

- [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. Dohosh, 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.

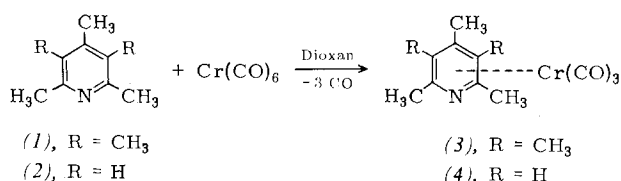
Pentamethylpyridin- und 2,4,6-Trimethylpyridin-tricarbonylchrom(0) – echte Pyridin- π -Komplexe^[1]

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