

## MEHRKERNIGE CARBONYL-CHROM-KOMPLEXE. SYNTHESE UND STRUKTURAUFKLÄRUNG VON TRIS[PENTACARBONYL-CYANOCHROMATO(0)]-TRIS[TETRAHYDROFURAN]-CHROM(III), $(\text{THF})_3\text{Cr}^{\text{III}}[\text{NCCr}(\text{CO})_5]_3$

FRANK EDELMANN und ULRICH BEHRENS \*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Oktober 1976)

### Summary

The reaction of  $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  with diisocyanotetrabromide,  $\text{Br}_2\text{CNNCBr}_2$ , yields small amounts of the new tetranuclear chromium complex  $(\text{THF})_3\text{Cr}^{\text{III}}[\text{NCCr}(\text{CO})_5]_3$ . Its structure was determined by X-ray methods. The complex crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with lattice constants  $a$  18.259(11),  $b$  11.110(7),  $c$  11.220(7) Å;  $\alpha$  72.00(2),  $\beta$  78.50(2),  $\gamma$  94.32(3)°;  $Z = 2$ . The final  $R$  index for 2222 observed reflections of non-zero weight ( $F > 3\sigma$ ) is 0.055. The molecule consists of a chromium(III) central ion, octahedrally surrounded by three THF molecules and three  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$  groups. The ligands are arranged in meridional position.

### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$  mit Diisocyanotetrabromid,  $\text{Br}_2\text{CNNCBr}_2$ , ergibt in geringer Ausbeute den neuen vierkernigen Chromkomplex  $(\text{THF})_3\text{Cr}^{\text{III}}[\text{NCCr}(\text{CO})_5]_3$ . Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a$  18.259(11),  $b$  11.110(7),  $c$  11.220(7) Å;  $\alpha$  72.00(2),  $\beta$  78.50(2),  $\gamma$  94.32(3)°;  $Z = 2$ . Der abschliessende  $R$ -Wert beträgt 5.5% für 2222 beobachtete Reflexe ( $F > 3\sigma$ ). Das Molekül besteht aus einem Chrom(III)-Zentralion, das oktaedrisch von drei THF-Molekülen und drei  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ -Gruppen umgeben ist. Die Liganden sind meridional angeordnet.

### 1. Einführung

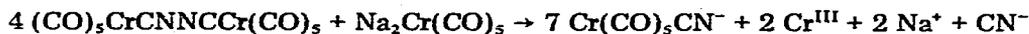
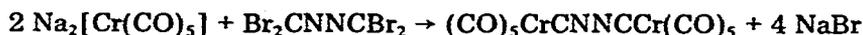
Durch Reaktion von Isonitrildihalogeniden mit Carbonylmetallaten(2-) lassen sich in guter Ausbeute die entsprechenden Isonitrilkomplexe darstellen [1]. Es erschien uns daher von Interesse, die Umsetzung von Diisocyanotetrabromid (Tetrabrom- $N,N'$ -dimethylenhydrazin),  $\text{Br}_2\text{CNNCBr}_2$ , mit Natrium[pentacarbonylchromat(2-)],  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ , zu untersuchen, da hierbei die Möglichkeit gegeben schien, das noch unbekanntes Diisocyan,  $|\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\equiv\text{C}|$ , durch Komplex-

bildung zu stabilisieren. Die erwartete Verbindung  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{C}(\text{N})=\text{N}-\text{Cr}(\text{CO})_5$  wäre allerdings ein Dimeres des bekannten, grünen Chrom(I)-Komplexes  $\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CO})_5\text{CN}$  [2,3]. Es war daher nicht auszuschliessen, dass der gewünschte Diisocyanokomplex sofort in zwei Moleküle  $\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CO})_5\text{CN}$  zerfallen würde.

Unerwartet liess sich aber bei der Reaktion des Diisocyanotetrabromids mit  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  neben viel Chromcarbonyl nur eine geringe Menge einer rotbraunen, paramagnetischen Substanz isolieren. Dieser Komplex erwies sich bei näherer Untersuchung als Tris[pentacarbonyl-cyanochromato(0)]-tris[tetrahydrofuran]-chrom(III).

## 2. Darstellung

Die Umsetzung des Diisotetrabromids [4] mit dem aus Na/Hg und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in siedendem THF dargestellten  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  [5,6] wurde bei  $-10^\circ\text{C}$  in THF durchgeführt. Die Lösung färbte sich dabei in kurzer Zeit tief rotbraun. Der eingedampfte Reaktionsansatz wurde zur Entfernung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  gründlich mit Hexan extrahiert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol liess sich das Reaktionsprodukt von der Säule waschen. Es wurde aus Toluol umkristallisiert. Folgende Reaktionsgleichungen werden angenommen:



Bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes wurden stets grosse Mengen von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  erhalten. Ein Teil hiervon dürfte schon in der Lösung des  $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  enthalten gewesen sein; ein anderer Teil entsteht wohl durch Oxidation des Pentacarbonylchromatanions durch den Liganden.

## 3. Röntgenographische Untersuchungen

### (a) Experimentelles

Brauchbare Einkristalle des Komplexes konnten nur nach folgendem Verfahren erhalten werden: Eine bei  $20^\circ\text{C}$  gesättigte, etherische Lösung wurde unter Schutzgas in ein verschlossenes Gefäss gestellt, das eine grössere Menge Hexan enthielt. Durch langsames Herausdiffundieren des Äthers bildeten sich über Nacht dunkelrote Plättchen. Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen ergaben vorläufige Zellparameter und zeigten, dass die Verbindung triklin kristallisiert. Zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Sammlung der Intensitäten wurde ein Kristall der Grösse  $0.1 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$  auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Fa. Hilger und Watts, Graphitmonochromator, Szintillationszähler) vermessen. Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Es wurden 2222 symmetrisch unabhängige Reflexe ( $F > 3\sigma$ ) im Bereich  $3^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$  registriert. Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturformeln geschah mit Hilfe des Programms ALDASO [7]. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen

TABELLE 1  
KRISTALLDATEN

Summenformel	$C_{30}H_{24}Cr_4N_3O_{18}$
Molekular-Gewicht	$922.54 \text{ g Mol}^{-1}$
Raumgruppe	$P1$
Moleküle/Zelle	2
Berechnete Dichte	$1.46 \text{ g cm}^{-3}$
Linearer Absorptionskoeff. $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	$11.3 \text{ cm}^{-1}$
Zellkonstanten <sup>a</sup>	
$a, 18.259(11); b, 11.110(7); c, 11.220(7) \text{ \AA}$	
$\alpha, 72.00(2); \beta, 78.50(2); \gamma, 94.32(3)^\circ$	
Zellvolumen	$2098.3 \text{ \AA}^3$

<sup>a</sup> Messtemperatur  $18^\circ\text{C}$ ,  $\text{Mo-K}\alpha$ ,  $\lambda 0.70926 \text{ \AA}$  (Graphit-Monochromator).

Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden.

Die Lagekoordinaten der vier Schweratome konnten aus einer Patterson-Synthese (Programm FOUR [8]) berechnet werden. Durch die übliche Kombination von Verfeinerung [9] und Fourier-Synthese [8] konnten die Lagen der restlichen Atome bestimmt werden. Die Positionen der H-Atome wurden nicht ermittelt. Die abschliessende Verfeinerung (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome) endete bei einem ungewichteten  $R$ -Wert von 5.5%.

### (b) Beschreibung der Molekülstruktur

Die Koordinaten der Atome und die Bindungswinkel sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt. Fig. 1 und 2 zeigen die Molekülstruktur, Fig. 3 die interatomaren Abstände.

Der Komplex besteht aus einem Chrom(III)-Kation, das meridional von drei über N gebundenen  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ -Anionen umgeben ist. Drei THF-Moleküle vervollständigen die nur leicht verzerrte oktaedrische Anordnung der Liganden (maximale Abweichung  $2.1^\circ$ ). Die Cr—N- und Cr—O-Bindungslängen haben den fast identischen Wert von  $1.99 \text{ \AA}$ ; eine Ausnahme macht mit  $2.04 \text{ \AA}$  die Cr—O-Bindung, die in *trans*-Stellung zur Cyanobrücke steht.

Die drei  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}^-$ -Liganden weisen keine grösseren Abweichungen von der  $C_{4v}$ -Symmetrie auf (grösste Abweichung  $3.8^\circ$ ). Die zu den Cyanobrücken in *cis*-Position angeordneten CO-Gruppen haben einen mittleren Bindungsabstand von  $1.85 \text{ \AA}$  zum Chromatom. Dagegen ist der Cr—CO-Abstand der *trans*-ständigen CO-Gruppen mit  $1.82 \text{ \AA}$  etwas kürzer, was auf das geringere  $\pi$ -Akzeptorverhalten des Cyanoliganden zurückzuführen ist. Ähnliche Verhältnisse liegen

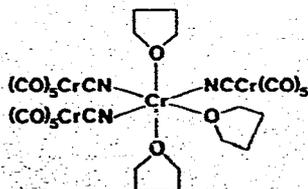


Fig. 1. Schematische Darstellung der Titelverbindung.

TABELLE 2

## ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr(1)	0.2631(1)	0.2166(2)	0.6477(1)
Cr(2)	0.0816(1)	0.2803(2)	1.0253(2)
Cr(3)	0.4411(1)	0.1720(2)	0.2543(2)
Cr(4)	0.2111(1)	0.6510(2)	0.3953(2)
N(1)	0.3326(5)	0.1861(8)	0.5021(7)
C(1)	0.3713(6)	0.1793(10)	0.4128(10)
N(2)	0.1949(5)	0.2455(8)	0.7934(7)
C(2)	0.1535(6)	0.2603(10)	0.8787(9)
N(3)	0.2620(5)	0.3938(8)	0.5385(7)
C(3)	0.2456(7)	0.4917(10)	0.4849(10)
O(1)	0.1725(4)	0.1568(6)	0.5950(6)
O(2)	0.3539(4)	0.2698(7)	0.7046(6)
O(3)	0.2606(4)	0.0332(6)	0.7635(6)
C(4)	0.0147(9)	0.2949(17)	1.1621(13)
O(4)	-0.0293(7)	0.2981(14)	1.2522(9)
C(5)	0.1568(8)	0.2603(13)	1.1159(12)
O(5)	0.2064(6)	0.2496(11)	1.1667(9)
C(6)	0.0101(7)	0.3041(13)	0.9269(11)
O(6)	-0.0345(6)	0.3144(10)	0.8678(9)
C(7)	0.0480(9)	0.1038(14)	1.0903(11)
O(7)	0.0290(7)	-0.0035(10)	1.1265(10)
C(8)	0.1149(9)	0.4571(14)	0.9598(12)
O(8)	0.1359(8)	0.5627(10)	0.9171(11)
C(9)	0.5036(10)	0.1591(23)	0.1124(15)
O(9)	0.5451(9)	0.1457(20)	0.0285(12)
C(10)	0.4198(10)	0.3337(16)	0.1659(12)
O(10)	0.4083(9)	0.4340(11)	0.1125(11)
C(11)	0.4621(9)	0.0129(15)	0.3478(13)
O(11)	0.4742(8)	-0.0840(11)	0.4046(11)
C(12)	0.3639(8)	0.0976(14)	0.2098(13)
O(12)	0.3155(7)	0.0532(10)	0.1750(11)
C(13)	0.5211(9)	0.2470(17)	0.2930(14)
O(13)	0.5713(7)	0.2975(13)	0.3144(12)
C(14)	0.8256(10)	0.2052(14)	0.6829(16)
O(14)	0.8484(8)	0.1126(10)	0.7331(13)
C(15)	0.6935(10)	0.2849(14)	0.6993(13)
O(15)	0.6330(8)	0.2482(14)	0.7549(14)
C(16)	0.8833(9)	0.4159(15)	0.5017(17)
O(16)	0.9427(8)	0.4607(12)	0.4348(16)
C(17)	0.8107(11)	0.4251(13)	0.7219(14)
O(17)	0.8222(11)	0.4726(12)	0.7937(13)
C(18)	0.7662(11)	0.2763(14)	0.4858(15)
O(18)	0.7535(9)	0.2307(13)	0.4136(14)
C(19)	0.1771(9)	0.0848(15)	0.5052(14)
C(20)	0.0950(9)	0.0566(15)	0.5012(14)
C(21)	0.0598(9)	0.1712(17)	0.5199(16)
C(22)	0.1018(7)	0.2152(13)	0.6067(13)
C(23)	0.3586(10)	0.2672(19)	0.8331(11)
C(24)	0.4378(11)	0.3213(22)	0.8253(17)
C(25)	0.4772(10)	0.3831(17)	0.6851(15)
C(26)	0.4219(7)	0.3507(14)	0.6126(12)
C(27)	0.3200(8)	-0.0448(11)	0.7503(12)
C(28)	0.2905(9)	-0.1663(13)	0.8703(14)
C(29)	0.2133(11)	-0.1660(13)	0.9370(17)
C(30)	0.1919(8)	-0.0422(13)	0.8637(14)

TABELLE 3  
VALENZWINKEL

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
N(1)—Cr(1)—N(2)	179.3(4)	C(3)—Cr(4)—C(15)	90.2(7)
N(1)—Cr(1)—O(1)	91.5(4)	C(3)—Cr(4)—C(17)	88.1(7)
N(1)—Cr(1)—O(3)	90.9(4)	C(14)—Cr(4)—C(15)	92.7(8)
N(2)—Cr(1)—O(1)	89.0(4)	C(14)—Cr(4)—C(17)	91.7(9)
N(2)—Cr(1)—O(3)	88.6(4)	C(15)—Cr(4)—C(16)	177.0(8)
N(3)—Cr(1)—O(2)	92.0(4)	C(15)—Cr(4)—C(18)	87.3(9)
O(1)—Cr(1)—O(2)	177.9(3)	C(16)—Cr(4)—C(18)	90.4(9)
O(2)—Cr(1)—O(3)	89.1(3)	Cr(1)—N(1)—C(1)	173.9(9)
C(2)—Cr(2)—C(4)	178.7(7)	Cr(1)—N(2)—C(2)	178.3(9)
C(2)—Cr(2)—C(6)	88.8(6)	Cr(1)—N(3)—C(3)	166.0(9)
C(2)—Cr(2)—C(8)	89.3(6)	Cr(2)—C(4)—O(4)	176(2)
C(4)—Cr(2)—C(6)	91.4(8)	Cr(2)—C(6)—O(6)	178(1)
C(4)—Cr(2)—C(8)	92.0(8)	Cr(2)—C(8)—O(8)	178(2)
C(5)—Cr(2)—C(7)	91.0(7)	Cr(3)—C(9)—O(9)	176(2)
C(6)—Cr(2)—C(7)	90.5(7)	Cr(3)—C(11)—O(11)	180(2)
C(7)—Cr(2)—C(8)	179.8(7)	Cr(3)—C(13)—O(13)	178(2)
C(1)—Cr(3)—C(9)	177.9(9)	Cr(4)—C(14)—O(14)	179(2)
C(1)—Cr(3)—C(11)	90.2(6)	Cr(4)—C(16)—O(16)	179(2)
C(1)—Cr(3)—C(13)	91.2(7)	Cr(4)—C(18)—O(18)	179(2)
C(9)—Cr(3)—C(11)	88.0(10)	Cr(1)—O(1)—C(19)	122(1)
C(9)—Cr(3)—C(13)	89.9(10)	C(19)—O(1)—C(22)	112(1)
C(10)—Cr(3)—C(12)	89.7(8)	C(19)—C(20)—C(21)	105(1)
C(11)—Cr(3)—C(12)	91.6(7)	O(1)—C(22)—C(21)	104(1)
C(12)—Cr(3)—C(13)	177.7(8)	Cr(1)—O(2)—C(23)	128(1)
C(3)—Cr(4)—C(14)	177.1(7)	C(23)—O(2)—C(26)	108(1)
C(3)—Cr(4)—C(16)	87.9(7)	C(23)—C(24)—C(25)	108(2)
C(3)—Cr(4)—C(18)	90.6(7)	O(2)—C(26)—C(25)	110(1)
C(14)—Cr(4)—C(16)	89.3(8)	Cr(1)—O(3)—C(27)	125(1)
C(14)—Cr(4)—C(18)	89.7(9)	C(27)—O(3)—C(30)	112(1)
C(15)—Cr(4)—C(17)	92.6(9)	C(27)—C(28)—C(29)	112(2)
C(16)—Cr(4)—C(17)	89.6(9)	O(3)—C(30)—C(29)	108(1)
C(17)—Cr(4)—C(18)	178.6(9)	Cr(3)—C(1)—N(1)	178.4(10)
N(1)—Cr(1)—N(3)	90.7(4)	Cr(2)—C(2)—N(2)	178.4(10)
N(1)—Cr(1)—O(2)	88.6(4)	Cr(4)—C(3)—N(3)	176.1(11)
N(2)—Cr(1)—N(3)	89.8(4)	Cr(2)—C(5)—O(5)	177(1)
N(2)—Cr(1)—O(2)	91.0(4)	Cr(2)—C(7)—O(7)	178(2)
N(3)—Cr(1)—O(1)	90.1(4)	Cr(3)—C(10)—O(10)	178(2)
N(3)—Cr(1)—O(3)	178.1(4)	Cr(3)—C(12)—O(12)	177(1)
O(1)—Cr(1)—O(3)	88.8(3)	Cr(4)—C(15)—O(15)	177(2)
Cr(2)—Cr(2)—C(5)	88.6(6)	Cr(4)—C(17)—O(17)	178(2)
Cr(2)—Cr(2)—C(7)	90.7(6)	Cr(1)—O(1)—C(22)	123(1)
Cr(4)—Cr(2)—C(5)	91.2(8)	O(1)—C(19)—C(20)	103(1)
Cr(4)—Cr(2)—C(7)	88.0(8)	C(20)—C(21)—C(22)	105(1)
C(5)—Cr(2)—C(6)	177.1(7)	Cr(1)—O(2)—C(26)	122(1)
C(5)—Cr(2)—C(8)	89.2(7)	O(2)—C(23)—C(24)	108(2)
C(6)—Cr(2)—C(8)	89.3(7)	C(24)—C(25)—C(26)	105(2)
C(1)—Cr(3)—C(10)	88.0(7)	Cr(1)—O(3)—C(30)	123(1)
C(1)—Cr(3)—C(12)	91.1(6)	O(3)—C(27)—C(28)	102(1)
C(9)—Cr(3)—C(10)	93.8(10)	C(28)—C(29)—C(30)	105(2)
C(9)—Cr(3)—C(12)	87.9(10)		
C(10)—Cr(3)—C(11)	177.9(8)		
C(10)—Cr(3)—C(13)	90.2(8)		
C(11)—Cr(3)—C(13)	88.6(8)		

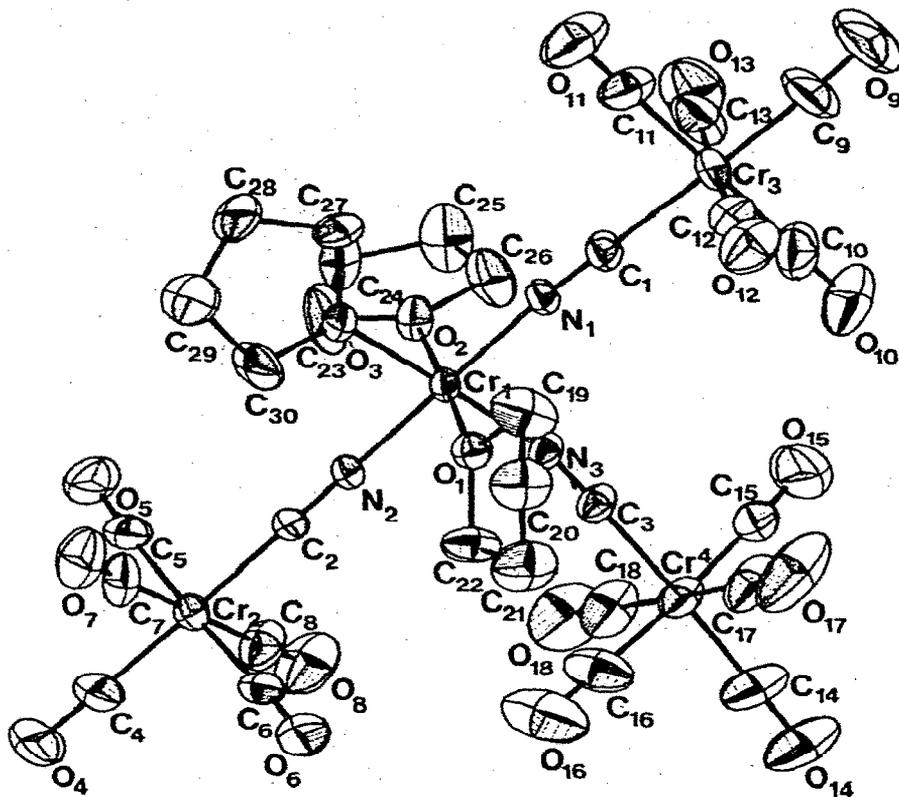


Fig. 2. Molekülstruktur mit Angabe der Atomnummerierung.

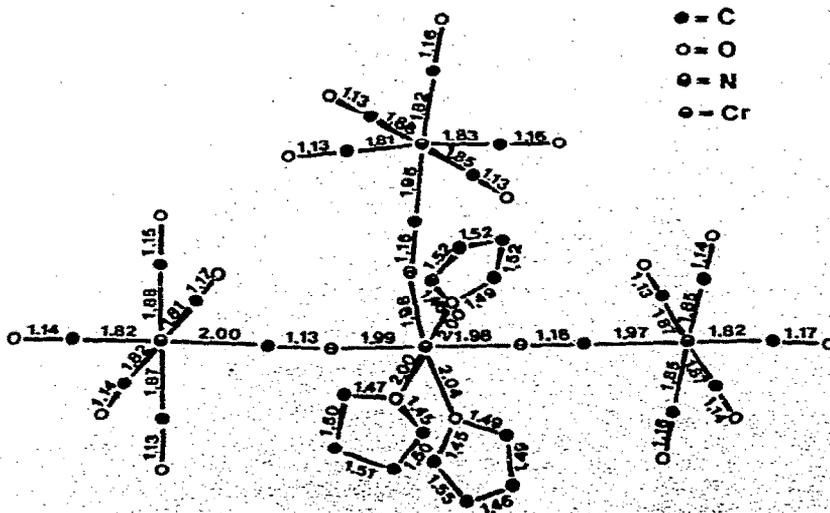


Fig. 3. Bindungsabstände im Molekül. Die Standardabweichungen betragen für: Cr—O und Cr—N 0,01 Å; Cr—C und C—N 0,02 Å; C—O und C—C 0,03 Å.

im  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{I}^-$ -Anion vor [10]. Verglichen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  ( $\text{Cr}-\text{CO}$  1.91 Å [11]) sind die Metall-Co-Abstände im hier beschriebenen Komplex deutlich kürzer, da das zentrale Chromatom durch den negativen CN-Liganden eine etwas höhere Elektronendichte bekommt als das Chrom im  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Es ist daher in der Lage, stärkere Rückbindungen zu den fünf CO-Liganden auszubilden.

Die Cr-CN-Bindung ist um 0.16 Å länger als der Cr-C-Abstand zum *trans*-ständigen CO-Liganden. Eine ähnliche Differenz wurde im  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN}^-$ -Anion gefunden [12]. Sie erklärt sich aus dem unterschiedlichen  $\pi$ -Akzeptorverhalten von CO und  $\text{CN}^-$ .

In den CO-Gruppen und den Brücken-CN-Liganden wird der gleiche mittlere Abstand von 1.15 Å gefunden. Alle Cr-CO-Gruppierungen sind praktisch linear (maximale Abweichung  $4^\circ$ ). Dieselben geringen Abweichungen von der Linearität weisen die  $\text{Cr}^0-\text{CN}$ -Gruppen auf. Demgegenüber werden in den  $\text{Cr}^{\text{III}}-\text{NC}$ -Winkeln Abweichungen bis zu  $14^\circ$  von der Linearität festgestellt.

#### 4. Präparativer Teil

##### (a) Diisocyanatetrabromid, $\text{Br}_2\text{C}(\text{N})_2$

Das nach Thiele [4] dargestellte Diisocyanatetrabromid ist in fester Form nur wenig haltbar und lässt sich nur schwer trocknen. Es kann in einer für die Umsetzung geeigneten Form erhalten werden, indem man das feuchte, noch bromhaltige Rohprodukt in Pentan aufnimmt, mit Natriumsulfitlösung bis zur Entfärbung schüttelt und eine Stunde lang über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  trocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der farblose Rückstand in der 10fachen Menge THF aufgenommen. In dieser Form ist das Diisocyanatetrabromid wochenlang haltbar und kann direkt für die Umsetzung verwendet werden.

##### (b) Darstellung von *Tris*[pentacarbonyl-cyanochromato(0)]-*tris*[tetrahydrofuran]-chrom(III), $(\text{THF})_3\text{Cr}^{\text{III}}[\text{NCCr}(\text{CO})_5]_3$

Die Umsetzung wurde unter Schutzgas und in getrockneten (Na/K-Legierung) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

Eine Lösung von 5.0 g (22.7 mMol) fein pulverisiertem  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 150 ml THF wird mit 150 g Natriumamalgam (1.2%ig) unter kräftigem Rühren 12 Std. am Rückfluss gekocht [6]. Das Quecksilber wird danach herauspipettiert. Unter guter Kühlung (Eis/Kochsalz) wird innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 4.7 g (12.6 mMol) Diisocyanatetrabromid in 100 ml THF zugetropft. Es entsteht eine rotbraune, trübe Lösung. Man rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur und zieht danach das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der dunkle Rückstand wird dreimal mit je 100 ml heissem Hexan extrahiert, um die Hauptmenge an  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und ein orangefarbenes Nebenprodukt zu entfernen. Das gewünschte Produkt wird durch dreimaliges Extrahieren mit je 100 ml Benzol herausgelöst und das Filtrat auf ca. 80 ml eingengt. Anschliessend wird an 30 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol lässt sich die Substanz als langgestreckte orangefarbene Zone von der Säule waschen. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit wenig Toluol aufgenommen und mit Hexan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das Filtrat wird in die Tiefkühltruhe gestellt. Nach zwei bis drei Tagen bilden sich rotbraune Kristalle. Durch Umkristallisieren aus wenig heissem Toluol kann eine weitere Reinigung erzielt werden.

Ausbeute ca. 100 mg (0.5% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Eigenschaften: Rotbraune, in feinerer Verteilung ockerfarbene Kristalle, unlöslich in Hexan, Pentan, Wasser; löslich in Benzol, Ether, THF, Chloroform; sehr gut löslich in Aceton. (Gef.: C, 39.07; H, 2.64; Cr, 21.3 (AAS); N, 4.61; O, 31.13%; Mol.-Gew. 1050 (osmotrisch in Benzol).  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cr}_4\text{N}_3\text{O}_{18}$ , ber.: C, 39.06; H, 2.62; Cr, 22.55; N, 4.55; O, 31.22%; Mol.-Gew. 922.54). IR-Absorptionen in  $\text{CDCl}_3$ :  $\nu(\text{CN})$  2102w;  $\nu(\text{CO})$  2055w, 2032m, 1990w, 1946s  $\text{cm}^{-1}$ .

Dank

Herrn Prof. Dr. E. Weiss und der DFG sei für die Zurverfügungstellung des Einkristalldiffraktometers gedankt.

### Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und B. Olgemöller, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 290.
- 2 H. Behrens und D. Herrmann, *Z. Naturforsch. B.* 21 (1966) 1236.
- 3 E. Lindner und H. Behrens, *Spectrochim. Acta A.* 23 (1967) 3025.
- 4 J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.*, 303 (1898) 57.
- 5 J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 1.
- 6 H.E. Podall, H.B. Prestridge und H. Shapiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2057.
- 7 K. Hoffmann, *Dissertation, Universität Hamburg*, 1976.
- 8 J. Kopf, *Dissertation, Universität Hamburg*, 1973.
- 9 W.R. Busing, K.O. Martin, H.A. Levy, R.D. Ellison, W.C. Hamilton, J.A. Ibers, C.K. Johnson und W.A. Thiessen, *ORFLS 3; a FORTRAN crystallographic least squares program*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1971.
- 10 H.P. Calhoun und J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 377.
- 11 A. Whitaker und J.W. Jeffery, *Acta Cryst.*, 23 (1967) 977.
- 12 S.A. Goldfield und K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 770.