

ÜBER CHROMCARBONYLKOMPLEXE PHENYLSUBSTITUIERTER PYRIDINE

J. DEBERITZ und H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. März 1973)

SUMMARY

Interaction of $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) with 4-phenylpyridin (L) under photolytic conditions leads to the formation of $L \cdot M(\text{CO})_5$. The reaction of 2,6-diphenylpyridine ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$) with hexacarbonyl chromium in boiling dibutyl ether yields $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ and $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$. Analogously 2,4,6-triphenylpyridine ($\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$) and hexacarbonyl chromium give $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$ and $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_3$. IR, NMR, UV and mass spectra of these complexes are reported. The proton NMR spectra indicate that the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ groups are bonded to the phenyl substituents and not to the central pyridine ring.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Einwirkung von $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) auf 4-Phenylpyridin (L) führt unter photolytischen Bedingungen zu $L \cdot M(\text{CO})_5$. Die Umsetzung von 2,6-Diphenylpyridin ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$) mit Chromhexacarbonyl in siedendem Dibutyläther ergibt $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$. Analog liefern 2,4,6-Triphenylpyridin ($\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}$) und Chromhexacarbonyl $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Es wird über die IR-, NMR-, UV- und Massenspektren dieser Komplexe berichtet. Die Protonenresonanzspektren zeigen, dass die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an die Phenylsubstituenten und nicht an den zentralen Pyridinring gebunden sind.

EINLEITUNG

Phenylsubstituierte Pyridine besitzen wie 2,4,6-Triphenylphosphorin^{1,2} drei verschiedene, basische Zentren, die Donorfunktionen in Komplexen übernehmen können: (a) das Stickstoffatom; (b) das π -System des Pyridin-Ringes; (c) das π -System der Phenylgruppen.

Pyridin und seine Derivate reagieren mit Metallhexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs zu Pyridin-metallpentacarbonylen^{3,4}. Im Gegensatz dazu ist die π -Basizität des Pyridinsystems gering, denn trotz vieler Bemühungen bleiben die meisten Versuche zur Synthese von h^6 -Pyridin-metalltriacarbonylen erfolglos. Nur nach einem indirekten Verfahren war h^6 -Picolin-chromtriacarbonyl zugänglich⁵.

Die π -Basizität des Pyridins ist somit im Gegensatz zur π -Basizität des homologen Phosphorins gering. Vom 2,4,6-Triphenylphosphorin kann man sowohl Komplexe vom n -Typ, wie 2,4,6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonyl und Bis(2,4,6-triphenylphosphorin)-metalltetracarbonyl¹, als auch vom π -Typ, wie 2,4,6-Triphenyl- h^6 -phosphorin-metalltricarbonyl², gewinnen. Da der $M(CO)_3$ -Rest keinen der Phenylreste des 2,4,6-Triphenylphosphorins als Liganden beansprucht, ist die π -Basizität des Phosphorinsystems offenbar grösser als die eines Phenylsystems².

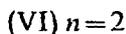
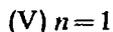
In Phenylpyridinen kommen im Vergleich mit Pyridin und Picolinen zu den Basizitätszentren (a) und (b) die der Phenylgruppen hinzu. Um zu prüfen, welches Zentrum bevorzugt mit einem Metallcarbonylrest in Wechselwirkung tritt, untersuchten wir das Verhalten von Phenylpyridinen gegenüber den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

SYNTHESEN

Als Liganden wählten wir 4-Phenylpyridin $C_{11}H_9N$ (I), 2,6-Diphenylpyridin $C_{17}H_{13}N$ (II) und 2,4,6-Triphenylpyridin $C_{23}H_{17}N$ (III). Insbesondere sollte (III) einen Vergleich mit dem komplexchemischen Verhalten von 2,4,6-Triphenylphosphorin (IV)¹ und 1,3,5-Triphenylbenzol⁶ ermöglichen.

Die direkte oder indirekte photochemisch initiierte Reaktion der Liganden (I), (II) und (III) mit den Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs lieferte nur mit (I) Komplexe vom Typ $L \cdot M(CO)_5$. Sie entsprechen weitgehend den bereits bekannten Pyridinanalogen³. Phenylgruppen in 2,6-Stellung unterbinden hingegen die Bildung von $L \cdot M(CO)_5$ [$L = (II), (III)$] aus sterischen Gründen. Im Gegensatz zu (III) liefert das Phosphorin (IV) aber $L \cdot M(CO)_5$ -, ja sogar $L_2M(CO)_4$ -Komplexe. Der im Vergleich zu Cr-N, grössere Cr-P-Abstand bringt naturgemäss eine sterische Entlastung im Molekül, d.h. man hat mit geringeren nichtbindenden Wechselwirkungen der Phenylgruppen mit den Carbonylgruppen zu rechnen. Hinzu kommt, dass vom Standpunkt der *Pearson-Schwarzenbach'schen Säure-Base-Theorie*, die Bindung des Übergangsmetall(0)-Atoms an ein P-Atom günstiger als an ein N-Atom sein sollte.

Im Gegensatz zur photochemischen Reaktion entstanden bei der Einwirkung der Liganden (II) und (III) auf Chromhexacarbonyl π -Komplexe. Nach (2) resultierten in siedendem Dibutyläther zwei Verbindungen:



Wegen gleicher bzw. sehr ähnlicher Löslichkeitseigenschaften war eine Trennung durch Kristallisation der beiden stets gleichzeitig gebildeten Komplexe (V) und (VI) nicht möglich*. Dank der unterschiedlichen Kristallformen gelang sie aber leicht auf mechanischem Wege.

In Analogie zu (1) reagierte auch (III) in siedendem Dibutyläther mit Chrom-

* Variation von Konzentration, Molverhältnis der Reaktionspartner und Reaktionszeit blieben ohne wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktgemisches.

hexacarbonyl. Es entstanden drei verschiedene Verbindungen, die alle isoliert und charakterisiert werden konnten.



(VII) $n = 1$

(VIII) $n = 2$

(IX) $n = 3$

Die $Cr(CO)_3$ -Komplexe (VII)–(IX) sind ebenso wie (V) und (VI) im festen Zustand stabil, weniger jedoch in stark verdünnter Lösung.

STRUKTUR DER VERBINDUNGEN

Der Befund, dass (I) einen Chrompentacarbonylkomplex liefert, (II) und (III) jedoch so viele $Cr(CO)_3$ -Gruppen binden, wie Phenylgruppen im Molekül vorhanden sind, weist auf eine Bindung der $Cr(CO)_3$ -Gruppen an die Phenylringe hin. Die spektroskopischen Untersuchungen sichern diese Folgerung.

IR-Spektren

In der Tabelle 1 sind Zahl und Lage der CO-Banden der untersuchten Komplexe aufgeführt. Die 4-Phenylpyridin-Komplexe zeigen 3 IR-aktive Valenz-Schwingungen, wie es für einen $M(CO)_5$ -Rest mit C_{4v} -Symmetrie zu erwarten sind. Durch den Pyridinliganden sollte die Symmetrie allerdings nur mehr C_{2v} sein. Eine Aufspaltung der *E*-Schwingung wurde aber nicht beobachtet. Lage und Intensität der beobachteten CO-Valenzschwingungen entsprechen den Pyridin–metallpentacarbonylen des Chroms, Molybdäns und Wolframs.

Die $Cr(CO)_3$ -Gruppe (C_{3v} -Symmetrie) sollte zwei IR-aktive Banden aufweisen⁷. Sie finden sich im IR-Spektrum von (V) und (VI) an gleicher Stelle. Der A_1 -Schwingung ordnen wir die kurzwelligere Bande zu, und obschon die Bindung der $Cr(CO)_3$ -Gruppe an einen Phenylrest die Symmetrie für den h^6 -Phenylchromtricarboxylteil des Moleküls auf C_s reduziert, unterbleibt die Aufspaltung der *E*-Schwingung (C_{3v}). Dies ist allerdings nicht ungewöhnlich, da auch für Diphenylchromtricarboxyl nur zwei CO-Valenzschwingungen beobachtet wurden⁷. Die fehlende Aufspaltung der sehr scharfen A_1 -Bande in (VI) bestätigt nicht nur, dass beide $Cr(CO)_3$ -Gruppen gleichartig gebunden sind, sondern belegt auch gleiche Symmetrie. Läge in (VI) eine der $Cr(CO)_3$ -Gruppe h^6 -Pyridin-gebunden, die andere h^6 -Phenyl-gebunden vor, dann sollten mehr als zwei CO-Banden auftreten; ausserdem müssten sie wie im Methylpyridin–chromtricarboxyl langwellig verschoben sein⁷. Die beobachteten Frequenzen liegen jedoch im selben Bereich wie bei den $Cr(CO)_3$ -Komplexen des Benzols, Naphthalins oder Anthracens⁷.

In der Reihe der (III)–Chromtricarboxyle zeigen die IR-Spektren von (VII) und (VIII) jeweils zwei $\nu(CO)$ -Banden, deren Lage etwas vom Lösungsmittel abhängig ist. Eine Aufspaltung dieser Banden liess sich bei erhöhter Auflösung nicht beobachten. Da die beobachteten $\nu(CO)$ im Bereich der Aromatenchromtricarboxyle liegen und praktisch den der vorgenannten Komplexe (V) und (VI) entsprechen, nehmen wir an, dass die $Cr(CO)_3$ -Gruppen in (VII) und (VIII) an die in 2,6-Stellung befindlichen Phenyle gebunden sind. Hierfür spricht, dass wir bei guter Auflösung im IR-Spektrum

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER 4-PHENYLPYRIDIN-METALLPENTACARBONYLE, 2,6-DIPHENYLPYRIDIN-CHROMTRICARBONYLE UND 2,4,6-TRIPHENYLPYRIDIN-CHROMTRICARBONYLE SOWIE EINIGER VERGLEICHSVBINDUNGEN

Verbindung	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$			Lösungsmittel
	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$	
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	2068	1938	1919	C_6H_{12}
	2069	1935	1900	OC_4H_8
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5^8$	2070	1936	1900	Dimethoxyäthan
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$	2074	1942	1921	C_6H_{12}
	2075	1938	1900	OC_4H_8
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5^{8,9}$	2078	1940	1901	Dimethoxyäthan
	2074	1943	1922	C_6H_{14}
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	2074	1931	1899	OC_4H_8
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5^{10}$	2073	1935	1921	C_6H_{12}
	A_1	E		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3^7$	1975	1905		C_6H_{12}
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3^7$	1963, 1885	1859		CS_2
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ (VII)	1975	1899		CHCl_3
	1970	1894		C_6H_6
	1959	1879		KBr
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$ (VIII)	1976	1901		CHCl_3
$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (IX)	1980	1906		CHCl_3
	1976	1898		C_6H_6
	1976, 1960	1905, 1881		Nujol-Susp.
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ (V)	1976	1901		C_6H_{12}
$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$ (VI)	1979	1901		CHCl_3
$\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3^7$	1987	1917		C_6H_{12}

von (IX) vier Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich beobachteten, allerdings nur in Nujol-Suspension. In Lösung fanden wir hingegen nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden. Dieser Befund spricht dafür, dass die Aufspaltung wahrscheinlich auf Gittereffekte zurückzuführen ist.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Eine eindeutige Bestätigung für die vorgeschlagenen Strukturen der hier beschriebenen Verbindungen lieferten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Durch die Beanspruchung von (I) als Ligand wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Phenylpyridin nicht entscheidend verändert (vgl. Fig. 1). Wie aus den Daten der Tabelle 2 hervorgeht, verschiebt sich das "Dublett" des Liganden bei τ 1.35 in der Reihe Cr, Mo, W feldabwärts, während die Lage des Multipletts vom Metall praktisch unabhängig ist. Das "Dublett" dürfte daher den *o*-Protonen des Pyridins zuzuordnen sein.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,6-Diphenylpyridin (II) besteht aus drei um τ 1.82, 2.25 und 2.60 zentrierte Signalgruppen. Jene um τ 2.25 rühren von den Protonen des Pyridinringes her, denn dieses Signal bleibt durch die Komplexbildung weitgehend unbeeinflusst. Die Anlagerung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu (V) bewirkt eine Feldauf-

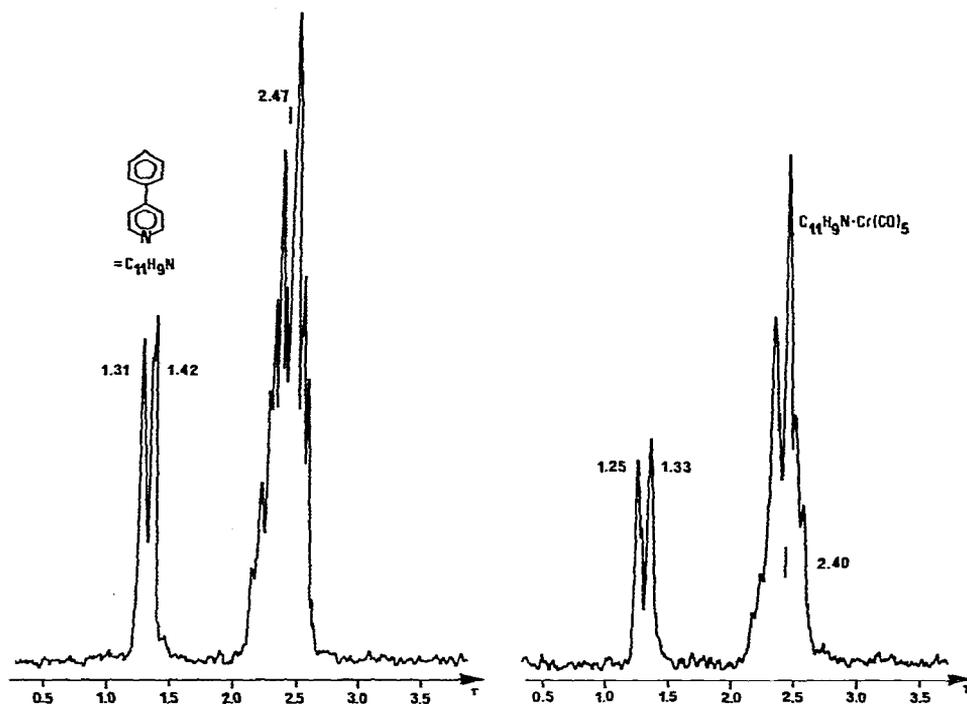


Fig. 1. Protonenresonanzspektrum von 4-Phenylpyridin und 4-Phenylpyridin-pentacarbonylchrom(0).

TABELLE 2

PHYSIKALISCHE DATEN, PROTONENRESONANZ- UND ELEKTRONENSPEKTREN DES 4-PHENYLPYRIDINS UND SEINER PENTACARBONYLKOMPLEXE DES CHROMS, MOLYBDÄNS UND WOLFRAMS

Verbindung	Schmp. (°C)	Farbe	$\delta(^1\text{H})^a$ (τ)	Elektronenspektrum	
				ν_{max} (cm^{-1})	$\log \epsilon$
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}$		Weiss	1.31 ^b 1.42 S 2.47 M	35 050	3.31
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$	195–161	Gelborange	1.25 D 1.33 D 2.40 M	25 000 35 000	3.60 4.15
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{Mo}(\text{CO})_5$	138–140	Gelb	1.16 D 1.26 D 2.39 M	25 750 34 900	3.81 4.07
$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N} \cdot \text{W}(\text{CO})_5$	169–171	Orangegelb	0.99 D 1.09 D 2.39 M	25 500 35 100	4.05 4.13

^a Aufgenommen in Tetrahydrofuran-Lösung. ^b S, Singulett; D, "Dublett"; M, Multipllett.

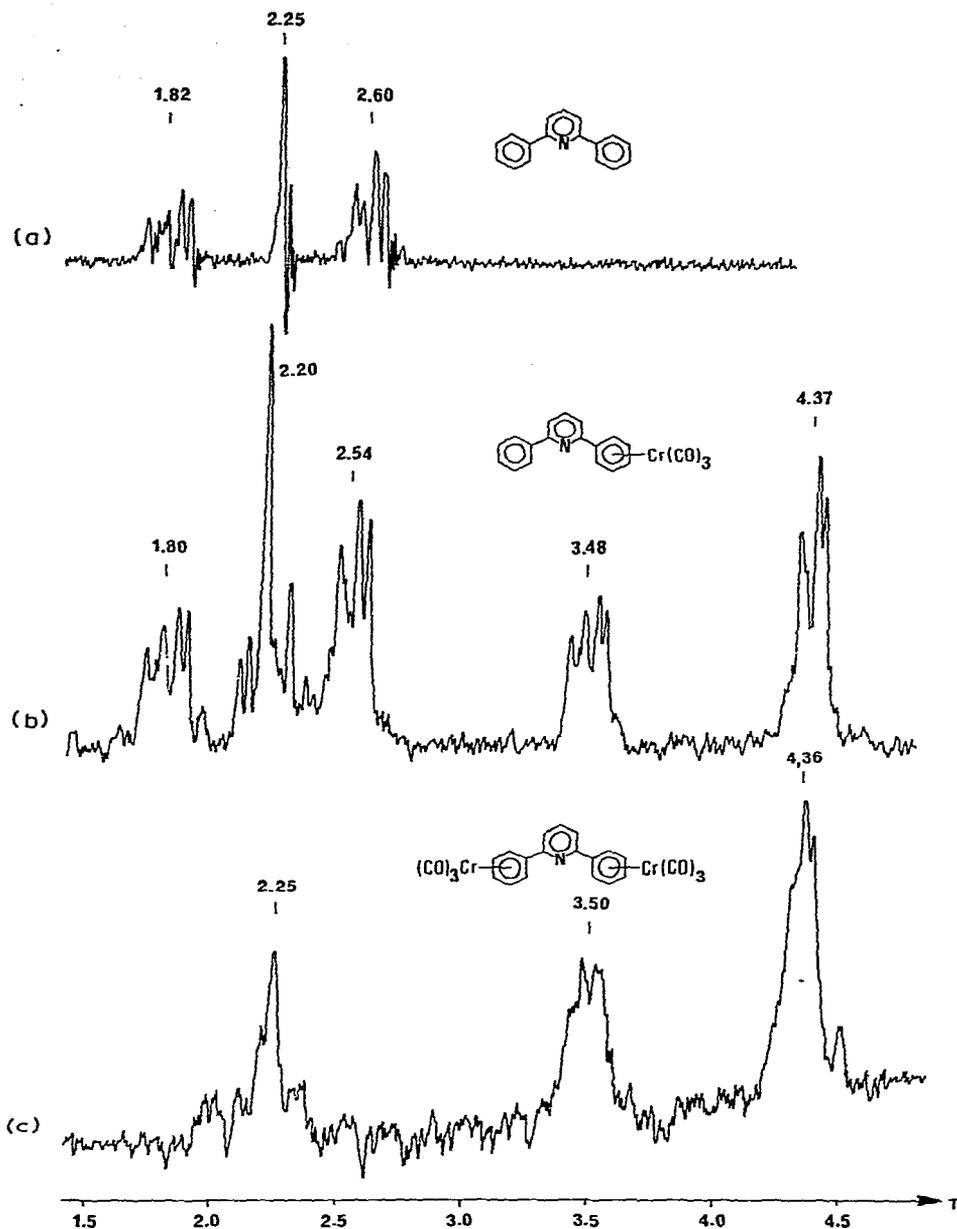


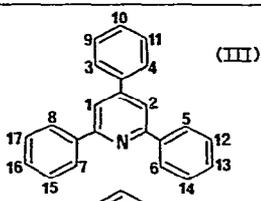
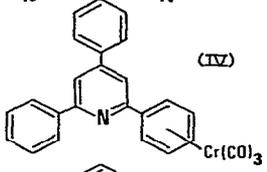
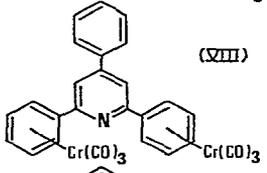
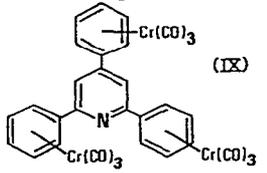
Fig. 2. (a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,6-Diphenylpyridin (II). (b) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,6-Diphenylpyridin-chrometricarbonyl (V). (c) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,6-Diphenylpyridin-bis-(chrometricarbonyl) (VI). Alle Spektren wurden in Tetrahydrofuran-Lösung aufgenommen (i -TMS).

wärtsverschiebung von zwei Signalgruppen, die für h^6 -gebundene Aromaten typisch ist^{11,12}. Die Koordinationsverschiebung beträgt für die o -Protonen + 1.66 ppm, für die m - und p -Protonen + 1.77 ppm. Entsprechend einem komplex gebunden und einem unbeanspruchten Phenylring in (V) (vgl. Fig. 2) zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum je 2

TABELLE 3

LAGE DER $^1\text{H-NMR}$ -SIGNALLE VON 2,4,6-TRIPHENYLPYRIDIN (III), 2,4,6-TRIPHENYLPYRIDIN-CHROMTRICARBONYL (VII), 2,4,6-TRIPHENYLPYRIDIN-BIS (CHROMTRICARBONYL) (VIII) UND 2,4,6-TRIPHENYLPYRIDIN-TRIS(CHROMTRICARBONYL) (IX), (Lösungsmittel Tetrahydrofuran, $i\text{-TMS}$) UND IHRE ZUORDNUNG

Das von H_1 und H_2 hervorgerufene Resonanzsignal kommt als scharfes Singulett beim freien Liganden, (VII) und (IX), alle übrigen treten als Multipletts auf. In Klammern sind die Koordinationsverschiebungen aufgeführt.

Verbindung	H_1	H_2	H_3+H_4	H_5+H_6	H_7+H_8	H_9-H_{11}	$\text{H}_{12}-\text{H}_{14}$	$\text{H}_{15}-\text{H}_{17}$
 (III)	2.04	2.04	2.24	1.72	1.72	2.58	2.58	2.58
 (VII)	1.94	2.09	2.21	3.40 (1.68)	1.75	2.54	4.35 (1.77)	2.54
 (VIII)	2.03	2.03	2.18	3.40 (1.68)	3.40 (1.68)	2.48	4.32 (1.74)	4.32 (1.74)
 (IX)	2.17	2.17	3.87 (1.63)	3.48 (1.76)	3.48 (1.76)	4.34 (1.76)	4.34 (1.76)	4.34 (1.76)

Signalgruppen für die $o\text{-H}$ - und $m+p\text{-H}$ -Atome der Phenylringe im korrekten Flächenverhältnis sowie zusätzlich die Signalgruppe der Pyridinprotonen. Hingegen belegt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (VI), dass beide $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen h^6 -phenylgebunden vorliegen (Fig. 2c).

Das alleinige Auftreten carbocyclisch gebundener $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen in den 2,4,6-Triphenylpyridin-Komplexen (VII)–(IX) folgt wiederum aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die relevanten Daten und ihre Zuordnung können der Tabelle 3 entnommen werden.

Charakteristisch für das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (III) ist das Singulett der Protonen H_1 und H_2 sowie ein "Dublett" für die o -Protonen des in p -Stellung stehenden Phenylrings. Die Belastung des Liganden mit einer $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe führt zum Kollabieren des markanten Singuletts von (III). An seine Stelle treten zwei Singuletts bei τ 1.94 und 2.09. Das Auftreten zweier Multipletts bei τ 3.40 und 4.35 im Flächenverhältnis 2/3 belegt eine h^6 -Phenylgruppe. Somit folgt, dass der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest nicht

an den Phenylring in 4-Stellung, sondern in 2-Stellung gebunden ist, da andernfalls die (zumindest scheinbare) Äquivalenz der Protonen H_1 und H_2 erhalten bliebe. Die Beobachtung, dass in (VIII) wiederum ein Singulett bei τ 2.03 auftaucht und auch keine Multipletts bei τ 1.75 und 2.54 vorliegen, ist nur mit der Bindung der beiden $Cr(CO)_3$ -Gruppen an die Phenylgruppen in 2,6-Stellung vereinbar. Da auch (IX) ein einziges Singulett neben hochfeldverschobenen Multipletts (Flächenverhältnis 2/15) zeigt, müssen alle drei $Cr(CO)_3$ -Gruppen die Phenylringe beanspruchen. Die Koordinationsverschiebung beträgt mit Ausnahme der für die H_3 - und H_4 -Atome mit +1.76 ppm^{11,13,14}. Interessant ist, dass (VII) nur als 2-*h*⁶-Phenyl-4,6-diphenylpyridin-chromtricarbonyl auftritt und dass auch der Einbau einer weiteren $Cr(CO)_3$ -Gruppe nur in die *o*-Phenyl-Gruppen erfolgt. Obwohl wir kein $C_{23}H_{17}N-Cr(CO)_5$ auf photochemischem Weg bereiten oder nachweisen konnten, ist nicht auszuschließen, dass diese Verbindung eine mögliche Zwischenstufe auf dem Weg zu (VII) ist. Zweifels- ohne bewirkt das N-Atom eine Störung in der Ladungsverteilung der Phenylgruppen, die zu einer verschiedenen Elektronendichte in den Phenylgruppen in 2,6-Stellung einerseits und in 4-Stellung andererseits führen sollte. Dies hätte dann zur Folge einen Reaktivitätsunterschied. Von dem postulierten Zwischenprodukt aus könnte nach weiterem CO-Verlust eine Stabilisierung durch π -komplexe-Bindung der aktivierten Spezies erfolgen, die durch Wanderung an Phenylringe in 2,6-Stellung besonders begünstigt wäre, da es dazu einer nur geringen Verschiebung der Atomlagen bedarf. Ein derartiges "Abklappen" der $Cr(CO)_3$ -Gruppe in den Phenylring in 4-Stellung ist hingegen nicht möglich.

Es bietet sich aber auch eine andere Interpretation an: Der induktive Effekt des Stickstoffs wird sich sowohl auf die *o*- wie *p*-Positionen des Pyridinringes auswirken. Dabei sollten vor allem die *o*-Phenylgruppen einer interelektronischen Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff ausgesetzt sein. Durch die Bindung von $Cr(CO)_3$ -Gruppen an diese Ringe könnte sie reduziert werden, denn der Ring erfährt dadurch eine Positivierung. Die Selektivität des Angriffs von $Cr(CO)_3$ auf die *o*-Phenyl-Gruppe fände so eine einleuchtende Erklärung.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Fragmentierung der 4-Phenylpyridin-metallpentacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch Elektronenstoss (70 eV) zeigt, dass, bezogen auf $C_{11}H_9NM^+$ ($=100$), die Stabilität der Molekülionen $C_{11}H_9N \cdot M(CO)_5^+$ in der Reihe $Cr < Mo < W$ zunimmt. Während bei der Molybdän- und Wolfram-Verbindung durch CO-Übernahme die Molekülionen des $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ aufscheinen, findet sich im Massenspektrum der Chrom-Verbindung kein $Cr(CO)_6^+$. Begünstigt ist aber bei allen (I)-Komplexen die Abspaltung der Liganden. Die Bruchstücke $m/e < 150$ rühren bevorzugt von der Fragmentierung des Liganden her. Sie ist durch die Abspaltung von HCN bzw. C_2H_2 gekennzeichnet. Darüber hinaus findet man alle $M(CO)_n^+$ -Teilchen ($n=5,4,3,2,1,0$). Ausserdem treten Bruchstücke auf, die durch sukzessive Abgabe von CO aus $C_{11}H_9N \cdot M(CO)_5^+$ herrühren. Im Falle des Chroms ist $C_{11}H_9N \cdot Cr(CO)_2^+$ etwa ebenso häufig wie das Molekülion, bei der Molybdän-Verbindung dominiert $C_{11}H_9N \cdot Mo(CO)_2^+$, während sich $C_{11}H_9N \cdot Mo(CO)^+$ der Beobachtung entzieht. Bei $C_{11}H_9N \cdot W(CO)_n^+$ nimmt die Stabilität mit sinkendem CO-Anteil merklich zu. Somit besteht ein beträchtlicher Unterschied zur Fragmentierung von 2,4,6-Triphenylphosphorin-metallpentacarbonylen¹, die gekennzeichnet ist

(Fortsetzung siehe S. 284)

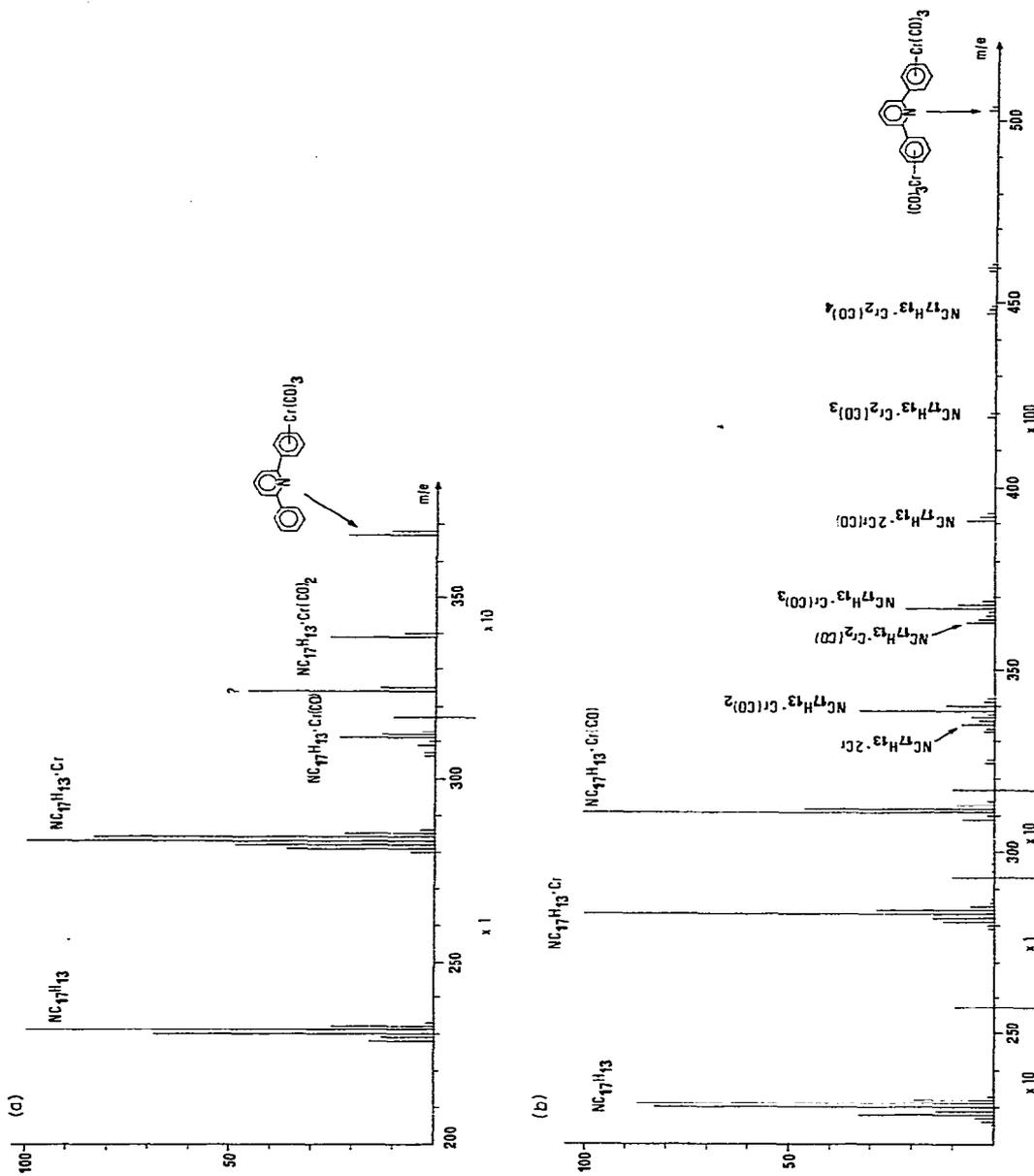
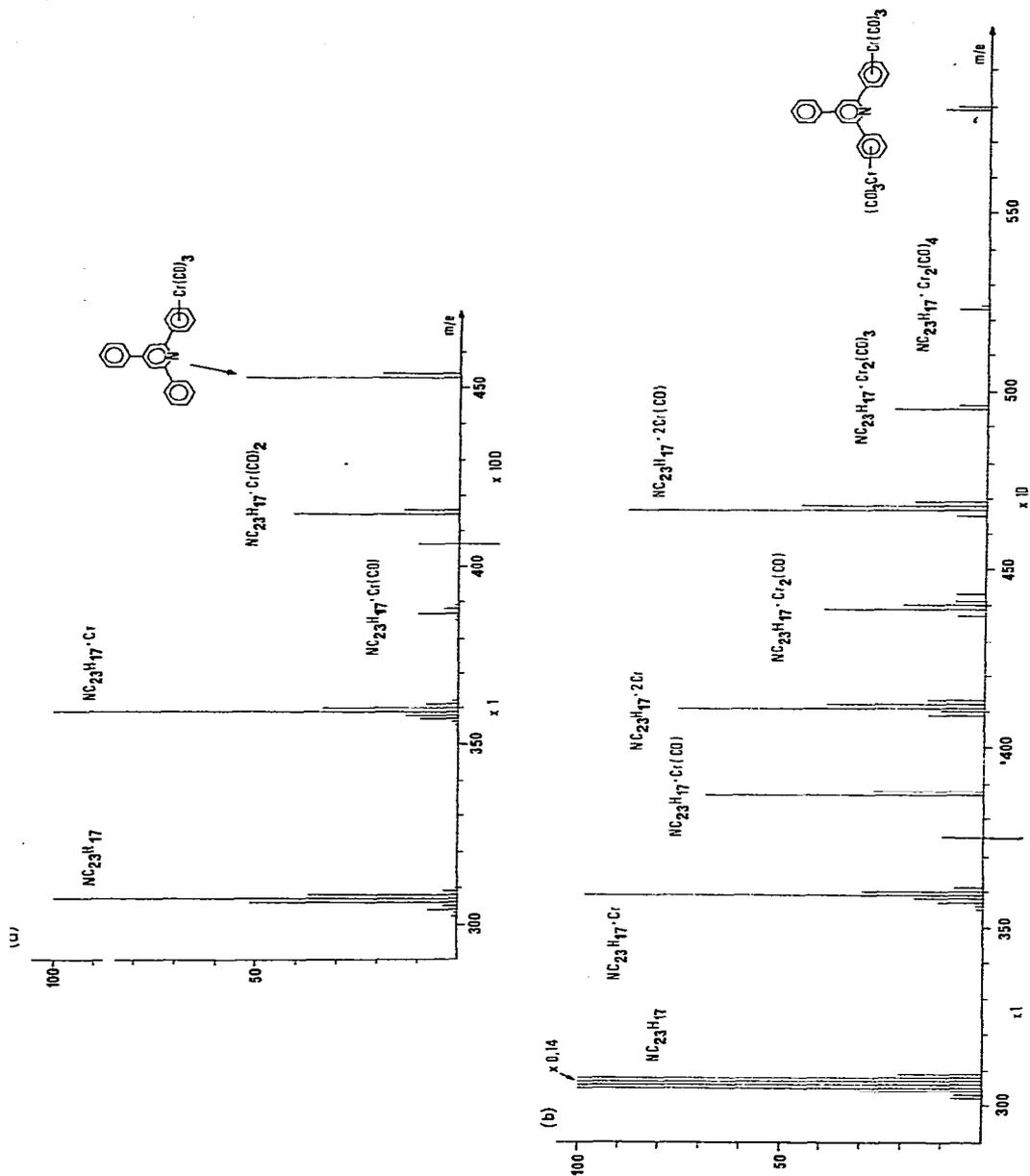


Fig. 3. Massenspektrum (a) von $C_{17}H_{13}N \cdot Cr(CO)_3$ (V) bei 70 eV, 90°, und (b) von $C_{17}H_{13}N \cdot 2Cr(CO)_3$ (VI) bei 70 eV, 138°; Bereich der Masse des Moleküllions bis zur Masse des Ligandenmoleküls.



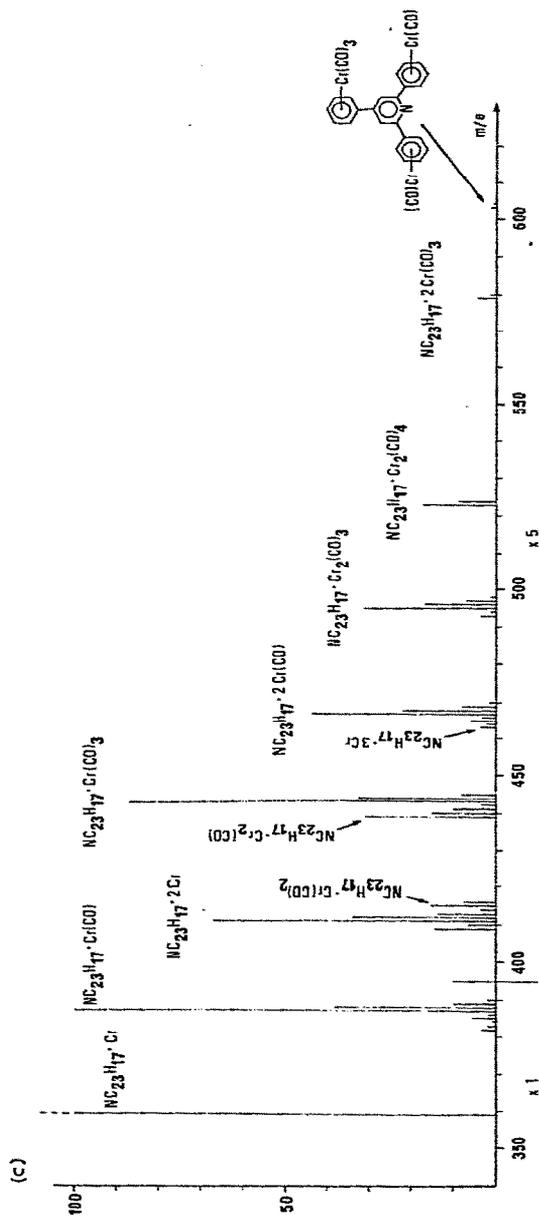


Fig. 4. Massenspektrum (a) von $C_{23}H_{17}N \cdot Cr(CO)_3$ (VII) bei 70 eV, 135°, (b) von $C_{23}H_{17}N \cdot 2Cr(CO)_3$ (VIII) bei 70 eV, 175°, und (c) von $C_{23}H_{17}N \cdot 3Cr(CO)_3$ (IX) bei 70 eV, 195°. Abgebildet ist der Bereich bis zum Molekülion des Liganden.

(a) durch die höhere Stabilität der Phosphorin-Spezies, (b) durch die herausragende Stabilität von $C_{23}H_{17}P \cdot Cr(CO)_3^+$, sowie (c) durch einen vergleichbaren Anteil von $C_{23}H_{17}PMo(CO)^+$, $C_{23}H_{17}PMo(CO)_2^+$ und $C_{23}H_{17}PMo(CO)_3^+$ am Ionenstrom und der Stabilitätsabnahme $C_{23}H_{17}PW^+ \gg C_{23}H_{17}PW(CO)_3^+ > C_{23}H_{17}P \cdot W(CO)_2^+ > C_{23}H_{17}P \cdot W(CO)^+$.

Die Fig. 3 und 4 zeigen den Bereich der Massenspektren von (V)–(IX) bis zum Ion des Liganden. Bei (V) und (VI) zeichnet sich $C_{17}H_{13}N Cr^+$ durch die grösste relative Häufigkeit aus; ihm folgt das Liganden-Ion. Erst nach Abspaltung des Metalls vom Liganden fragmentiert dieser. Typisch für den Abbau von (V) und (VI) in Massenspektrometer ist der auch bei anderen Aromatenchromtricarbylen bevorzugte Verlust von 2 CO-Gruppen je $Cr(CO)_3$ -Einheit¹⁵. Dementsprechend ist $C_{17}H_{13}N Cr_2(CO)_4^+$ als $C_{17}H_{13}N(CrCO)Cr(CO)_3^+$, $C_{17}H_{13}N Cr(CO)_3^+$ als $C_{17}H_{13}(Cr)Cr(CO)_3^+$, $C_{17}H_{13}N Cr_2(CO)_2^+$ als $C_{17}H_{13}N(CrCO)_2^+$ zu formulieren. Abspaltung eines $Cr(CO)_3$ -Restes aus (VI) liefert $C_{17}H_{13}N Cr(CO)_3^+$, das über $C_{17}H_{13}N Cr(CO)^+$ zu $C_{17}H_{13}N Cr^+$ fragmentiert; dabei tritt $C_{17}H_{13}N Cr(CO)^+$ in überraschend hoher Häufigkeit auf. Dies legt nahe, dass es vielleicht nicht nur direkt, sondern auch indirekt durch CO-Übernahme gebildet wird. Durch die Beobachtung der entsprechenden metastabilen Ionen konnten die Zufallsreaktionen $C_{17}H_{13}N Cr^+ \rightarrow C_{17}H_{13}N^+ + Cr$ (m^*/e ber. 188.5, gef. 188) sowie $C_{17}H_{13}N Cr(CO)^+ \rightarrow C_{17}H_{13}N Cr^+ + CO$ (m^*/e ber. 257.5, gef. 257.4) abgesichert werden.

TABELLE 4

PHYSIKALISCHE DATEN UND ELEKTRONENSPEKTREN DER CHROMTRICARBONYL-KOMPLEXE VON 2,6-DIPHENYLPYRIDIN UND 2,4,6-TRIPHENYLPYRIDIN

Verbindung	Farbe	Schmp. (°C)	Elektronenspektrum	
			ν_{\max}^a (cm^{-1})	$\log \epsilon$
$C_{17}H_{13}N$ (II)	Farblos	79–80	32900	3.99
			34400	3.98
$C_{17}H_{13}N \cdot Cr(CO)_3$ (V)	Hellorange	152–53	24200	3.45
			30250	4.07
			34900	4.10
$C_{17}H_{13}N \cdot 2Cr(CO)_3$ (VI)	Hellorange	230 (Zers.)	24000	3.73
			30000	4.25
			35150	4.08
			31800	3.91
$C_{23}H_{17}N$ (III)	Farblos	137	34750	3.00
			24500	3.51
$C_{23}H_{17}N \cdot Cr(CO)_3$ (VII)	Orange	155	30200	4.08
			35000	4.17
			23850	3.79
$C_{23}H_{17}N \cdot 2Cr(CO)_3$ (VIII)	Gelb	190	30000	4.26
			35000	4.21
			23800	3.91
$C_{23}H_{17}N \cdot 3Cr(CO)_3$ (IX)	Orange	225	30050	4.35
			34900	4.32

^a Aufgenommen in Cyclohexanlösung

Der Abbau der Verbindungen (VII)–(IX) gleicht jenem der Verbindungen (V) und (VI). Es wird wieder deutlich, dass der Fragmentierung durch CO-Verlust gemäss $\text{Cr}(\text{CO})_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{CO}) \rightarrow \text{Cr}$, die Abspaltung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen zur Seite steht, ein Abbau, der insbesondere bei (IX) deutlich wird. In der Reihe der CO-freien Metall-Ligand-Fragmente steigt die Stabilität in Richtung $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 3\text{Cr} < \text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot 2\text{Cr} < \text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{Cr}$ an.

Elektronenspektren

Die Belastung des Stickstoffs von 4-Phenylpyridin durch einen Metallpenta-carbonylrest verursacht eine starke Absorptionsbande um 25500 cm^{-1} . Verbunden damit ist eine beträchtliche Intensitätszunahme der auch im freien Liganden beobachteten Bande bei 35000 cm^{-1} . Ihre Lage bleibt von der Komplexbildung unberührt. Die langwellige Bande ist, wie auch ihre Intensität zeigt, einem CT-Übergang zuzuschreiben; die zweite rührt möglicherweise von dem $\pi-\pi^*$ -Übergang im Liganden her, die von der Bande eines CT-Übergangs vom Metall zum Carbonylliganden überlagert ist¹⁶. Es ist aber bekannt, dass sich die Intensität der 35000 cm^{-1} -Bande des Pyridins durch Beanspruchung des freien Elektronenpaares etwa im Pyridinoxid¹⁷ stark erhöht, da durch die damit verbundene Erhöhung der effektiven Kernladung des Stickstoffs und die unsymmetrische Ladungsverteilung im Pyridinring das Übergangsmoment erheblich zunimmt. Daher scheint die Annahme eines zusätzlichen CT-Übergangs für die Intensitätszunahme nicht unbedingt erforderlich.

Für die *h*⁶-Phenylchromtricarbonyl-pyridine (V)–(IX) treten wie bei den Aromaten-chromtricarbonylen zwei zusätzliche Banden bei 24000 und 30000 cm^{-1} auf¹⁸. Deren Intensität ist von der Zahl der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen abhängig (siehe Tabelle 4); sie sind sicher CT-Übergängen zuzuordnen. Aber auch die Intensität der Bande um 35000 cm^{-1} , die sich bei der Komplexbildung praktisch nicht verschiebt, bleibt von der Zahl der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen nicht unberührt, d.h. dass auch diese, einem $\pi-\pi^*$ -Übergang zugeschriebenen Bande indirekt durch die Komplexbildung beeinflusst wird. Das Phänomen scheint einer eingehenden Untersuchung wert.

Folgerung

Vergleicht man das Verhalten von 2,4,6-Triphenylphosphorin¹², 2,4,6-Triphenylpyridin und 1,3,5-Triphenylbenzol⁶ gegenüber $\text{Cr}(\text{CO})_6$ so folgt, dass die n -Basizität des Phosphorinsystems sehr viel grösser als die des Pyridinsystems ist, bei dem sterische Effekte dominieren. Aber auch die π -Basizität des Phosphorin-Systems übertrifft die des Pyridin-Systems bei weitem. Zieht man die Ergebnisse, die bei der π -Komplexbildung mit 1,3,5-Triphenylbenzol gewonnen wurden⁶ in die Basizitätsbetrachtung mit ein, so ergibt sich eine Basizitäts(Reaktivitäts)-Reihe Phosphorin > Benzol (zentral) > Phenyl \gg Pyridin.

EXPERIMENTELLER TEIL

Bezüglich der Durchführung der Versuche und der instrumentellen Methoden wird auf^{1,2} verwiesen. Die Liganden 2,6-Diphenylpyridin, Schmp. 81° und 2,4,6-Triphenylpyridin Schmp. 136° , erhielten wir in 30 bzw. 62 % Ausbeute nach Literaturvorschriften^{19,20}. 4-Phenylpyridin bezogen wir von der EGA-Chemie KG.

Die Elementaranalysen wurden teils vom mikroanalytischen Labor des Instituts, teils von der Firma Pascher, Bonn, durchgeführt.

4-Phenylpyridin-metall(0)-pentacarbonyl

5 mMol $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wurden in 120 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Hg-Hochdrucklampe bis zur Beendigung der CO-Abspaltung bestrahlt (1–3 Stdn.). Entsprechend der freigesetzten CO-Menge fügte man danach die berechnete Menge 4-Phenylpyridin in THF hinzu. Nach 5 stdg. Rühren verjagte man das Lösungsmittel und überschüssiges $M(\text{CO})_6$ i. Vakuum. Den Rückstand nahm man in möglichst wenig THF auf, setzte vorsichtig Pentan bis zur Trübung zu, klärte durch Filtration und liess bei 0° kristallisieren.

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CrO}_5\text{N}$ (347.5), gelborange Nadeln, Schmp. 159–161° (Zers.). Gef.: C, 55.23; H, 2.49; N, 3.89; Cr, 14.79. Ber.: C, 55.34; H, 2.61; N, 4.03; Cr, 14.98%. Molmasse massenspektr. 347.

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{MoO}_5\text{N}$ (391.1) gelbe Kristalle, Schmp. 138–140° (Zers.). Gef.: C, 50.08; H, 2.64; N, 3.63. Ber.: C, 49.13; H, 2.32; N, 3.58%; Molmasse massenspektr. 391.

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{W}_5\text{N}$ (479.1), orangegelbe Prismen, Schmp. 169–171° (Zers.). Gef.: C, 40.27; H, 1.88; N, 2.83. Ber.: C, 40.11; H, 1.89; N, 2.92%. Molmasse massenspektr. 479.

Chromcarbonylkomplexe des 2,6-Diphenylpyridins

2.00 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (9.08 mmol) wurden mit 0.925 g 2,6-Diphenylpyridin (3.99 mmol) in 50 ml Dibutyläther 25 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die heisse Lösung klärte man durch Filtration. Bei sehr langsamen Abkühlen schieden sich aus der Reaktionslösung zwei verschiedene Kristallarten aus, die durch Auslesen unter dem Mikroskop isoliert und mit Pentan bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden*.

(a) 2,6-Diphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl

Hellorange Prismen, Ausb. 80 mg (5.5%), Schmp. 152–53°. Gef.: C, 64.92; H, 3.56; Cr, 13.78; N, 3.70. $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{CrO}_3\text{N}$ (367.3). Ber.: C, 65.39; H, 3.57; Cr, 14.16; N, 3.81%. Molmasse massenspektr. 367.

(b) 2,6-Diphenylpyridin-bis-(chrom(0)-tricarbonyl)

Hellorange Nadeln, Ausb. 185 mg (9.2%), Schmp. 230° (Zers.). Gef.: C, 54.30; H, 2.59; Cr, 20.06; N, 2.74. $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cr}_2\text{O}_6\text{N}$ (503.4). Ber.: C, 54.88; H, 2.60; Cr, 20.67; N, 2.78%. Molmasse massenspektr. 503.

2,4,6-Triphenylpyridin-chrom(0)-tricarbonyl

2.0 g 2,4,6-Triphenylpyridin (6.5 mmol) und 0.88 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4 mmol) wurden in 50 ml Dibutyläther 20 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung Lösung vom Niederschlag ab, versetzte mit Pentan bis zur schwachen Trübung, klärte durch Filtration und belies zwei Tage im Kühlschrank. Das ausgefallene gelbe Pulver wurde in der Kälte isoliert, bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 700 mg (40%), Schmp. 155° (Zers.). Gef.: C, 69.54; H, 4.02; Cr, 11.55; N, 3.04. $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{CrO}_3\text{N}$ (443.4) ber.: C, 70.42; H, 3.86; Cr, 11.73; N, 3.16%. Molmasse massenspektr. 443.

2,4,6-Triphenylpyridin-bis-(chrom(0)-tricarbonyl)

0.615 g 2,4,6-Triphenylpyridin (2 mmol) und 1.0 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (4.5 mmol) wurden

* Eine chromatographische Trennung verlief wenig erfolgreich.

in 50 ml Dibutyläther 20 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde der Niederschlag zweimal aus siedendem Dibutyläther umkristallisiert, die gelbe Komplexverbindung bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb. 450 mg (39%), Schmp. 190° (Zers.). Gef.: C, 60.10; H, 3.15; Cr, 17.95; N, 2.52. $C_{29}H_{17}Cr_2O_6N$ (579.5) ber.: C, 60.11; H, 2.96; Cr, 17.95; N, 2.42%. Molmasse massenspekt. 579.

2,4,6-Triphenylpyridin-tris-(chrom(0)-tricarboxyl)

0.415 g 2,4,6-Triphenylpyridin (1.35 mmol) und 2.07 g $Cr(CO)_6$ (9.42 mmol) wurden in 50 ml Dibutyläther 30 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Die heisse Lösung wurde filtriert, der Rückstand in der gerade ausreichenden Menge Tetrahydrofuran gelöst und mit Pentan ausgefällt. Man fällte den Niederschlag nochmals aus Tetrahydrofuran-Pentan um und trocknete den orangen Komplex nach dem Waschen mit Pentan im Ölpumpenvakuum. Ausb. 630 mg (65%), Schmp. 225° (Zers.). Gef.: C, 54.19; H, 2.42; Cr, 21.06; N, 1.78. $C_{32}H_{17}Cr_3O_9N$ (715.5) ber.: C, 53.72; H, 2.39; Cr, 21.81; N, 1.96%. Molmasse osmometrisch in Aceton 729.

DANK

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG sowie Herrn Dr. H. Bachhuber für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- 1 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541.
- 3 W. Hieber und F. Mühlbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 339.
- 4 C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 5 E. O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1156.
- 6 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 153.
- 7 R. D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93, (1960) 165.
- 8 R. E. Dessy und L. Wiczorek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4963.
- 9 D. J. Darensbourg und T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 959.
- 10 R. J. Angelici und M. D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731.
- 11 B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H. D. Simmons jr. und B. R. Willeford jr., *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3084.
- 12 E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons, Jr., K. Sonogaskira und S. B. Wild, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 359.
- 13 W. McFarlane und S. O. Grim, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 147.
- 14 G. Klopman und K. Noak, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 579.
- 15 S. Pignataro und F. P. Lossing, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 531.
- J. Müller und F. Kenderl, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3128.
- J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 16 N. A. Beach und H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5713.
- M. Cais und R. T. Lindquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1167.
- 17 H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4451.
- 18 R. Ercoli und A. Mangini, *Ric. Sci. Suppl.*, 28 (1958) 2135.
- S. Yamada, H. Nakamura und R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30 (1957) 647; *ibid.*, 33 (1960) 481.
- 19 M. Scholz, *Chem. Ber.*, 28 (1895) 1726.
- 20 W. Mach, Dissertation, Univ. Marburg, 1969.