

Metall- π -Komplexe von Heteroarenen, II¹⁾ η^6 -Koordination von unsubstituiertem Pyridin:
(η^6 -Benzol)(η^6 -pyridin)chrom und Bis(η^6 -pyridin)chromChristoph Elschenbroich*, Jürgen Koch, Jörg Kroker, Martin Wünsch, Werner Massa, Gerhard Baum und
Gottfried StorkFachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

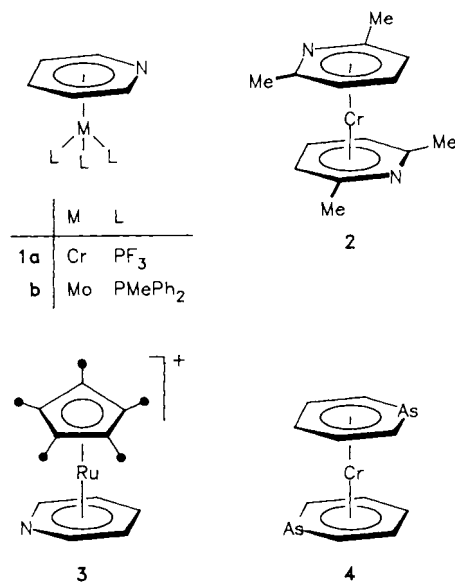
Eingegangen am 28. Juli 1988

Dreikomponenten-Cokondensation von Benzol, Pyridin und Chrom liefert (η^6 -Benzol)(η^6 -pyridin)chrom (5), den ersten Bis(aren)metall-Komplex mit unsubstituiertem Pyridin. Der binäre Komplex Bis(η^6 -pyridin)chrom (7) wird durch Desilylierung der durch Cokondensation zugänglichen Verbindung Bis[2,6-bis(trimethylsilyl)- η^6 -pyridin]chrom⁶⁾ erhalten, wobei die sterische Abschirmung der N-Atome durch die Me₃Si-Gruppen Bis- η^6 -Koordination im ersten Syntheseschritt gewährleistet. Die neuen Verbindungen 5–7 werden durch ¹H- und ¹³C-NMR, MS, ESR (Radikalkationen) und Cyclovoltammetrie charakterisiert. Gemäß Röntgenstrukturanalyse kristallisiert 7 fehlgeordnet, die individuellen Moleküle liegen im Gitter als synclinale oder/und als antiperiplanare Rotamere vor. 5 läßt sich am N-Atom protonieren. Die Bestimmung des pK_s-Wertes (5-H⁺) aus der pH-Abhängigkeit des UV-Spektrums bzw. des Redoxpotentials für 5^{0/+} erweist, daß η^6 -Pyridin in 5 2.5–3.0 pK-Einheiten basischer ist als freies Pyridin.

Metal π Complexes of Heteroarenes, II¹⁾, – η^6 -Coordination of Unsubstituted Pyridine: (η^6 -Benzene)(η^6 -pyridine)chromium and Bis(η^6 -pyridine)chromium

Three-component cocondensation of benzene, pyridine, and chromium affords (η^6 -benzene)(η^6 -pyridine)chromium (5), the first bis(arene)metal complex of unsubstituted pyridine. The binary complex bis(η^6 -pyridine)chromium (7) is obtained by desilylation of bis[2,6-bis(trimethylsilyl)- η^6 -pyridine]chromium (6), the latter being accessible through cocondensation techniques. The function of the trimethylsilyl groups is to sterically block the pyridine N atoms thereby assuring η^6 -coordination in the first step. The new compounds 5–7 are characterized by means of ¹H and ¹³C NMR, MS, ESR (radical cations), and cyclic voltammetry. According to X-ray diffraction, crystals of 5 are disordered such that individual molecules exist in the lattice as synclinal or/and antiperiplanar rotamers. 5 can be protonated at nitrogen. The value of pK_s (5-H⁺), determined from the pH dependence of the UV spectrum and of the redox potential for the couple 5^{0/+}, reveals that η^6 -pyridine in 5 is more basic by 2.5–3.0 pK units than free pyridine.

Die Komplexchemie der Heteroarene, die als Ringglieder eines oder mehrere Atome aus der Gruppe 15 enthalten, wird durch die η^1 -Koordination von Übergangsmetallen an Stickstoffatome dominiert²⁾. Die nicht sehr zahlreichen Beispiele für η^6 -koordinierte Pyridinderivate sind vor allem

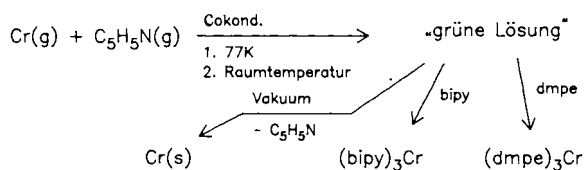


in der Klasse der Aren-metall-tricarbonyle zu finden³⁾, wobei allerdings η^6 -Koordination von unsubstituiertem Pyridin bislang nur in Form der Komplexe (η^6 -C₅H₅N)Cr(PF₃)₃ (1a)^{4a)} und (η^6 -C₅H₅N)Mo(PMePh₂)₃ (1b)^{4b)} gelang. Im Bereich der Sandwichkomplexe wurde nur über die Spezies Bis(2,6-dimethyl- η^6 -pyridin)chrom (2)⁵⁾ und [(Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)(η^6 -pyridin)ruthenium]⁺ (3)^{6a)} berichtet. Nach der Darstellung des Bis(η^6 -arsabenzol)chroms (4)¹⁾ haben wir uns daher dem Kopfelement der Gruppe 15 zugewandt und berichten hier über die Synthese und einige Eigenschaften der Prototypen (η^6 -C₅H₅N)(η^5 -C₆H₆)Cr (5) und (η^6 -C₅H₅N)₂Cr (7)^{6b)}. Neben der Frage nach ihrer Existenzfähigkeit – auch 1,1'-Diazaferrocen ist bislang unbekannt⁷⁾ – interessiert uns der mögliche Einsatz von 7 als Ligand nach Art eines redoxaktiven „metallorganischen Bipyridins“.

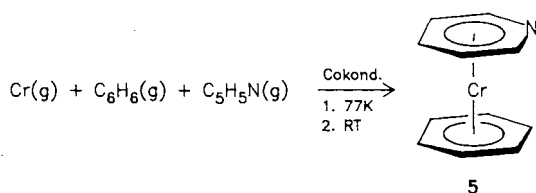
Ergebnisse und Diskussion

Die Cokondensation (CK) von Chromatomen mit Pyridin liefert eine bei Raumtemperatur stabile grüne Lösung, die bei der Entfernung überschüssigen Pyridins elementares Chrom abscheidet. Setzt man der grünen Lösung 2,2'-Bipyridin (bipy) bzw. 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) zu, so lassen sich die bekannten Verbindungen Tris(2,2'-

bipyridin)chrom⁸⁾ bzw. Tris[1,2-bis(dimethylphosphino)ethan]chrom⁹⁾ isolieren.



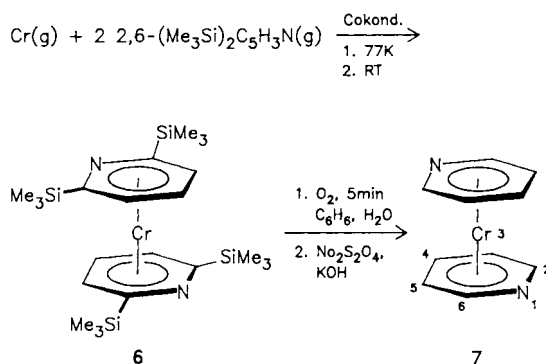
Somit enthält die „grüne Lösung“ solvatisiertes Cr(0), wahrscheinlich in Form labiler Komplexe (C₅H₅N)_nCr (n ≤ 6), die im Gegensatz zum chelatstabilisierten (bipy)₃Cr offenbar nur in Gegenwart von überschüssigem Liganden existieren. Auch Bis(η⁶-pyridin)chrom, das Produkt einer σ→π-Umlagerung von (C₅H₅N)_nCr, läßt sich im Lösungsmittel Pyridin nicht nachweisen. Hingegen gelingt die Isolierung des ternären Komplexes (η⁶-Benzol)(η⁶-pyridin)chrom (5) in geringer Ausbeute mittels Dreikomponenten-Cokondensation, in der Benzol und Pyridin im Verhältnis 5:2 eingesetzt werden¹⁰⁾.



Die Gegenwart von Pyridin hemmt die Bildung von Bis(benzol)chrom fast vollständig, denn bei chromatographischer Aufarbeitung läßt es sich nur in Spuren nachweisen.

Zur Synthese des binären Komplexes Bis(η⁶-pyridin)chrom (7) haben wir als Liganden 2,6-Bis(trimethylsilyl)pyridin gewählt, denn die Trimethylsilylgruppen, die eine η¹-Koordination an das N-Atom sterisch blockieren, lassen sich nach erfolgter η⁶-Komplexbildung auf der Stufe des Cr(d⁵)-Kations unter milden Bedingungen abspalten; anschließende Reduktion liefert 7.

Die neuen Pyridin-π-Komplexe fallen als rotbraune (5) bzw. burgunderrote (7) Kristalle an, die in ihrer thermischen und solvolytischen Stabilität deutliche Unterschiede aufweisen. Während 5 im Festzustand und in Lösung (Toluol, THF, Pyridin, H₂O) bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil ist und ab 50°C/10⁻³ mbar sublimiert werden kann, ist 7 bei T < 0°C zu lagern und zersetzt sich in Lösung (Ether, Aromaten) bei Raumtemperatur binnen weniger Stunden. Die Zersetzung verläuft vermutlich autogen durch nucleophilen Angriff eines Pyridin-N-Atoms am Zentralmetall eines zweiten Moleküls von 7¹¹⁾.



Die Tendenz unsubstituierter Heterocyclen-π-Komplexe, fehlgeordnet zu kristallisieren¹²⁾, bestätigt sich auch für 7. So ergab die Röntgenstrukturbestimmung (Abb. 1) eines Kristalls von 7 das Vorliegen eines Symmetriezentrums und die statistische Halbbesetzung der 1,3-Positionen der Ringe mit N-Atomen. Dieser Befund läßt bezüglich der Geometrie eines Einzelmoleküls folgende Möglichkeiten zu:

- Die Liganden sind antiperiplanar angeordnet, im Kristall überlagern sich zwei Molekülorientierungen, die durch Drehung um 120° um die Sandwichachse ineinander übergeführt werden können.
- Die Liganden sind synclinal angeordnet, es überlagern sich zwei Orientierungen, die durch Inversion im Cr-Atom ineinander übergehen.

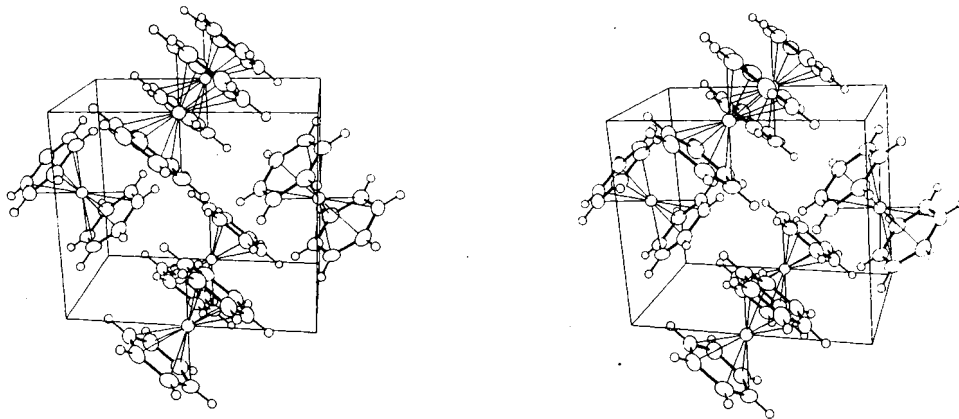
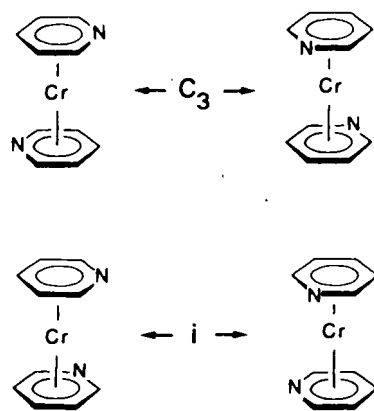


Abb. 1. Stereobild (ORTEP²³⁾ einer Elementarzelle von 7. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Ausgewählte Abstände und Winkel vgl. Tab. 2



Synclinale und antiperiplanare Anordnungen könnten auch nebeneinander vorliegen, eine synperiplanare Konformation läßt sich hingegen ausschließen. Interessanterweise bilden diese beiden Rotameren im Falle von $[\eta^6\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}]_2\text{Cr}$ (2) unterschiedliche Morphologien aus, indem das synclinale Konformere orthorhombisch und das antiperiplanare Konformere triklin kristallisiert⁵⁾. Unter den durch Fehlordnung bedingten Einschränkungen schließen sich die Strukturparameter von 7 eng an die von 2 an. Die bemerkenswerteste koordinationsbedingte Änderung der Ligandgeometrie ist die Aufweitung des Abstandes C–N (133 pm in freiem Pyridin¹³⁾, denn der Mittelwert der Abstände C–C und C–N in 7 beträgt 139 pm. Die Ringe in 7 sind planar (maximale Abweichung von den besten Ebenen 0.4 pm) der Abstand Cr–Ringebene beträgt 161.5(1) pm (Tab. 1 und 2).

Das für unsubstituierte Heterocyclen-π-Komplexe häufig beobachtete Phänomen der Fehlordnung zeigt, daß die aus der Elektronenstruktur der Metall-Ligand-Bindung resul-

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 7 (ohne H-Atome); $U_{\text{äq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

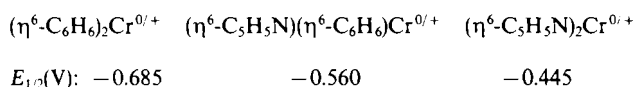
Atom	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
Cr	.0000	.0000	.5000	.0207(2)
(C,N)1	-.1269(4)	.1539(4)	.6748(3)	.035(1)
C2	.0905(5)	.2597(4)	.5531(3)	.034(1)
(C,N)3	.1093(5)	.2675(3)	.4860(3)	.034(1)
C4	.2768(4)	.1636(4)	.5470(3)	.034(1)
C5	.2486(4)	.0554(4)	.6713(3)	.034(1)
C6	.0438(5)	.0520(4)	.7334(3)	.033(1)

Tab. 2. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in 7

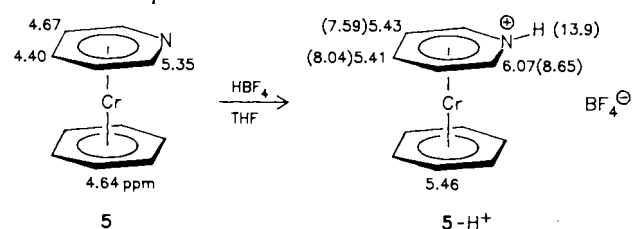
Cr–(C,N)1	213.8(3)	Cr–(C,N)1–C2	118.0(3)
Cr–C2	211.1(3)	(C,N)1–C2–(C,N)3	123.4(3)
Cr–(C,N)3	214.6(3)	C2–(C,N)3–C4	117.3(3)
Cr–C4	213.0(3)	(C,N)3–C4–C5	121.5(3)
Cr–C5	214.4(3)	C4–C5–C6	118.7(3)
Cr–C6	213.0(2)	C5–C6–(C,N)1	121.2(3)
(C,N)1–C2	138.5(4)		
(C,N)1–C6	138.5(4)		
C2–(C,N)3	140.1(4)		
(C,N)3–C4	138.5(4)		
C4–C5	140.3(4)		
C5–C6	140.7(4)		

tierende Rotationsbarriere offenbar sehr klein ist. Zu diesem Schluß gelangen auch quantenchemische Rechnungen¹⁴⁾. Somit sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von 5 und 7 (Tab. 3) im untersuchten Meßbereich ($T > -70^\circ\text{C}$) durch rasche Ringrotation gekennzeichnet, d.h. für die Positionen 2,6 bzw. 3,5 werden identische chemische Verschiebungen registriert.

Der Ersatz von >CH durch >N bewirkt an Bis(benzol)chrom, in Einklang mit der höheren Elektronegativität des Stickstoffs, eine anodische Verschiebung des Redox-Potentials von $120 \pm 5 \text{ mV/N-Atom}$ [Cyclovoltammetrie in Dimethoxyethan/ $t\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (0.1 M), an Glaskohlenstoff gegen GKE, 25°C , reversibel]:



Wie Azaferrocen läßt sich auch Azabis(benzol)chrom 5 am N-Atom protonieren.



Der Nachweis der Protonierung erfolgt ¹H-NMR-spektroskopisch über die charakteristischen Tieffeld-Verschiebungen der Ringprotonensignale (die δ -Werte in Klammern gelten für freies Pyridin- H^+). Aufgrund rascher Protonenaustauschprozesse ist das Signal des NH-Protons für 5-H^+ allerdings nicht beobachtbar¹⁵⁾. N-Protonierung gelingt sogar am Radikalkation $5^{+\cdot}$. Dies folgt aus dem ESR-Spektrum (Abb. 2), welches eine pH-abhängige Hyperfeinstruktur aufweist, wobei das Spektrum des Radikalkations $5^{+\cdot}$ (ungeradzahligem Protonensatz, geradzahligem Satz von Hauptkomponenten) beim Ansäuern in eine Hyperfeinstruktur wechselt, die durch einen geradzahligem Satz von Ringprotonen ähnlicher Kopplungskonstante verursacht wird. Die Parameter des Spektrums von $5\text{-H}^{+\cdot}$ gleichen weitgehend denen des isostrukturellen Bis(η^6 -benzol)chrom(I)-Kations, die Hauptkomponenten im Spektrum von $5\text{-H}^{+\cdot}$ zeigen weitere Hyperfeinstruktur (Inäquivalenz der o-, m-, p-Protonen und des NH-Protons) in für eine detaillierte Analyse unzureichender Auflösung.

Um zu ergründen, welchen Einfluß die Koordination an Cr(0) auf die Basizität des Pyridins ausübt, haben wir über die pH-Abhängigkeit des UV-Spektrums von 5-H^+ in wäßriger Lösung dessen $\text{p}K_s$ -Wert abgeschätzt. Der Übergang von 5 in die protonierte Form 5-H^+ ist von einer hypsochromen Verschiebung begleitet: $\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ (pH} \geq 10) \rightarrow 297 \text{ nm (pH} \leq 6)$. Der Mittelwert $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$ wird bei $\text{pH} = 8.2$ erreicht. Bei diesem pH-Wert liegen etwa gleiche Konzentrationen an 5 und 5-H^+ vor, d.h. $\text{pH} = \text{p}K_s(5\text{-H}^+)$. Der $\text{p}K_s$ -Wert für 5-H^+ kann auch aus der pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials für das Paar $5/5^{+\cdot}$ ermittelt werden¹⁶⁾ (Anhang).

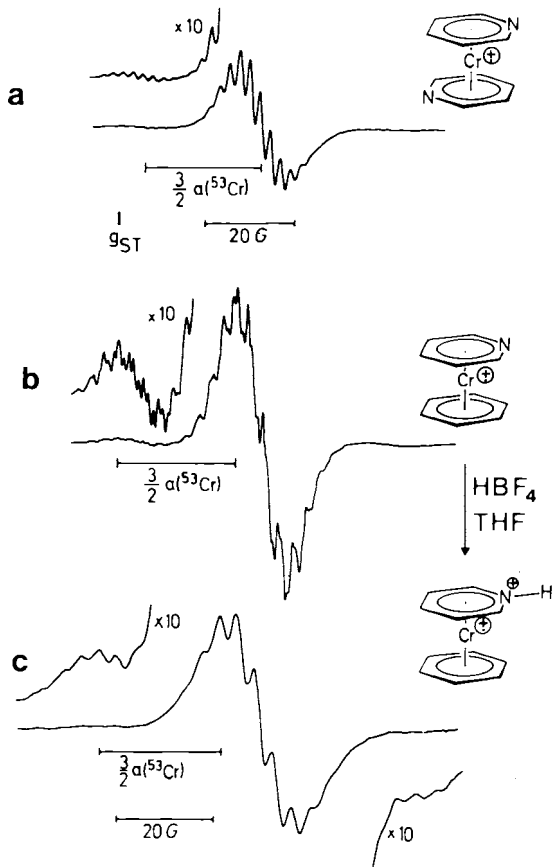


Abb. 2. ESR-Spektren von 7^{+} , 5^{+} und 5-H^{+++} in flüssiger Lösung. a: 7^{+} in EtOH, 25°C ; b: 5^{+} in MeOH, -100°C ; c: 5-H^{+++} in THF/ HBF_4 , 25°C . Externer Standard: Perylen $^{++}$ in H_2SO_4 ($g_{\text{ST}} = 2.0024$)

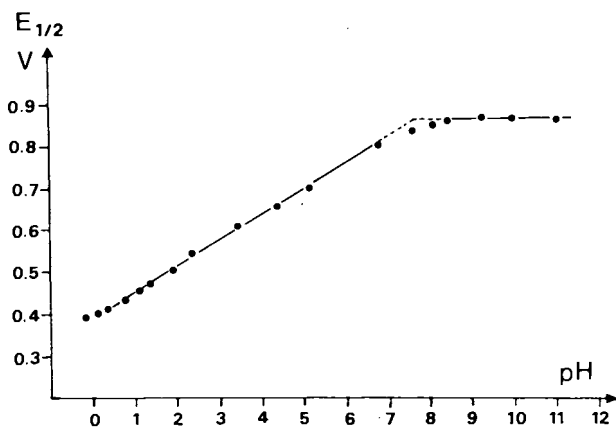


Abb. 3. Abhängigkeit des Redoxpotentials $E_{1/2}(5^{0/+})$ vom pH-Wert, gemessen mittels Cyclovoltammetrie an einer Glaskohlenstoffelektrode gegen GKE. Medium: O_2 -freie wäßrige Lösung je 0.2 M an NaH_2PO_4 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ und H_3BO_3 , Anfangs-pH mit 1.0 M HCl eingestellt, sukzessive pH-Erhöhungen durch Zugabe von NaOH (1.0 bzw. 0.1 M)¹⁷⁾.

Wie Abb. 3 zeigt, überstreicht das Redoxpotential von $5^{0/+}$ in wäßriger Lösung als Funktion des pH-Wertes eine Spanne von 440 mV. Der Wendepunkt der Kurve $E_{1/2}/\text{pH}$ liefert den Wert $\text{p}K_s(5\text{-H}^+) = 7.70$ in befriedigender Übereinstimmung mit der aus den optischen Spektren gewon-

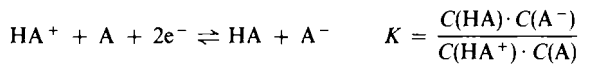
nenen Größe. Im Sandwichkomplex 5π -gebundenes Pyridin ist somit um 2.5–3.0 pK-Einheiten basischer als freies Pyridin [$\text{p}K_s(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+) = 5.21^{17)}$], wie dies auch aus der Polarität der $\text{Cr}-(\eta^6\text{-Aren})$ -Bindung zu erwarten ist¹⁸⁾. Bemerkenswert ist die hohe Stabilität von 5-H^+ auch in stark saurer, wäßriger Lösung: in Abwesenheit von O_2 zeigt der protonierte Cr^0 -Pyridinkomplex 5-H^+ bei pH 1 eine Halbwertszeit der Zersetzung von ≈ 3 Tagen. Rasche Zersetzung erfolgt hingegen auf der Stufe des protonierten Cr^{I} -Komplekxkations 5-H^{++} . Immerhin gelang es jedoch, bis $\text{pH} = 0$ befriedigende Cyclovoltammogramme zu registrieren, so daß der geforderte 2. Wendepunkt sich abzeichnet (Abb. 3). Aus der Lage dieses Wendepunktes läßt sich ein Wert $\text{p}K_s(5\text{-H}^{++}) \approx -0.5$ abschätzen. Demnach differieren die K_s -Werte an Cr^0 bzw. an Cr^{I} η^6 -koordinierter Pyridinium-Ionen $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ um etwa 8 Zehnerpotenzen.

Anhang: Ermittlung der $\text{p}K_b$ -Werte redoxaktiver Komplexbasen aus der pH-Abhängigkeit des Halbstufen- bzw. Spitzenpotentials.

Definitionen

- C_0 = Konzentrationen in der Hauptlösung
- C_{0T} = Totalkonzentration in der Hauptlösung
- C = Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche
- C_T = Totalkonzentration an der Elektrodenoberfläche

An der Elektrodenoberfläche herrscht das Gleichgewicht

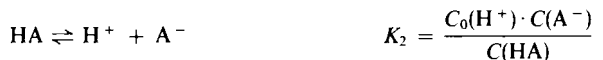


mit



$$C_{0T} = C_0(\text{HA}^+) + C_0(\text{A})$$

und



Beim Halbstufenpotential ist an der Elektrodenoberfläche

$$C_T = 1/2 C_{0T}$$

und es gilt

$$E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K$$

Nach Umformung ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{1/2} &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1} + \frac{2RT}{nF} \ln \frac{K_1 + C_0(\text{H}^+)}{K_2 + C_0(\text{H}^+)} \\ &= M(\text{p}K_1 - \text{p}K_2) + 2M \lg \frac{10^{-\text{p}K_1} + 10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{p}K_2} + 10^{-\text{pH}}} \\ (M &= 0.4343 \frac{RT}{nF}) \end{aligned}$$

Diskussion

Großer pH-Wert: $C_0(\text{H}^+) \ll K_1, K_2$

es folgt
$$E_{1/2} = M(\text{p}K_1 - \text{p}K_2) + 2M \cdot \lg \frac{10^{-\text{p}K_1}}{10^{-\text{p}K_2}} = M(\text{p}K_2 - \text{p}K_1) \quad (1)$$

kleiner pH-Wert: $C_0(H^+) \gg K_1, K_2$
 es folgt $E_{1/2} = M(pK_1 - pK_2)$ (2)

mittlerer pH-Wert: $K_2 \ll C_0 \ll K_1$
 es folgt $E_{1/2} = M(pK_1 - pK_2) + 2M \cdot \lg \frac{10^{-pK_1}}{10^{-pH}}$
 $= M(2pH - pK_1 - pK_2)$ (3)

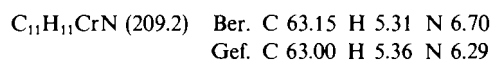
Am Schnittpunkt der Geraden (1) und (3): pH = pK₂
 Am Schnittpunkt der Geraden (2) und (3): pH = pK₁

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *US Department of Energy, Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences* (Projekt DE-ACO2-76CHOOO16) unterstützt. Teile dieser Arbeit wurden am Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, USA ausgeführt. Wir danken Drs. *N. Sutin* und *C. Creutz* für hilfreiche Diskussionen.

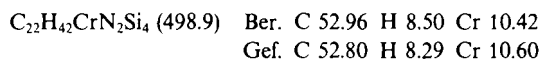
Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter N₂ durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit N₂ gesättigt. – ¹H-NMR (TMS interner Standard): Bruker WH 400 (400 MHz). – ¹³C-NMR: Bruker WH 400 (100.6 MHz). – ESR: Varian EE 12 (X-Band). – UV-VIS: Cary 210. – Cyclovoltammetrie (Glaskohlenstoffelektrode gegen GKE): Amel 552, 556, 563, Nicolet 2090-1.

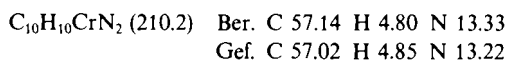
(η^6 -Benzol)(η^6 -pyridin)chrom (5): 15.8 g (0.20 mol) Pyridin, 39.0 g (0.50 mol) Benzol und 300 mg (5.8 mmol) Chrom werden bei -196°C/10⁻³ mbar während 2–3 h kokondensiert. Aufwärmen unter N₂ auf Raumtemp. liefert eine grüne Lösung, die über silanisierteres Kieselgel filtriert und zur Trockne gebracht wird. Der rotbraune Toluol-Extrakt des Rückstands wird an silanisierendem Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol wird in geringer Menge Bis(benzol)chrom eluiert, mit Toluol/THF (1:1) eine rote Zone, aus der nach Einengen und Sublimation (50°C/10⁻³ mbar) rotbraunes 5 gewonnen wird. Ausb. ca. 20 mg (2%, bezogen auf verdampftes Cr).



Bis[2,6-bis(trimethylsilyl)- η^6 -pyridin]chrom (6): 7.14 g (32 mmol) 2,6-(Me₃Si)₂C₅H₃N¹⁹⁾ und 320 mg (6.15 mmol) Chrom werden wie oben beschrieben kokondensiert und aufgearbeitet. Durch Sublimation wird burgunderrotes 6 gewonnen. Ausb. 330 mg (11%).



Bis(η^6 -pyridin)chrom (7): Eine Lösung von 0.15 g (0.30 mmol) 6 in 50 ml Toluol wird mit 100 ml H₂O/CH₃OH (4:1) unterschichtet. Einleiten von O₂ während 5 min führt zur Entfärbung der organischen Phase und Gelbfärbung der wäßrigen Phase. Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit 50 ml Petrolether wird diese unter Eiskühlung und N₂-Schutz langsam in 50 g KOH / 5 g Na₂S₂O₄ / 50 ml Toluol eingetragen. Halbstündiges Nachrühren der orange-farbenen Toluolphase mit Na₂SO₄ (0°C) und Einengen auf 5 ml liefert 35 mg (54%) 7 als weinrote Rhomben (Lagerung bei < 0°C).



Tab. 3. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen 5, 6 und 7. ¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75.5 MHz; MS: 70 eV; ESR: X-Band

5: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.35 (d, H_o), 4.67 (t, H_m), 4.40 (t, H_p), 4.64 (s, H_{Bz}). – ¹³C-NMR [¹J(C,H), Hz]: δ = 73.1 (170.3), 74.5 (168.6), 78.9 (168.3), 91.8 (185.6). – ESR [5⁺, CH₃OH, -100°C (flüssig) bzw. -142°C (glasartig)]: $\langle g \rangle$ = 1.9858, g_{\parallel} = 2.0024, g_{\perp} = 1.9779, $a(^{53}\text{Cr})$ = 1.73 mT, $a(^1\text{H})$ 12 Komponenten \approx 0.19 mT. – MS: m/z (%) = 209 (M⁺, 27.0), 131 (M⁺ - Bz, 57.1), 130 (M⁺ - Py, 5.7), 79 (Py⁺, 16.7), 78 (Bz⁺, 25.1), 52 (Cr⁺, 100).

6: ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 0.36 (s, CH₃), 5.13 (d, H_m), 4.19 (t, H_p). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = -0.8 (J = 123.6 Hz), 76.9 (170.5 Hz), 79.4 (177.6 Hz) 105.6. – MS: m/z (%) = 498 (M⁺, 4.0), 275 (M⁺ - L, 100), 223 (L⁺, 15.0), 52 (Cr⁺, 12.8). – L = 2,6-(Me₃Si)₂C₅H₃N.

7: ¹H-NMR ([D₈]THF): δ = 5.58 (d, H_o), 4.99 (t, H_m), 4.75 (t, H_p). – ¹³C-NMR ([D₈]THF): δ = 77.1 (J = 187.0 Hz), 78.1 (170.0 Hz), 95.5 (174.3 Hz). – ESR [7⁺, C₂H₅OH, 25°C (flüssig) bzw. -147°C (glasartig)]: $\langle g \rangle$ = 1.9850, g_{\parallel} = 1.9981, g_{\perp} = 1.9742, $a(^{53}\text{Cr})$ = 1.70 mT, $a(^1\text{H})$ 15 Komponenten \approx 0.23 mT. – MS: m/z (%) = 210 (M⁺, 3.6), 131 (M⁺ - Py, 13.9), 79 (Py⁺, 100), 52 (Cr⁺, 67.9).

*Kristallstrukturbestimmung von 7**

Ein tiefroter Kristall, ca. 0.5 × 0.3 × 0.2 mm, wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die gefundenen Auslöschungen für $h0l$: $h + 1 \neq 2n$ und für $0k0$: $k \neq 2n$ führten zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Gitterkonstanten wurden aufgrund der Beugungswinkel von 25 starken Reflexen mit hohem Θ -Wert zu $a = 615.3(2)$, $b = 759.2(2)$, $c = 896.0(2)$ pm, $\beta = 93.38(2)^\circ$ verfeinert; $Z = 4$, $d_c = 1.671$ gcm⁻³. Die Intensitäten von insgesamt 2435 Reflexen (Θ : 2–25°, Oktanten $\pm h, +k, \pm l$) wurden mit ω -Scans über $(1.2 + 0.35 \text{tg} \Theta)^\circ$ – und jeweils zusätzlich 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrundbestimmung – vermessen. Die variable Meßzeit betrug max. 30 s/Reflex. Nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe blieben 1228 unabhängige, von denen 976 mit $F_o > 3\sigma$ verwendet wurden. Die Rechnungen erfolgten auf einer Sperry-1100/62-Anlage des HRZ Marburg im System STRUX²¹⁾, wobei die Lösung mit direkten Methoden (MULTAN 80²²⁾) gelang. Die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix (SHELX 76²³⁾), wobei für die schwereren Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. In 1,3-Position der Ringe ließ sich aufgrund der minimalen R -Werte und sinnvollen Temperaturfaktoren klar Halbbesetzung durch jeweils ein N- und ein C-Atom nachweisen, sogar, daran gebunden, ein H-Atom mit halber Besetzung. Die Lageparameter und isotropen Temperaturfaktoren aller, aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelten H-Atome ließen sich frei verfeinern. Zugunsten eines besseren Parameter/Reflex-Verhältnisses wurden sie jedoch „reitend“ mit idealisierter Geometrie [$d(\text{C}-\text{H}) = 95$ pm] miteinberechnet, wobei jedoch alle Temperaturfaktoren verfeinert wurden [$U = 0.030(15) - 0.047(10) \text{ \AA}^2$]. Mit Verwendung von Gewichten $w = 1/\sigma^2(F_o)$ resultierten schließlich Zuverlässigkeitsfaktoren $R = 0.038$ bzw. $R_g = wR = 0.041$. Die größte Parameterverschiebung im letzten Zyklus betrug das 0.02fache der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenz-Fouriersynthese waren

*1) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53351, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

0,67 bzw. $-0,72 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Die resultierenden Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt, die wichtigsten Bindungslängen und Winkel in Tab. 3.

CAS-Registry-Nummern

5: 116910-08-8 / 6: 116889-29-3 / 7: 70341-11-6 / C_6H_6 : 71-43-2 / $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: 110-86-1 / Cr: 7440-47-3 / 2,6-(Me_3Si) $_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$: 35505-52-3

- ¹⁾ I. Mitteilung: C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *Angew. Chem.* **98** (1986) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 571; Teil der Dissertation von J. Kroker, Univ. Marburg, 1986, vorgetragen auf der Chemiedozententagung Würzburg 1986.
- ²⁾ P. Tomasiak, Z. Ratajczak, *Chem. Heterocycl. Compd.* **14** (1985) 1.
- ³⁾ ^{3a)} Übersicht: K. H. Pannell, B. L. Kalsotra, C. Parkanyi, *J. Heterocycl. Chem.* **15** (1978) 1057. — ^{3b)} H. G. Biedermann, K. Öfele, N. Schuhbauer, J. Tajtelbaum, *Angew. Chem.* **87** (1975) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 639; H. G. Biedermann, K. Öfele, J. Tajtelbaum, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 321. — ^{3c)} H. W. Choi, M. S. Sollberger, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) C39. — ^{3d)} K. Dimroth, R. Thamm, H. Kaletsch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 207; R. E. Schmidt, W. Massa, *ibid.* **39** (1984) 213.
- ⁴⁾ ^{4a)} P. L. Timms, *Angew. Chem.* **87** (1975) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 273. — ^{4b)} R. H. Morris, J. M. Ressler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 909.
- ⁵⁾ ^{5a)} L. H. Simmons, P. E. Riley, R. E. Davis, J. J. Lagowski, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1044. — ^{5b)} P. E. Riley, R. E. Davis, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2735.
- ⁶⁾ ^{6a)} B. Chaudret, F. A. Jalon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 711. — ^{6b)} INDO-SCF-MO-Rechnungen für die seinerzeit fiktive Verbindung **7** sowie das Kation 7^{+} wurden bereits 1979 durchgeführt: D. W. Clack, K. D. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **33** (1979) 35.
- ⁷⁾ In jüngster Zeit gelang die Synthese des Adduktes $(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{N})_2\text{Fe} \cdot 2 \text{Me}_4\text{C}_4\text{NH}$, N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese, N. Augart, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1433.
- ⁸⁾ S. Herzog, K. C. Renner, W. Schön, *Z. Naturforsch., Teil B*, **12** (1957) 809.
- ⁹⁾ J. Chatt, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2545.
- ¹⁰⁾ P. L. Timms et al. erhielten bereits Hinweise auf die Existenz von $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{N})(\eta^6\text{-1,3,5-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cr}$, die Isolierung aus dem Produktgemisch gelang jedoch nicht: P. L. Timms, persönliche Mitteilung, 1986.
- ¹¹⁾ Vgl. Zersetzung von Azaferrocen: A. Efraty, N. Iubran, A. Goldman, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 868.
- ¹²⁾ Beispiele: $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{N})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$, K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Quazi, W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 471; $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{S})\text{Cr}(\text{CO})_3$, M. I. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1397; $(\eta^5\text{-C}_4\text{H}_4\text{As})\text{Fe}$, A. J. Ashe III, S. Mahmoud, C. Elschenbroich, M. Wünsch, *Angew. Chem.* **99** (1987) 249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 229; $(\eta^6\text{-C}_5\text{H}_5\text{As})_2\text{Cr}$, C. Elschenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *ibid.* **98** (1986) 562 bzw. **25** (1986) 571; vgl. auch Lit.⁹⁾
- ¹³⁾ H. S. Kim, G. A. Jeffrey, R. D. Rosenstein, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **27** (1971) 307.
- ¹⁴⁾ N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **2** (1983) 1008.
- ¹⁵⁾ Auch für das freie Ion $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ tritt das Signal des NH -Protons nur bei hoher Säurekonzentration auf: I. C. Smith, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **39** (1961) 1158.
- ¹⁶⁾ C.-Y. Mok, A. W. Zanella, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2891.
- ¹⁷⁾ M. Taagepera, W. G. Henderson, R. T. C. Brownlee, J. L. Beauchamp, D. Holtz, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1369.
- ¹⁸⁾ H. Binder, C. Elschenbroich, *Angew. Chem.* **85** (1973) 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 659.
- ¹⁹⁾ E. Heilbronner, V. Hornung, F. H. Pinkerton, S. F. Thames, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 289.
- ²⁰⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, STRUX, *Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*.
- ²¹⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 80, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, York (England) und Louvain (Belgien) 1980.
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, SHELX 76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ²³⁾ C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee 1965.

[215/88]