

Untersuchungen zur Synthese oktaedrischer Nitrosylchrom-Komplexe aus (Benzol)tricarbonsylchrom

Max Herberhold* und Ludwig Haumaier

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth,
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 13. August 1981

Durch Umsetzung von (Benzol)tricarbonsylchrom (**1**) mit ClNO oder NOPF₆ in Lösung (CH₂Cl₂, THF oder CH₃CN) lassen sich solvatisierte Mono- und Dinitrosylchrom-Zwischenstufen erhalten, die zur Synthese von oktaedrischen Nitrosylchrom-Verbindungen dienen können. Als Beispiel wird die Darstellung der *tert*-Butylisocyanid-Komplexe CrCl₂(NO)₂L₂ (**8**), CrCl(CO)_n(NO)L_{4-n} (n = 2, 1 und 0) (**9a–c**), [CrCl(NO)L₄]PF₆ (**10**), [Cr(CO)_n(NO)L_{5-n}]PF₆ (n = 2, 1 und 0) (**11a–c**), [Cr(NO)₂L₄](PF₆)₂ (**12**) und Cr(NO)₂L₂[S₂C=C(CN)₂] (**13**) beschrieben (L = *tert*-Butylisocyanid). Die Konstitutionen der neuen Komplexe werden anhand ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren diskutiert.

Studies Related to the Synthesis of Octahedral Nitrosylchromium Complexes from (Benzene)tricarbonsylchromium

The reaction of (benzene)tricarbonsylchromium (**1**) with either ClNO or NOPF₆ in solution (CH₂Cl₂, THF or CH₃CN) leads to solvated mono- and dinitrosylchromium intermediates which may be used for the synthesis of octahedral nitrosylchromium compounds. This is shown by the preparation of the *tert*-butyl isocyanide (L) complexes CrCl₂(NO)₂L₂ (**8**), CrCl(CO)_n(NO)L_{4-n} (n = 2, 1 and 0) (**9a–c**), [CrCl(NO)L₄]PF₆ (**10**), [Cr(CO)_n(NO)L_{5-n}]PF₆ (n = 2, 1 and 0) (**11a–c**), [Cr(NO)₂L₄](PF₆)₂ (**12**), and Cr(NO)₂L₂[S₂C=C(CN)₂] (**13**). The structures of the new complexes are discussed on the basis of their IR and ¹H NMR spectra.

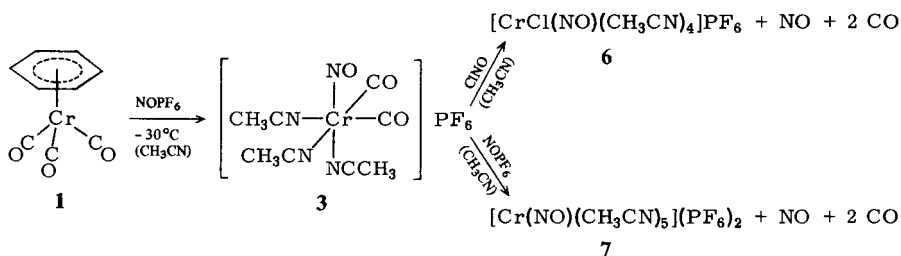
Bei unseren Untersuchungen über Nitrosylchrom-Komplexe hatten wir die Erfahrung gemacht, daß Carbonylchrom-Verbindungen wie Hexacarbonylchrom, Cr(CO)₆¹, oder (Aromat)tricarbonsylchrom, ArCr(CO)₃ (Ar = Benzol, Toluol, Mesitylen, Hexamethylbenzol)^{2–4}, als leicht zugängliche Ausgangsverbindungen für oktaedrische Nitrosylchrom-Komplexe verwendet werden können. Im folgenden berichten wir zusammenfassend über Umsetzungen von (Benzol)tricarbonsylchrom, (η⁶-C₆H₆)Cr(CO)₃ (**1**), mit Nitrosylchlorid, ClNO, und Nitrosylhexafluorophosphat, NO⁺PF₆⁻, die unter stufenweiser Abspaltung von Benzol- und CO-Liganden zu präparativ nutzbaren Mono- und Dinitrosylchrom-Zwischenstufen führen. Das synthetische Potential der Methode wird am Beispiel der Darstellung von *tert*-Butylisocyanid-Komplexen demonstriert.

1. Erzeugung der Nitrosylchrom-Zwischenstufen

Die Umsetzung von **1** mit ClNO in Lösung wurde bereits beschrieben^{2,3}. Mit 1 Moläquivalent ClNO entsteht unterhalb –30°C zunächst unter Abspaltung des Aromaten

und eines CO-Liganden die solvensstabilisierte Zwischenstufe $[\text{CrCl}(\text{CO})_2(\text{NO})](\text{Solv.})_x$ (**2**) (Solv. = CH_2Cl_2 , THF oder CH_3CN) (Schema 1). Mit einem weiteren Mol-äquivalent ClNO reagiert **2** dann unter Verlust der beiden restlichen CO-Liganden zu Dinitrosylchrom-Komplexen weiter; je nach Art des Lösungsmittels wird das orangebraune Polymere $[\text{CrCl}_2(\text{NO})_2]_n$ (**4**) oder ein solvensstabilisiertes Komplexfragment $[\text{CrCl}_2(\text{NO})_2](\text{Solv.})_y$ (**5**) (Solv. = THF oder CH_3CN) erhalten³. Die beiden Reaktionsschritte von **1** nach **2** und von **2** nach **4** bzw. **5** können als oxidative Nitrosylierungen angesehen werden; dabei steigt die formale Oxidationsstufe des Chroms von ± 0 über +1 auf +2 an. Während die Oxidation von **1** in CH_2Cl_2 -Lösung auch in Gegenwart von überschüssigem ClNO auf der Stufe von **4** stehenbleibt, wird **5** in THF- oder CH_3CN -Lösung durch überschüssiges ClNO – unter Abspaltung sämtlicher NO-Liganden – weiteroxidiert; als Endprodukte können $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ bzw. $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ CH}_3\text{CN}$ isoliert werden.

Ähnlich wie mit dem kovalenten ClNO reagiert **1** auch mit dem Salz NOPF_6 in Acetonitril bei -30°C unter Bildung eines solvensstabilisierten $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})](\text{CH}_3\text{CN})_3$ -Fragments, für das die Formulierung „ $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ “ (**3**) vorgeschlagen wird. Obwohl **3** nicht in Substanz isoliert werden konnte, läßt sich die Bildung eines Kations aus den hohen Frequenzen des *cis*-Dicarbonylnitrosylchrom-Musters im IR-Spektrum ableiten ($\nu(\text{CO})$ 2068 und 1990, $\nu(\text{NO})$ 1728 cm^{-1} in CH_2Cl_2). Die Acetonitril-Liganden dieses Kations geben sich im IR-Spektrum durch zwei $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen (2320 und 2298 cm^{-1} in CH_2Cl_2) zu erkennen, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 1 : 2 bei $\delta = 2.40$ und 2.37 (in CDCl_3) (Tab.).



Das Monokation des Salzes **3** wird durch NOPF_6 unter Eliminierung der beiden CO-Liganden zum Dikation des Salzes **7** oxidiert. Im Gegensatz zur Reaktion von **2** mit ClNO tritt bei der Umsetzung von **3** zu **7** kein zweiter NO-Ligand in den Komplex ein. In entsprechender Weise reagiert **3** mit ClNO zu **6**; wiederum wird kein zweiter NO-Ligand koordiniert, obwohl das Chlor des Nitrosylchlorids als Chloro-Ligand gebunden wird. **6** entsteht auch aus der Zwischenstufe **2** durch Oxidation mit NOPF_6 in Acetonitril-Lösung (Schema 1).

Analog führt die direkte Oxidation von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit NOPF_6 in Acetonitril-Lösung nur zum Mononitrosyl-Komplex **7**^{4,5}.

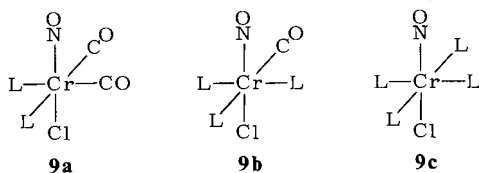
2. Darstellung von Nitrosylchrom-Komplexen mit *tert*-Butylisonitril-Liganden

Die Stabilisierung der Nitrosylchrom-Zwischenkomplexe **2**–**7** durch *tert*-Butylisonitril (**L**) ermöglicht eine gezielte Synthese von bekannten und neuen *tert*-Butylisonitril-

Komplexen (Schema 1). Sowohl die locker gebundenen Solvens-Moleküle als auch die noch vorhandenen CO-Liganden können durch L substituiert werden. Dabei läßt sich die Art der Produkte auch durch die Wahl des Solvens steuern.

So ergibt die Reaktion von $[\text{CrCl}(\text{CO})_2(\text{NO})](\text{Solv.})_x$ (**2**) mit $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ in CH_2Cl_2 primär hauptsächlich $\text{CrCl}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{L}_2$ (**9a**), während in THF – unabhängig vom Molverhältnis **2**:L – stets eine rasche Umwandlung von **9a** in $\text{CrCl}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}_3$ (**9b**) beobachtet wird. In Acetonitril-Lösung bildet sich dagegen bevorzugt das violette Salz $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]\text{Cl}$ (**14**), das aus wäßriger Lösung mit NH_4PF_6 als schwerlösliches $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]\text{PF}_6$ (**11c**) gefällt werden kann⁴⁾. Der Dicarbonyl-Komplex **9a** ließ sich nicht in Substanz isolieren: Beim Versuch, **9a** zu kristallisieren, entstand stets unter teilweiser Zersetzung **9b**. Auch der Monocarbonyl-Komplex **9b** konnte nur schwer in reiner Form erhalten werden; das Produkt ist meist durch **9a** oder **9c** verunreinigt. Chromatographie von **9a** oder **9b** an Kieselgel führt zum Verlust aller CO-Liganden und zur Bildung von $\text{CrCl}(\text{NO})\text{L}_4$ (**9c**) und $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]\text{Cl}$ (**14**).

Für die drei neuen Komplexe **9a** – **c** schlagen wir Strukturen vor, bei denen der NO-Ligand in *trans*-Position zum Chloro-Liganden steht:



Diese Strukturzuordnung stützt sich auf die folgenden IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Indizienbeweise: In **9a** müssen aufgrund des IR-Spektrums, das zwei $\nu(\text{CO})$ - und zwei $\nu(\text{NC})$ -Absorptionen zeigt (Tab.), sowohl die beiden CO-Liganden als auch die beiden Isonitril-Liganden jeweils *cis*-ständig zueinander angeordnet sein. Bei **9b** deutet das Intensitätsverhältnis der beiden $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzabsorptionen im IR-Spektrum auf eine meridionale Konfiguration der drei Isonitril-Liganden hin. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9b**, das ein nur geringfügig verbreitertes Singulett erkennen läßt, liefert keine zusätzliche Information. Dagegen ist die Struktur von **9c** eindeutig bestimmt: Das IR-Spektrum zeigt nur eine einzige Isonitril-Valenzabsorption ($\nu(\text{NC})$ 2120 cm^{-1} in CH_2Cl_2 ⁶⁾), und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird nur ein einziges Singulett ($\delta(\text{CH}_3) = 1.50$ in CDCl_3) beobachtet. Dies läßt sich nur mit einer oktaedrischen Anordnung der Liganden vereinbaren, bei der Cl bzw. NO die axialen und die vier Isonitrile die äquatorialen Positionen besetzen (Symmetrie C_{4v}). Dieselbe *trans*-Stellung von Halogen- und Nitrosyl-Liganden wird in der Regel bei oktaedrischen Monohalogeno-nitrosylmetall-Komplexen der Elemente Chrom^{2,5,9,10)}, Molybdän^{11,12)} und Wolfram^{7,12-14)} gefunden; es liegt daher nahe, diese offenbar bevorzugte *trans*-Anordnung auch für **9a** und **9b** anzunehmen¹⁵⁾. Die bei steigender Zahl der Isonitril-Liganden zu beobachtende gleichmäßige Abnahme der $\nu(\text{NO})$ -Frequenz in der Reihe **9a** (1693 cm^{-1}), **9b** (1660 cm^{-1}) und **9c** (1626 cm^{-1} in CH_2Cl_2) deutet ebenfalls auf einen gleichartigen Bau mit linearer $\text{Cl}-\text{Cr}-\text{NO}$ -Gruppierung hin.

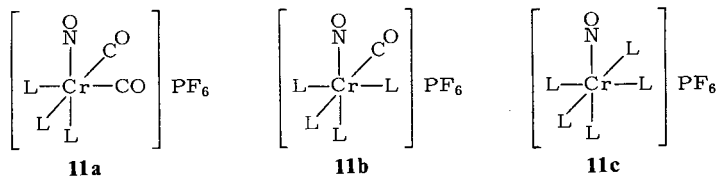
Auch die Reaktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**3**) mit *tert*-Butylisonitril (L) läßt sich nicht gezielt auf einer bestimmten Stufe anhalten: Es entstehen immer Gemi-

Tab. 1. Charakteristische IR- und ¹H-NMR-Daten der Komplexe 1 – 15

Nr.	Komplex ^{b)}	Farbe	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Infrarot-Spektrum $\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CN})$ bzw. $\nu(\text{NC})$ (cm^{-1})	¹ H-NMR $\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	Lit.
1	(C ₆ H ₆)Cr(CO) ₃	gelb	1971 s, 1890 s ^{c)}	—	—	—	—
2	[CrCl(CO) ₂ (NO)](Solv.) _x	rot	2037 s, 1941 s ^{a)}	1678 s ^{a)}	—	—	3)
		gelbbraun	2047 s, 1973 s ^{b)}	1692 s ^{b)}	—	—	—
		rot	2075 vs ^{c)}	1747 s ^{c)}	—	—	3)
3	[Cr(CO) ₂ (NO)(MeCN) ₃]PF ₆	rot	2068 s, 1990 s ^{c)}	1728 s ^{c)}	2320 w, 2298 w ^{c)}	2.40; 2.37 (1:2) ^{e)}	3)
4	[CrCl ₂ (NO) ₂] _h	orangebraun	—	1871 s, 1736 s ^{d)}	—	—	3)
5	CrCl ₂ (NO) ₂ (Solv.) _y	braun	—	1856 s, 1723 s ^{a)}	—	—	3)
			—	1872 s, 1738 s ^{b)}	—	—	—
6	[CrCl(NO)(MeCN) ₄]PF ₆	gelbgrün	—	1753 s ^{b)}	—	—	—
7	[Cr(NO)(MeCN) ₃](PF ₆) ₂	gelb	—	1797 s ^{d)}	2328 m, 2307 m ^{d)}	—	4)
8	CrCl ₂ (NO) ₂ L ₂	rotbraun	—	1860 s, 1736 s ^{c)}	2225 s ^{c)}	1.57 ^{e,f)}	—
9a	CrCl(CO) ₂ (NO)L ₂	gelb	2057 s, 2005 s ^{c)}	1693 s, br ^{c)}	2195 m, 2182 m ^{c)}	—	—
9b	CrCl(CO)(NO)L ₃	gelb	1987 s ^{c)}	1660 s ^{c)}	2185 m, 2148 s ^{c)}	1.52 ^{e)}	—
9c	CrCl(NO)L ₄	gelb	—	1626 s, br ^{c)}	2120 vs, 2075 w, st ^{c)}	1.50 ^{e)}	—
10	[CrCl(NO)L ₄]PF ₆	gelbbraun	—	1752 s ^{c)}	—	—	—
11a	[Cr(CO) ₂ (NO)L ₃]PF ₆	orange	2069 s, 2022 s ^{c)}	1749 s ^{c)}	2216 m, 2202 m, 2188 m ^{c)}	1.62; 1.56 (2:1) ^{e)}	—
11b	[Cr(CO)(NO)L ₄]PF ₆	rot	1996 s ^{c)}	1714 s ^{c)}	2208 m, 2188 m, 2154 s ^{c)}	1.58; 1.57; 1.54 (1:2:1) ^{e)}	—
11c	[Cr(NO)L ₅]PF ₆	violett	—	1675 s, br ^{c)}	2200 m, 2128 vs, 2070 w, sh ^{c)}	1.53 ^{e)}	—
12	[Cr(NO) ₂ L ₄](PF ₆) ₂	gelb	—	1915 m, 1820 m ^{c)}	2233 m ^{c)}	1.70 ^{g)}	—
13	Cr(NO) ₂ L ₂ (i-mnt)	hellbraun	—	1836 s, 1731 s ^{c)}	2210 s ^{c)}	1.57 ^{e)}	—
14	[Cr(NO)L ₅]Cl	violett	—	1677 s, br ^{c)}	2200 m, 2128 vs, 2070 w, sh ^{c)}	1.53 ^{e)}	—
15	[Cr(NO)L ₅](PF ₆) ₂	gelb	—	1790 s ^{c)}	2222 s ^{c)}	2.15 ^{e)}	—

a) THF. — b) CH₃CN. — c) CH₂Cl₂. — d) KBr. — e) CDCl₃. — f) Signal durch paramagnetische Verunreinigung verbreitert. — g) [D₆]Aceton. — h) Abkürzungen: L = (CH₃)₃C-N≡C, i-mnt²⁻ = (NC)₂C=CS₂²⁻.

sche von **11a**, **11b** und **11c** (Schema 1). Offenbar erfolgt die Substitution von Acetonitril durch $L = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ in **3** nur wenig schneller als die von CO. Bei geeigneter Wahl des Molverhältnisses **3**:L und des Lösungsmittels können aber einzelne Komplexe bevorzugt erhalten werden. So liefert die Umsetzung in Dichlormethan vorwiegend **11a** und **11b**, während in Acetonitril hauptsächlich das völlig decarbonylierte violette $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]\text{PF}_6$ (**11c**) gebildet wird. Chromatographie an Kieselgel und nachfolgende fraktionierende Kristallisation machen jedoch eine vollständige Trennung von **11a**–**c** möglich.

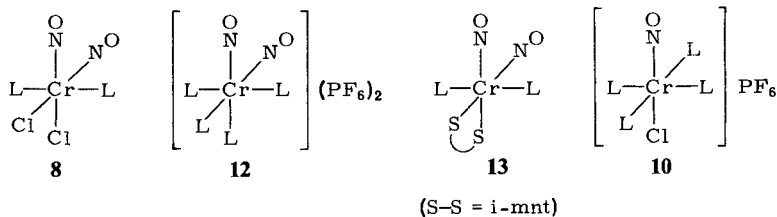


Das IR-Spektrum von **11a** zeigt das typische Muster einer *cis*-Dicarbonylnitrosylchrom-Gruppierung und drei $\nu(\text{NC})$ -Absorptionen annähernd gleicher Intensität. Daraus folgt eine faciale Anordnung der drei *tert*-Butylisonitril-Liganden, wie sie auch im isoelektronischen Neutralkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ vorliegt¹⁶⁾. Im Einklang mit dieser Struktur werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 2:1 beobachtet. Auch **11b** ist in seiner Struktur eindeutig bestimmt: die *cis*-Konfiguration der Liganden CO und NO folgt sowohl aus dem IR-Spektrum (drei $\nu(\text{NC})$ -Banden) als auch aus dem ^1H -NMR-Spektrum (drei Singulets im Verhältnis 1:2:1). Die Struktur von **11c** ergibt sich aus der analytischen Zusammensetzung. Es ist bemerkenswert, daß im ^1H -NMR-Spektrum von **11c**¹⁷⁾ nicht zwischen den Isonitril-Liganden *cis* bzw. *trans* zur Nitrosylgruppe unterschieden werden kann, wie es beim homologen Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{NO})\text{L}_5]\text{PF}_6$ ¹¹⁾ möglich ist.

Die Dinitrosylchrom-Verbindungen **4** und **5** addieren *tert*-Butylisonitril (L) unter Bildung von $\text{CrCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ (**8**). Dieser Komplex konnte nicht rein isoliert werden, weil er unter NO-Abspaltung teilweise in eine (bisher nicht charakterisierte) Mononitrosyl-Verbindung übergeht. Auch andere Komplexe des Typs $\text{CrCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = 2$ py, bipy, *o*-phen, 2 PPh_3 , $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$, 2 Cl^- , 2 Br^-) neigen zum Verlust eines NO-Liganden⁸⁾. Mit überschüssigem *tert*-Butylisonitril (L) läßt sich **8** in Gegenwart von NH_4PF_6 und Wasser in das neue Salz $[\text{Cr}(\text{NO})_2\text{L}_4](\text{PF}_6)_2$ (**12**) überführen, das im IR-Spektrum die höchsten bisher bei Chromkomplexen beobachteten Nitrosyl-Frequenzen ($\nu(\text{NO})$ 1915 und 1820 cm^{-1} in CH_2Cl_2) zeigt. Entsprechende Molybdän-Kationen *cis*- $[\text{Mo}(\text{NO})_2\text{L}_4]^{2+}$ sind nicht bekannt; sie können weder auf dem hier für **12** skizzierten Weg über $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2\text{L}_2$ ⁸⁾ noch aus dem Acetonitril-Komplex $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]^{2+}$ ¹¹⁾ synthetisiert werden. Die beiden Chloro-Liganden in **8** lassen sich auch durch Chelat-Liganden wie 2,2-Dicyan-1,1-ethandithiolat, $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CS}_2^{2-}$ (*i*-mnt²⁻), ersetzen; bei der Bildung von $\text{Cr}(\text{NO})_2\text{L}_2$ (*i*-mnt) (**13**) ($\nu(\text{NO})$ 1836 und 1731 cm^{-1} in CH_2Cl_2) entsteht wiederum eine Mononitrosyl-Verbindung ($\nu(\text{NO})$ 1703 cm^{-1}) als Nebenprodukt.

Nach den IR-Spektren müssen die beiden NO-Liganden in **8**, **12** und **13** jeweils *cis*-ständig zueinander angeordnet sein. In den IR-Spektren von **8** und **13** tritt jeweils nur

eine $\nu(\text{NC})$ -Absorption auf. Dies kann jedoch nicht als Beweis für eine *trans*-Anordnung der *tert*-Butylisonitril-Liganden gewertet werden, nachdem bei allen Komplexen, in denen Chrom in der formalen Oxidationsstufe + 2 vorliegt, unabhängig von der Zahl und der Anordnung der Isonitril-Liganden stets nur eine $\nu(\text{NC})$ -Absorption beobachtet werden kann. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben alle *tert*-Butylisonitril-Liganden nur ein einziges Singulett. Eine *trans*-Stellung der Isonitril-Liganden in **8** und **13** erscheint aber im Hinblick auf die Strukturdiskussion bei den Komplexen **9a–c** (s. o.) wahrscheinlich.



Die vier Acetonitril-Liganden in $[\text{CrCl}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (**6**) lassen sich leicht gegen *tert*-Butylisonitril austauschen. Das Kation des so entstehenden Salzes **10** sollte – in Analogie zu **9c** – die Liganden Cl und NO wiederum in der *trans*-Konfiguration enthalten.

Die Chemie von $[\text{Cr}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})_5](\text{PF}_6)_2$ (**7**) wurde vor kurzem ausführlich beschrieben⁹⁾, nachdem die Umsetzungen von **7** mit Isonitrilen schon früher untersucht worden waren¹⁷⁾. Mit einem Überschuß an *tert*-Butylisonitril (L) erfolgt sowohl Ligandenaustausch als auch Reduktion zu $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]\text{PF}_6$ (**11c**). Durch Oxidation von **11c** mit NOPF_6 oder AgPF_6 läßt sich jedoch das gelbe Salz **15** des Dikations $[\text{Cr}(\text{NO})\text{L}_5]^{2+}$ erhalten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 297. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol JNM-PMX 60 und Jeol FX 90 Q (Lösungsmittel CDCl_3 oder $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS als innerer Standard).

Alle Untersuchungen wurden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt; die Lösungsmittel waren wasserfrei und N_2 -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm) wurde i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Zers.-Punkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen unter Stickstoff bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

Nitrosylchlorid, Nitrosylhexafluorophosphat und *tert*-Butylisonitril waren käufliche Produkte. (Benzol)tricarbonylchrom (**1**)¹⁸⁾ und Kalium-2,2-dicyan-1,1-ethendithiolat, $\text{K}_2(\text{i-mnt})$ ¹⁹⁾, wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

1. Darstellung der Nitrosylchrom-Zwischenstufen

Lösungen von **2** wurden nach Literaturvorschrift²⁾ durch Umsetzung einer Lösung von **1** mit der äquimolaren Menge einer Lösung von ClNO im entsprechenden Lösungsmittel bei -78°C (CH_2Cl_2 , THF) oder -30°C (Acetonitril) erhalten.

Tris(acetonitril)dicarbonitrosylchrom-hexafluorophosphat (3): Eine Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) **1** in 20 ml Acetonitril wurde bei -30°C mit der äquimolaren Menge einer Acetonitril-Lösung von NOPF_6 (4 ml, 1.0 mmol) versetzt und bei Raumtemp. zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wurde in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Filtration über Filterflocken wurde die rote Lösung von **3** für die weiteren Umsetzungen verwendet. Versuche, **3** in Substanz zu isolieren, führten zu Zersetzung.

Dichlorodinitrosylchrom (4): Zu einer Lösung von 0.43 g (2.0 mmol) **1** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde ein Überschuß einer Lösung von ClNO in CH_2Cl_2 (8 ml, 6.0 mmol) gegeben. Nach 10 min wurden die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches (CH_2Cl_2 , überschüssiges ClNO , Benzol) i. Vak. entfernt. In quantitativer Ausbeute blieb **4** als orangebraunes Pulver zurück³⁾.

Lösungen von **5** wurden durch Auflösen von **4** im entsprechenden Lösungsmittel erhalten.

2. Isonitril-Komplexe

Bis(tert-butylisonitril)dichlorodinitrosylchrom (8): 0.45 ml (4.0 mmol) *tert*-Butylisonitril wurden zu einer Suspension von 2.0 mmol **4** in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. **4** löste sich vollständig unter Bildung einer rotbraunen Lösung von **8**. Beim Abziehen des Solvens blieb **8** als violettrottes Öl zurück. Alle Versuche, **8** zu kristallisieren, führten zu Produkten, deren Analysen nur ein N/Cr-Verhältnis von etwa 3.5 ergaben.

Tris(tert-butylisonitril)carbonylchloronitrosylchrom (9b): Zu einer Lösung von 1.0 mmol **2** in 20 ml THF wurden bei -78°C 0.22 ml (2.0 mmol) *tert*-Butylisonitril gegeben. Danach wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbgrüne Lösung wurde filtriert, auf die Hälfte eingengt und nach Zugabe von Pentan (bis zur beginnenden Trübung) bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Die gelben Kristalle wurden noch einmal aus THF/Pentan umkristallisiert. Zers. unter allmählicher Dunkelfärbung oberhalb etwa 120°C . Ausb. 0.14 g (0.35 mmol, 35%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClCrN}_4\text{O}_2$ (394.9) Ber. C 48.67 H 6.89 Cr 13.17 N 14.19

Gef. C 47.86 H 6.94 Cr 13.36 N 13.80

Tetrakis(tert-butylisonitril)chloronitrosylchrom (9c): Eine Lösung von 2.0 mmol **2** in 40 ml THF wurde bei -78°C mit 1 ml (8.85 mmol) *tert*-Butylisonitril versetzt, anschließend $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß erhitzt und dann zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 10 ml Benzol aufgenommen und an Kieselgel in Hexan chromatographiert (Säule 35 cm \times 1 cm). **9c** wurde mit THF eluiert und aus THF/Pentan kristallisiert. Gelbe Kristalle, die sich oberhalb von etwa 120°C zersetzen ohne zu schmelzen. Ausb. 0.45 g (1.00 mmol, 50%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{ClCrN}_5\text{O}$ (450.0) Ber. C 53.38 H 8.06 Cr 11.56 N 15.56

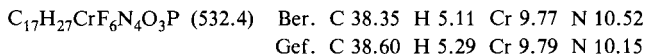
Gef. C 53.46 H 8.15 Cr 11.42 N 15.31

Tetrakis(tert-butylisonitril)chloronitrosylchrom-hexafluorophosphat (10): Zu einer Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Acetonitril wurden bei -30°C nacheinander äquimolare Mengen von Acetonitril-Lösungen von ClNO (2.5 ml, 1.0 mmol) und NOPF_6 (4 ml, 1.0 mmol) zuge- tropft. Die Bildung der Zwischenstufen **2** und **6** wurde anhand der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen im IR-Spektrum kontrolliert. Nach Zugabe von 0.45 ml (4.0 mmol) *tert*-Butylisonitril wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf eine 5 cm hoch mit Kieselgel beschickte Fritte gebracht. Elution mit CH_2Cl_2 /Diethylether (1 : 1) ergab eine rotbraune Lösung, die auf ca. 5 ml eingengt und dann mit 30 ml Diethylether und 40 ml Hexan überschichtet wurde. Im Laufe von 2 d bildeten sich braune Kristalle, die beim Trocknen i. Hochvak. zu einem gelbbraunen Pulver zerbröckelten. Zers.-P. 143°C . Ausb. 0.25 g (0.42 mmol, 42%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{ClCrF}_6\text{N}_5\text{OP}$ (595.0) Ber. C 40.38 H 6.10 Cl 5.96 Cr 8.74 F 19.16 N 11.77 P 5.21

Gef. C 40.21 H 6.16 Cl 5.90 Cr 8.51 F 18.60 N 11.81 P 5.09

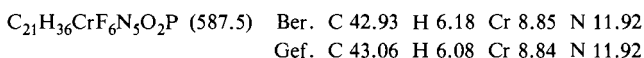
Tris(tert-butylisonitril)dicarbonylnitrosylchrom-hexafluorophosphat (11a): Eine Lösung von 1.0 mmol **3** in 20 ml CH₂Cl₂ wurde mit 0.33 ml (3.0 mmol) *tert*-Butylisonitril versetzt und 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Kieselgel in CH₂Cl₂ (Säule 10 cm × 1.5 cm) aufgetragen. Zuerst wurde mit 100 ml CH₂Cl₂, dann mit 100 ml CH₂Cl₂/THF (20:1) eluiert. Das erste Eluat enthielt hauptsächlich **11b** und **11c** neben wenig **11a**, das zweite Eluat **11a** und **11b** neben wenig **11c**. Die Komplexbesetzungen wurden schließlich durch fraktionierende Kristallisation aus CH₂Cl₂/Diethylether/Hexan in die Komponenten **11a**, **11b** und **11c** getrennt. Ausb. an **11a**: 0.15 g (0.28 mmol, 28%). Orange Kristalle, die bei 114–115 °C unter Zers. schmelzen.



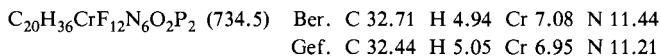
Ausb. an **11b**: 0.08 g (0.14 mmol, 14%).

Ausb. an **11c**: 0.03 g (0.05 mmol, 5%).

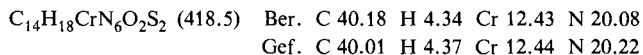
Tetrakis(tert-butylisonitril)carbonylnitrosylchrom-hexafluorophosphat (11b): 0.9 ml (8.0 mmol) *tert*-Butylisonitril wurden mit einer Lösung von 2.0 mmol **3** in 20 ml CH₂Cl₂ zur Reaktion gebracht. Nach 3 h wurde die Reaktionslösung an Kieselgel in CH₂Cl₂ chromatographiert (Säule 10 cm × 1.5 cm). Elution mit CH₂Cl₂ ergab eine rote Lösung, die auf 20 ml eingengt, mit 50 ml Diethylether und 30 ml Hexan versetzt und bei –20 °C zur Kristallisation gebracht wurde. Rote Kristalle, die bei 124–126 °C unter Zers. schmelzen. Ausb. 0.43 g (0.73 mmol, 36%).



Tetrakis(tert-butylisonitril)dinitrosylchrom-bis(hexafluorophosphat) (12): Eine Lösung von 2.0 mmol **5** in 10 ml THF wurde mit 0.9 ml (8.0 mmol) *tert*-Butylisonitril und 0.7 g (4.29 mmol) NH₄PF₆ versetzt. Dann wurden unter kräftigem Rühren langsam 100 ml Wasser zugetropft; dabei bildete sich allmählich ein ockerfarbener Niederschlag. Nach 1 h wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, i. Hochvak. getrocknet und anschließend aus Acetonitril/Diethylether umgefällt. Gelbes Pulver, das sich ab etwa 150 °C unter Dunkelfärbung zersetzt. Ausb. 0.74 g (1.00 mmol, 50%).



Bis(tert-butylisonitril)(2,2-dicyan-1,1-ethendithiolato)dinitrosylchrom (13): Eine Lösung von 2.0 mmol **8** in 30 ml Aceton wurde mit 0.44 g (2.0 mmol) K₂S₂C₂(CN)₂ versetzt und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Filterflocken filtriert und zur Trockne gebracht. Danach wurde der Rückstand in 30 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und an Kieselgel in CH₂Cl₂ chromatographiert (Säule 15 cm × 1.5 cm). Elution mit CH₂Cl₂ ergab eine hellbraune Lösung, die auf etwa 10 ml eingengt und mit 20 ml Diethylether und 20 ml Pentan versetzt wurde. Der hellbraune Niederschlag wurde noch einmal aus CH₂Cl₂/Diethylether/Pentan umkristallisiert. Feinkristallines, hellbraunes Pulver, das sich ab etwa 140 °C unter Dunkelfärbung zersetzt, ohne zu schmelzen. Ausb. 0.34 g (0.81 mmol, 40%).



- 1) M. Herberhold und A. Razavi, *Angew. Chem.* **84**, 1150 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1092 (1972).
- 2) M. Herberhold und W. Bernhagen, *Angew. Chem.* **88**, 651 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 617 (1976).
- 3) M. Herberhold und L. Haumaier, *J. Organomet. Chem.* **160**, 101 (1978).
- 4) M. Herberhold und L. Haumaier, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 1277 (1980).

- ⁵⁾ S. Clamp, N. G. Connelly, G. E. Taylor und T. S. Louttit, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 2162.
- ⁶⁾ Das Auftreten einer Schulter bei 2075 cm^{-1} im IR-Spektrum von **9c** kann auf die Symmetriestörung zurückgeführt werden, die durch die sperrigen *tert*-Butylgruppen verursacht wird. Eine entsprechende Schulter wird bei $\text{W}(\text{NO})\text{L}_4$ ⁷⁾ beobachtet; sie fehlt aber beim Cyclohexylisonitril-Komplex $\text{CrCl}(\text{NO})(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_4$ ⁸⁾.
- ⁷⁾ R. B. King, M. S. Saran und S. P. Anand, Inorg. Chem. **13**, 3038 (1974).
- ⁸⁾ M. Herberhold und L. Haumaier, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ N. G. Connelly, B. A. Kelly, R. L. Kelly und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 699.
- ¹⁰⁾ R. D. Feltham, W. Silverthorn und G. McPherson, Inorg. Chem. **8**, 344 (1969).
- ¹¹⁾ J. A. McCleverty und J. Williams, Transition Met. Chem. **1**, 288 (1976).
- ¹²⁾ E. E. Isaacs und W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. **99**, 119 (1975).
- ¹³⁾ C. G. Barraclough, A. Bowden, R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. **26**, 241 (1973).
- ¹⁴⁾ R. Colton und C. J. Commons, Aust. J. Chem. **26**, 1487, 1493 (1973).
- ¹⁵⁾ Komplexe dieses Typs mit *cis*-ständigen Halogen- und Nitrosyl-Liganden sind sehr selten; ein Beispiel liegt im System $\text{MoX}(\text{NO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) vor, wo *cis*- und *trans*-Isomere auftreten: vgl. T. Tatsumi, K. Sekizawa und H. Tominaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. **53**, 2297 (1980).
- ¹⁶⁾ J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1246.
- ¹⁷⁾ M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, J. Organomet. Chem. **61**, 261 (1973).
- ¹⁸⁾ M. D. Rausch, J. Org. Chem. **39**, 1787 (1974).
- ¹⁹⁾ R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962).

[306/81]