand von Mo(2) zum tetraedrisch koordinierten Mo(1) ist 3.700 Å. Die Mo—O-Bindungslängen zu den endständigen O-Atomen betragen 1.669–1.750 Å (im Mittel 1.725), zu verbrückenden O-Atomen 1.714–2.402 Å (1.978). Die Abstände zu den dreifach koordinierten Sauerstoffatomen O(2) und O(3) sind 1.869–2.390 Å (2.104), zum vierfach koordinierten O(1) 1.973–2.441 Å (2.196). Die

Standardabweichungen für die Mo—Mo-Bindungen sind < 0.001 Å, für die Mo—O-Bindungen < 0.01 Å. Die O—Mo—O-Bindungswinkel am tetraedrisch koordinierten Mo(1) liegen zwischen 104.6 und 112.7° . Die Anionen sind im Kristall über NH_4^+ durch ein Wasserstoffbrückensystem verbunden (kürzester N—O-Abstand 2.72 Å).

Eingegangen am 9. Juni 1975 [Z 266]

CAS-Registry-Nummern:
 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}$: 11.089.320.

- [1] E. J. Rode u. V. N. Tverdokhledov, Zh. Neorg. Khim. 3, 2343 (1958); E. Ma, Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 171, 648 (1964); A. B. Kiss, P. Gado, I. Asztalos u. A. J. Hegedüs, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 66, 235 (1970).
- [2] W.-D. Hunnius, Z. Naturforsch. 30b, 63 (1975).
- [3] I. Bösch, B. Buss, B. Krebs u. O. Glemser, Angew. Chem. 85, 409 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 409 (1973); I. Bösch, B. Buss u. B. Krebs, Acta Crystallogr. B 30, 48 (1974).
- [4] B. M. Gatehouse u. P. Leverett, Chem. Commun. 1970, 740; J. Chem. Soc. A 1971, 2107.

Gefahren beim Umgang mit Perchlorsäure

Von Kaspar Eigenmann und Saleem Farooq[*]

Die Destillation des Rohproduktes eines Versuches zur Darstellung von 4-(Cyclohexylthio)phenol führte zu einer heftigen Explosion, bei der ein Mitarbeiter schwer verletzt wurde und hoher Sachschaden entstand. Die Kondensation von Cyclohexyl-methylsulfoxid mit Phenol in 70proz. wäßriger Perchlorsäure und die anschließende Entmethylierung mit Kaliumchlorid wurden in Analogie zu einer in Chemical Abstracts^[1] referierten Vorschrift durchgeführt. Wir berichten hier über die möglichen Ursachen der Explosion.

1. Die in Chemical Abstracts^[1] angegebenen Reaktionsbedingungen lassen sich nur auf die Kondensation von Aryl-sulfoxiden mit Phenolen in 70proz. wäßriger Perchlorsäure und nicht auf diejenige von Alkyl-sulfoxiden übertragen. Dies zeigt sich erst beim Lesen der Originalliteratur^[2]. Demnach findet die Kondensation von Alkyl-sulfoxiden mit Phenolen in

Tabelle 1. Zersetzung von Sulfoxiden in einem Kalorimeter (Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter DSC-1B mit goldplattierten Hochdruckprobenbehältern); Erhitzungsgeschwindigkeit $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

Sulfoxid	Zersetzungs- bereich $[\text{C}^\circ]$	Zersetzungs- energie [kcal/mol]
Dimethylsulfoxid	270–355	– 10.2
Cyclohexyl-methylsulfoxid	181–255	– 13.9
Methyl-phenylsulfoxid	233–286	– 17.8

Tabelle 2. Zersetzung von Perchlorsäure-Phenol-Mischungen; Gerät und Bedingungen siehe Tabelle 1.

Phenol [mg]	HClO_4 70 % [mg]	Zersetzungs- bereich $[\text{C}^\circ]$	Zersetzungs- energie [a]
7.4	7.0	143–325	– 445
12.7	8.5	102–322	– 450
21.6	9.2	81–306	– 415
24.4	0.4	148–215	– 25
22.3	0.4 [b]	179–235	– 20

[a] Angegeben in cal pro g der Mischung.

[b] +0.4 mg H_2O .

[*] Dr. K. Eigenmann und Dr. S. Farooq
 Ciba-Geigy AG
 CH-4002 Basel (Schweiz)