

Journal of Organometallic Chemistry, 421 (1991) 39–54
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22165

Heteronucleare Komplexverbindungen mit Metall–Metall-Bindungen

VI *. Kleine heteronucleare Cluster mit Kupfer
 und $\text{HCr}(\text{CO})_5$ -Fragmenten. Die Strukturen
 von $[(N_2)\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, ($N_2 = 2 \text{NH}_3$,
 bpy, 1,2-Diaminobenzol), $[\{(\text{py})\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$
 und $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3][\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ sowie die Struktur
 von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]_2$

Peter Klüfers * und Ulf Wilhelm

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, Gebäude 30.45,
 W-7500 Karlsruhe 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Juni 1991)

Abstract

The first heteronuclear cluster with the $\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ -fragment, $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1a**), is formed by the reaction of ammoniacal copper(I) chloride solution with $\text{Na}[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$. $[\text{bpy}\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1b**) and $[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1c**) are formed by ligand substitution reactions from **1a** as starting compound. A fragmentation reaction of **1a**, which is induced by the addition of pyridine, yields the tetranuclear cluster $[\{(\text{py})\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**3**). Cleavage of **1a** is also observed by addition of PPh_3 , the reaction product is the ionic compound $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3][\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ (**4**). The Cr–Cr-distance in ionic compounds such as **4** is correlated with the conformation of the anion; in the staggered anions of **4** the smallest distance is found. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]_2$ (**5**) is formed by the reaction of ammoniacal zinc chloride solution with $\text{Na}[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$. The crystal structures of all new compounds are reported.

Zusammenfassung

Die Reaktion ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung mit $\text{Na}[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ führt zum ersten bekannten heteronuclearen Cluster mit dem $\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ -Fragment, $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1a**). Ligandenaustauschreaktionen an **1a** führen zu $[\text{bpy}\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1b**) und $[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1c**). Der vierkernige Heterometallcluster $[\{(\text{py})\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**3**) entsteht in einer durch Pyridin ausgelösten Fragmentierungsreaktion aus **1a**, während PPh_3 **1a** zu

* V. Mitteilung siehe Lit. 1.

[Cu(PPh₃)₃][Cr₂(μ-H)(CO)₁₀] (4) spaltet; Der Cr–Cr-Abstand in 4 ist der kleinste bisher für das Anion beobachtete Wert; die Korrelation des Cr–Cr-Abstandes mit der Konformation wird gezeigt. Bei der Umsetzung ammoniakalischer Zinkchloridlösung mit Na[Cr₂(μ-H)(CO)₁₀] entsteht [Zn(NH₃)₄][Cr₂(μ-H)(CO)₁₀]₂ (5). Die Kristallstrukturen aller neuen Verbindungen werden beschrieben.

Einleitung

Zu den wichtigsten Reaktionen von nucleophilen Metallat-Ionen [ML_n]^{s-} gehört die Umsetzung mit Lewis-sauren Metallionen [M'L'_m]^{r+}, die zum Aufbau von heteronuclearen Komplexverbindungen mit M'–M-Bindungen führt (M = Übergangsmetall, L = Donor-Akzeptorligand, M' = spätes Übergangsmetall, 2*b*- oder *p*-Block-Element, L' = [substituierbarer] Ligand an M'). Von gängigen Metallaten wie [Co(CO)₄]⁻ oder [Mo(CO)₃(η-C₅H₅)]⁻ leiten sich zahlreiche Verbindungen mit M'–Co oder M'–Mo-Bindungen ab [1,2].

Unter den Carbonylchromaten ist [Cr₂(μ-H)(CO)₁₀]⁻ ein bevorzugtes Ion [3], das bei Standardreaktionen zur Herstellung von Carbonylmetallaten entsteht [4]. Aber trotz der leichten Zugänglichkeit fehlen bei diesem Ion, dessen Nucleophilie durch die auf 2 M-Atome und den μ-Hydrido-Liganden verteilte Ladung gering ist [5], jegliche Verbindungen mit M'–Cr-Bindungen. [Cr₂(μ-H)(CO)₁₀]⁻ kann vielmehr selbst als Säure–Base-Addukt aus [HCr(CO)₅]⁻ und Cr(CO)₅ betrachtet werden. An die Stelle von Cr(CO)₅ können andere Lewis-acide Reste wie Mo(CO)₅, W(CO)₅ oder L'Au^I treten, wodurch zweikernige Heterometallkomplexe wie [(PPh₃)Au(μ-H)Cr(CO)₅] [6] zugänglich sind.

Wir berichten nun über die Herstellung von [(NH₃)₂Cu(μ₃-H)Cr₂(CO)₁₀] (1a), dem ersten heteronuclearen Komplex mit dem HCr₂(CO)₁₀-Baustein sowie über weitere Verbindungen, die wir in Ligandsubstitutions- und Fragmentierungsreaktionen aus 1a erhalten haben: Die Amminliganden in 1a sind abspaltbar; Substitution durch die Stickstoffliganden 2,2'-Bipyridyl (bpy) und 1,2-Diaminobenzol führt zu [(bpy)Cu(μ₃-H)Cr₂(CO)₁₀] (1b) und [(C₆H₈N₂)Cu(μ₃-H)Cr₂(CO)₁₀] (1c). Im Verlauf der Reaktion von 1a mit Pyridin (py) bzw. mit Triphenylphosphan wird der CuCr₂-Cluster zum einen gemäß CuCr + Cr und zum anderen nach Cu + Cr₂ gespalten. Es entstehen die Verbindungen [{"py}Cu(μ₃-H)Cr(CO)₅]₂ (3) bzw. [Cu(PPh₃)₃][Cr₂(μ-H)(CO)₁₀] (4).

Mit Zink entsteht die ionische Verbindung [Zn(NH₃)₄][Cr₂(μ-H)(CO)₁₀]₂ (5) in einer analogen Reaktion wie sie mit Kupfer zur Bildung von 1a geführt hat.

Ergebnisse

[(NH₃)₂Cu(μ₃-H)Cr₂(CO)₁₀] (1a) fällt analog zu [(NH₃)₂CuCo(CO)₄] (2a) [7] bei der Umsetzung von [Cu(NH₃)₄]Cl mit einem entsprechenden Alkalimetallat—hier Na[Cr₂(μ-H)(CO)₁₀]⁻—in wässriger Lösung als feinkristalliner Niederschlag aus, der in weniger polaren Solventien wieder aufgelöst werden kann. Nach der Kristallisation aus CH₂Cl₂ liegt 1a in Form roter, an der Luft für einige Stunden lang beständiger Kristalle vor. Die Röntgenstrukturanalyse (Tabellen 1 und 7) zeigt den Aufbau von 1a: Im Kristall liegen dreikernige Moleküle mit einem nahezu gleichseitigen CuCr₂-Dreieck als Metallgerüst vor. Die Cu-Atome sind durch zwei Amminliganden, die Cr-Atome sind durch Carbonylgruppen

Tabelle 1

$[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1a**): Lageparameter $\times 10^4$ und U_{eq} -Werte in 10 pm^2 (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	U_{eq}
Cu	3332.5(19)	1488(2)	-658.4	56.9(3)
Cr(1)	5420.9(15)	4880(2)	-969.0(11)	37.4(4)
Cr(2)	1245.4(15)	2793(2)	-347.3(11)	37.3(4)
O(1)	7004(9)	5092(13)	455(4)	82(3)
O(2)	8791(8)	7481(13)	-1551(5)	87(4)
O(3)	6783(8)	2556(11)	-1426(4)	68(3)
O(4)	5312(11)	8063(15)	-538(5)	110(4)
O(5)	3557(9)	4543(13)	-2348(4)	74(3)
O(6)	-328(9)	1421(13)	-1775(4)	84(3)
O(7)	-116(8)	-896(12)	108(4)	69(3)
O(8)	1373(12)	6101(15)	-774(5)	111(4)
O(9)	3097(9)	4309(12)	1027(4)	77(3)
O(10)	-2132(8)	2006(13)	237(4)	85(3)
N(1)	3995(9)	432(13)	178(4)	72(3)
N(2)	2676(9)	-224(13)	-1495(4)	71(3)
C(1)	6374(11)	4961(15)	-70(5)	50(3)
C(2)	7475(12)	6467(17)	-1331(5)	55(4)
C(3)	6107(10)	3301(15)	-1243(5)	43(3)
C(4)	5237(13)	6786(18)	-699(6)	63(4)
C(5)	4285(11)	4666(15)	-1841(5)	47(3)
C(6)	297(11)	1926(15)	-1251(5)	51(3)
C(7)	552(10)	528(15)	-74(5)	46(3)
C(8)	1442(13)	4896(18)	-618(6)	64(4)
C(9)	2394(11)	3712(15)	525(5)	47(3)
C(10)	-818(12)	2316(16)	13(5)	56(3)

koordiniert (Fig. 1). Die Position des Hydridoliganden wurde in den gestörten Kristallen von **1a** nicht bestimmt, aus der Stellung der Carbonylgruppen ergibt sich, daß sich das Wasserstoffatom im CuCr_2 -Dreieck befindet und so als μ_3 -Hydridoligand fungiert.

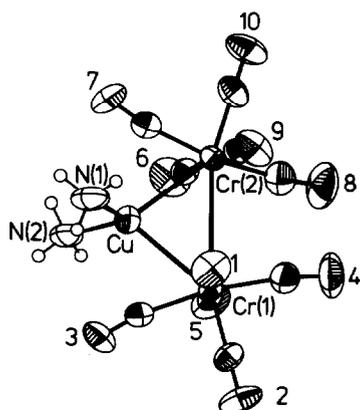


Fig. 1. Molekülstruktur von **1a** im Kristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); bei den Carbonylgruppen $\text{C}(n)\text{-O}(n)$ ist n angegeben.

Tabelle 2

[(bpy)Cu(μ_3 -H)Cr₂(CO)₁₀] (**1b**): Lageparameter $\times 10^4$ und U_{eq} -Werte (U_{iso} bei H) in 10 pm² (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle); von den H-Atomen sind nur die Werte für das μ_3 -H-Atom [H(9)] angegeben

	x	y	z	U_{eq}
Cu	7531.2(4)	2253.8(3)	7943.3(3)	47.7(1)
Cr(1)	5987.1(5)	2401.7(3)	5933.3(3)	37.1(1)
Cr(2)	9098.9(5)	4068.7(3)	7313.0(3)	38.0(1)
O(1)	6413(3)	4101(2)	4237(2)	75(1)
O(2)	3216(3)	1516(2)	4389(2)	86(1)
O(3)	4119(3)	4193(2)	7503(2)	80(1)
O(4)	4804(3)	487(2)	7163(2)	70(1)
O(5)	8124(3)	681(2)	4538(2)	90(1)
O(6)	7109(2)	6040(2)	6608(2)	62.4(8)
O(7)	10266(3)	3416(2)	4890(2)	87(1)
O(8)	11452(2)	6035(2)	7946(2)	67.0(8)
O(9)	8001(3)	5006(2)	9696(2)	84(1)
O(10)	11454(3)	2443(2)	8227(2)	95(1)
N(1)	6543(3)	2191(2)	9470(2)	42.0(7)
N(2)	8407(2)	643(2)	8303(2)	40.6(7)
C(1)	6292(3)	3490(2)	4900(2)	48(1)
C(2)	4285(4)	1861(2)	4973(3)	54(1)
C(3)	4822(3)	3535(2)	6903(2)	51(1)
C(4)	5369(3)	1228(2)	6774(2)	46(1)
C(5)	7321(3)	1307(3)	5063(2)	54(1)
C(6)	7815(3)	5261(2)	6832(2)	43(1)
C(7)	9829(3)	3643(2)	5787(3)	51(1)
C(8)	10583(3)	5263(2)	7697(2)	46(1)
C(9)	8377(3)	4577(3)	8800(2)	55(1)
C(10)	10511(4)	3011(3)	7878(3)	60(1)
C(11)	5610(4)	3005(3)	10031(3)	53(1)
C(12)	5023(4)	2894(3)	11066(3)	60(1)
C(13)	5386(4)	1915(3)	11543(3)	61(1)
C(14)	6330(4)	1066(3)	10979(2)	53(1)
C(15)	6892(3)	1214(2)	9935(2)	37.3(8)
C(16)	7875(3)	328(2)	9259(2)	38.1(8)
C(17)	8216(4)	-783(3)	9556(3)	52(1)
C(18)	9106(4)	-1564(3)	8863(3)	61(1)
C(19)	9653(4)	-1244(3)	7889(3)	58(1)
C(20)	9274(3)	-138(3)	7640(2)	52(1)
H(9)	6630(30)	440(20)	6910(20)	72(9)

Substitution der beiden NH₃-Liganden in **1a** findet bei der Umsetzung mit den Chelatliganden 2,2'-Bipyridyl und 1,2-Diaminobenzol statt. Für die Strukturanalyse an den beiden Produkten (Tabellen 2, 3 und 7) [(bpy)Cu(μ_3 -H)Cr₂(CO)₁₀] (**1b**) und [(C₆H₈N₂)Cu(μ_3 -H)Cr₂(CO)₁₀] (**1c**) standen Kristalle besserer Qualität als bei **1a** zur Verfügung, so daß die Lage der Hydridoliganden bestimmt werden konnte. In beiden Verbindungen liegt Wasserstoff als μ_3 -Hydridoligand vor, wie dies schon für **1a** wahrscheinlich war (Fig. 2 und 3). In **1** bindet also das L'₂Cu-Fragment über das verbrückende H-Atom an die Cr₂H(CO)₁₀-Einheit; das μ_3 -H-Atom liegt nur wenig außerhalb des Metalldreiecks (vgl. Winkelsumme um H in Tabelle 7). Die Konformation des Anions wird durch die Koordination an den Kupfer(I)-Rest

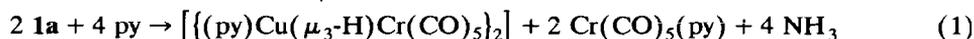
Tabelle 3

$[(C_6H_8N_2)Cu(\mu_3-H)Cr_2(CO)_{10}]$ (**1c**): Lageparameter $\times 10^4$ und U_{eq} -Werte (U_{iso} bei H) in 10 pm^2 (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle); von den H-Atomen sind nur die Werte für das μ^3 -H-Atom [H(9)] angegeben

	x	y	z	U_{eq}
Cu	-2632.9(6)	2744.7(5)	7339.9(5)	50.9(2)
Cr(1)	-1002.3(8)	783.0(6)	7398.3(6)	42.1(2)
Cr(2)	-3624.7(7)	2424.7(7)	9286.0(6)	41.8(2)
O(1)	483(4)	2499(3)	6385(3)	71(1)
O(2)	-3284(4)	-687(3)	4969(3)	83(2)
O(3)	1203(4)	2384(4)	9824(3)	95(2)
O(4)	-1957(5)	-1183(4)	8362(4)	109(2)
O(5)	1432(4)	-962(4)	6295(3)	86(2)
O(6)	-1761(5)	1529(4)	11122(4)	96(2)
O(7)	-5498(5)	-210(4)	8006(5)	130(2)
O(8)	-5938(4)	3479(4)	7858(3)	80(2)
O(9)	-1524(4)	4940(3)	10622(3)	76(1)
O(10)	-5604(4)	3506(4)	11292(3)	86(2)
N(1)	-3740(6)	2663(4)	5589(5)	57(2)
N(2)	-1867(6)	4635(4)	7624(4)	52(1)
C(1)	-179(5)	1899(4)	6751(4)	51(2)
C(2)	-2426(5)	-131(4)	5891(5)	55(2)
C(3)	368(6)	1772(5)	8924(5)	58(2)
C(4)	-1611(6)	-419(5)	8022(5)	67(2)
C(5)	504(6)	-301(5)	6717(4)	58(2)
C(6)	-2427(5)	1819(5)	10393(5)	59(2)
C(7)	-4805(6)	769(5)	8467(5)	71(2)
C(8)	-5002(5)	3074(5)	8323(4)	56(2)
C(9)	-2323(5)	3984(5)	10085(4)	54(2)
C(10)	-4849(5)	3078(5)	10507(5)	58(2)
C(11)	-2191(5)	4746(4)	6429(4)	47(2)
C(12)	-3130(5)	3777(4)	5408(4)	48(2)
C(13)	-3431(8)	3863(6)	4270(6)	71(3)
C(14)	-278(1)	4909(7)	4141(7)	99(3)
C(15)	-1843(9)	5872(7)	5142(7)	98(3)
C(16)	-1543(7)	5790(5)	6281(6)	71(2)
H(9)	-2480(60)	2140(50)	8390(50)	130(20)

starrer—der in Salzen veränderliche Cr–Cr-Abstand (siehe unten) variiert in **1** nur wenig, auch der Cu–Cr-Abstand ist in den drei Verbindungen nahezu gleich (Tabelle 7).

Fragmentierung des Clusters **1a** nach dem Schema $CuCr + Cr$ haben wir bei der Umsetzung mit Pyridin (py) gefunden. Eine bei $-15^\circ C$ mit der doppelmolaren Menge py versetzte Lösung von **1a** in CH_2Cl_2 reagiert gemäß Gleichung 1 (IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion) unter Spaltung des Cr_2 -Fragments. Durch Dimerisierung der Spaltprodukte entsteht in Form gelb-oranger Kristalle der vierkernige Cu_2Cr_2 -Cluster **3**.



3 liegt im Kristall in Form zentrosymmetrischer Moleküle vor (Tabelle 4 und Fig. 4), in denen Cu_2 -Hanteln von $HCr(CO)_5$ -Liganden koordiniert sind. Der Aufbau von **3** entspricht dem von $[\{ (NH_3)CuCo(CO)_4 \}_2]$ (**2b**) [7]. Während die

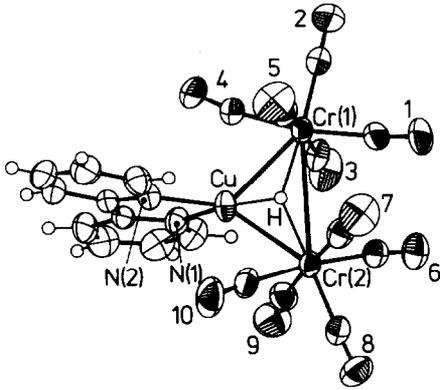
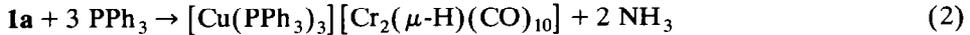


Fig. 2. Molekülstruktur von **1b** im Kristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); bei den Carbonylgruppen C(*n*)-O(*n*) ist *n* angegeben, H ist H(9).

beiden L'Cu-Fragmente in **2b** jedoch vor allem durch M'-M-Bindungen an den Carbonylmittelrest gebunden sind, treten in **3** Cu-H-Wechselwirkungen hinzu. Während der Cu-M-Abstand in **3** (288,4(2) pm) größer als in **2b** (257,3(1) pm) ist, rücken die durch die μ_3 -Hydrido-Liganden verbrückten Kupferatome in **3** deutlich näher zusammen als die Co(CO)₄-überbrückte Kupferantel in **2b**; (Cu-Cu-Abstände: 236,0(1) pm in **3**, 249,4(1) pm in **2b**).

Mit Triphenylphosphan PPh₃ tritt Fragmentierung des CuCr₂-Clusters **1a** gemäß Cu + Cr₂ ein (Gleichung 2).



4 ist im Kristall aus trigonal-planaren [Cu(PPh₃)₃]⁺-Ionen und aus [Cr₂(μ -H)(CO)₁₀]⁻-Ionen, die in gestaffelter Konformation vorliegen, aufgebaut (Tabellen 5 und 7, Fig. 5). Gestaffelte Konformation der Anionen liegt auch in [Zn(NH₃)₄][Cr₂(μ -H)(CO)₁₀]₂ (**5**) vor (Tabellen 6 und 7), das auf analoge Weise wie **1a** entsteht, wenn anstelle von CuCl eine äquivalente Menge ZnCl₂ eingesetzt

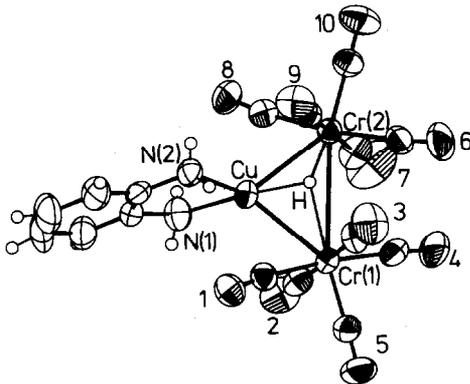


Fig. 3. Molekülstruktur von **1c** im Kristall (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); bei den Carbonylgruppen C(*n*)-O(*n*) ist *n* angegeben, H ist H(9).

Tabelle 4

$[\{(\text{py})\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (3): Lageparameter $\times 10^4$ und U_{eq} -Werte (U_{iso} bei H) in 10 pm^2 (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle); von den H-Atomen sind nur die Werte für das μ^3 -H-Atom [H(6)] angegeben

	x	y	z	U_{eq}
Cu	5619.9(2)	606.4(6)	187.6(2)	60.7(2)
Cr	5509.8(3)	520.5(7)	1394.2(3)	49.4(2)
O(1)	3818.2(13)	2151(3)	565.1(13)	77(1)
O(2)	5939.2(17)	2246(4)	2835.4(14)	102(1)
O(3)	5866.0(16)	4555(3)	1090.0(16)	91(1)
O(4)	7254.7(13)	-950(5)	2358.2(15)	115(1)
O(5)	5032.8(14)	-3304(3)	1701.3(15)	84(1)
N(1)	6671.0(13)	1677(4)	552.3(14)	54(1)
C(1)	4443.9(18)	1475(4)	842.8(17)	56(1)
C(2)	5773(2)	1600(5)	2279.7(19)	69(1)
C(3)	5751.8(19)	2983(5)	1188.6(19)	62(1)
C(4)	6606.9(19)	-381(5)	1989.4(19)	70(1)
C(5)	5216.2(18)	-1884(5)	1582.5(18)	57(1)
C(11)	7361(2)	602(5)	987(2)	62(1)
C(12)	8100(2)	1350(6)	1262(2)	69(1)
C(13)	8138(2)	3244(6)	1093(2)	68(1)
C(14)	7444(2)	4369(6)	646(2)	66(1)
C(15)	6727.0(19)	3512(5)	338.4(19)	60(1)
H(6)	5421(13)	-790(30)	678(13)	58(8)

wird. Zwischen den Heterometallatomen der aus tetraedrischen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ - und $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ -Ionen aufgebauten Verbindung **5** sind keine Metall-Metall-Wechselwirkungen anzunehmen.

Diskussion

Die hier beschriebenen CuCr_2 -Cluster sind die ersten heteronuclearen Verbindungen mit dem $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ -Ion. Das Fehlen solcher Verbindun-

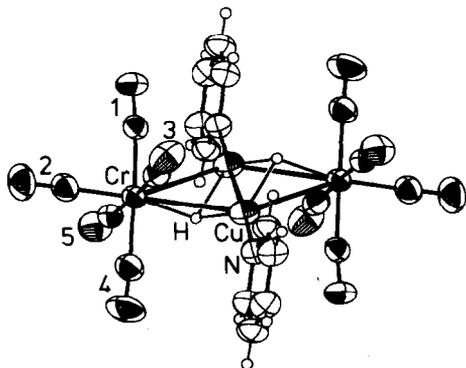


Fig. 4. Molekülstruktur von **3** im Kristall (40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); bei den Carbonylgruppen $\text{C}(n)\text{-O}(n)$ ist n angegeben, H ist H).

Tabelle 5

[Cu(PPh₃)₃][Cr₂(μ-H)(CO)₁₀] (4): Lageparameter × 10⁴ und U_{eq}-Werte in 10 pm² (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	U _{eq}
Cu	1433.0(4)	1380.9(1)	2934.5(3)	42.6(2)
P(1)	687.6(8)	833.2(3)	3678.9(6)	41.3(3)
P(2)	2938.8(8)	1695.4(3)	3587.8(6)	45.6(3)
P(3)	543.9(8)	1545.9(3)	1702.4(6)	46.4(3)
C(110)	-145(3)	429.3(11)	3137(2)	43(1)
C(111)	121(3)	9.9(13)	3167(2)	60(2)
C(112)	-538(4)	-284.2(14)	2743(3)	75(2)
C(113)	-1454(4)	-155.6(16)	2281(3)	74(2)
C(114)	-1722(3)	261.6(15)	2233(3)	69(2)
C(115)	-1070(3)	551.2(13)	2657(2)	58(2)
C(120)	1762(3)	533.7(11)	4235(2)	42(1)
C(121)	1752(3)	444.6(12)	5083(2)	53(2)
C(122)	2604(3)	215.9(13)	5460(3)	64(2)
C(123)	3472(3)	64.7(14)	5010(3)	77(2)
C(124)	3495(3)	151.3(13)	4167(3)	71(2)
C(125)	2652(3)	382.8(12)	3788(2)	57(2)
C(130)	-240(3)	1019.7(11)	4484(2)	42(1)
C(131)	-977(3)	746.9(12)	4878(2)	52(1)
C(132)	-1613(3)	8926(14)	5521(2)	62(2)
C(133)	-1522(4)	1301.4(15)	5770(3)	72(2)
C(134)	-814(4)	1571.2(14)	5390(3)	76(2)
C(135)	-169(3)	1430.3(12)	4745(2)	59(2)
C(210)	4154(3)	1352.4(12)	3541(2)	52(1)
C(211)	4294(4)	1124.1(13)	2810(3)	68(2)
C(212)	5210(5)	868.6(16)	2734(3)	90(2)
C(213)	5992(5)	826.1(17)	3362(4)	102(3)
C(214)	5871(4)	1049.5(16)	4084(4)	96(3)
C(215)	4959(4)	1307.1(13)	4172(3)	73(2)
C(220)	3462(3)	2195.1(11)	3220(2)	46(1)
C(221)	4482(3)	2350.1(13)	3473(3)	69(2)
C(222)	4868(4)	2733.9(14)	3219(3)	81(2)
C(223)	4216(5)	2969.9(16)	2699(3)	95(3)
C(224)	3179(5)	2827.1(16)	2451(3)	99(3)
C(225)	2795(4)	2441.6(14)	2710(3)	79(2)
C(230)	2743(3)	1798.8(13)	4698(2)	51(2)
C(231)	2461(3)	2193.8(14)	4962(3)	72(2)
C(232)	2232(4)	2263.3(17)	5798(3)	97(3)
C(233)	2277(5)	1938(2)	6350(3)	105(3)
C(234)	2556(4)	1541.2(18)	6096(3)	96(3)
C(235)	2783(4)	1467.8(14)	5265(2)	71(2)
C(310)	960(3)	2009.9(13)	1120(2)	52(2)
C(311)	327(4)	2367.6(14)	1060(3)	68(2)
C(312)	708(5)	2710.2(16)	627(3)	86(3)
C(313)	1697(5)	2699.4(18)	252(3)	97(3)
C(314)	2332(5)	2352.2(19)	308(3)	111(3)
C(315)	1975(4)	2004.7(16)	745(3)	88(2)
C(320)	-926(3)	1639.1(12)	1914(2)	48(1)
C(321)	-1149(4)	1880.8(14)	2612(3)	74(2)
C(322)	-2241(5)	1963.1(17)	2810(3)	96(2)
C(323)	-3112(5)	1806.4(18)	2345(3)	96(3)
C(324)	-2899(4)	1562.8(16)	1668(3)	84(2)
C(325)	-1809(3)	1479.0(13)	1450(2)	64(2)

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(330)	580(3)	1136.3(13)	918(2)	55(2)
C(331)	172(4)	1209.0(16)	101(3)	82(2)
C(332)	206(5)	883(2)	-474(3)	115(3)
C(333)	634(6)	505(2)	-249(4)	123(3)
C(334)	1044(5)	432.2(17)	540(4)	106(3)
C(335)	1021(4)	752.7(14)	1125(3)	72(2)
Cr(1)	5079.7(7)	1552.3(3)	-1160.9(5)	84.8(3)
Cr(2)	5739.1(7)	568.3(3)	-1390.1(5)	86.4(3)
O(1)	4461(3)	1385.4(16)	620(2)	140(2)
O(2)	7526(3)	1655.0(13)	-643(2)	112(2)
O(3)	5623(4)	1582.8(19)	-2993(3)	191(3)
O(4)	2639(4)	1446(2)	-1629(3)	187(3)
O(5)	4850(4)	2480.0(13)	-965(3)	162(3)
O(6)	7013(4)	651.6(13)	261(2)	143(2)
O(7)	7787(4)	873(2)	-2255(3)	184(3)
O(8)	4452(4)	537(2)	-3034(3)	210(3)
O(9)	6542(5)	-303.2(16)	-1608(3)	197(3)
O(10)	3641(4)	281.8(17)	-564(3)	186(3)
C(1)	4704(4)	1450.6(19)	-40(3)	100(3)
C(2)	6600(5)	1607.8(17)	-848(3)	86(2)
C(3)	5416(5)	1583(2)	-2298(4)	136(3)
C(4)	3592(5)	1478(3)	-1456(3)	134(3)
C(5)	4923(5)	2118.0(18)	-1061(4)	116(3)
C(6)	6525(5)	622.5(16)	-349(3)	90(2)
C(7)	6984(5)	769(3)	-1912(4)	135(4)
C(8)	4927(5)	551(2)	-2410(4)	138(3)
C(9)	6221(6)	45(2)	-1529(4)	134(3)
C(10)	4444(5)	390(2)	-877(4)	121(3)

gen, die bei anderen gängigen Metallaten zum Teil seit langem bekannt sind—vor allem Verbindungen mit $M' = \text{Hg}$ oder Sn sind für zahlreiche ML_n -Fragmente beschrieben—hängt mit der geringen Nucleophilie der Hydrido-dichromationen

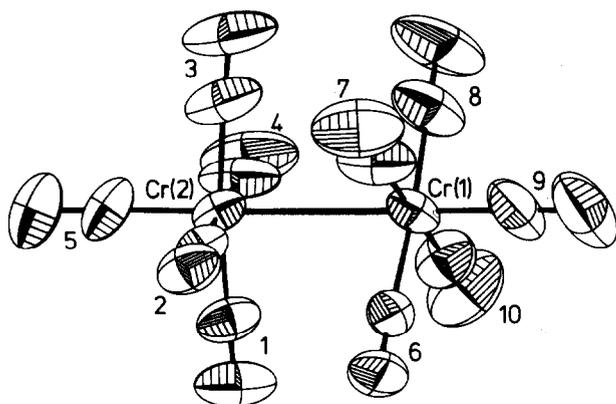


Fig. 5. Struktur des Anions von **4** im Kristall; bei den Carbonylgruppen $\text{C}(n)\text{-O}(n)$ ist n angegeben.

Tabelle 6

[Zn(NH₃)₄][Cr₂(μ-HXCO)₁₀]₂ (5): Lageparameter × 10⁴ und U_{eq}-Werte in 10 pm² (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

	x	y	z	U _{eq}
Cr(1)	4663(1)	2232.6(6)	2963.5(5)	40.3(3)
Cr(2)	4999(1)	2963.9(6)	1515.1(5)	40.3(3)
O(1)	1860(5)	2920(3)	3119(3)	78(2)
O(2)	3490(7)	693(3)	2437(3)	89(3)
O(3)	7413(5)	1538(4)	2621(3)	78(3)
O(4)	5841(6)	3796(3)	3426(3)	83(3)
O(5)	4813(7)	1707(3)	4356(2)	85(2)
O(6)	6147(6)	1342(3)	1210(3)	89(3)
O(7)	2263(6)	2492(4)	1006(3)	95(3)
O(8)	3984(6)	4493(3)	2149(3)	81(3)
O(9)	7765(5)	3384(3)	2026(3)	77(2)
O(10)	5627(5)	3671(3)	210(2)	66(2)
C(1)	2915(8)	2655(4)	3072(4)	53(3)
C(2)	3921(7)	1267(5)	2642(4)	56(3)
C(3)	6415(8)	1803(4)	2748(3)	53(3)
C(4)	5425(8)	3202(4)	3237(3)	53(2)
C(5)	4742(8)	1893(4)	3810(3)	56(3)
C(6)	5703(7)	1945(4)	1313(3)	56(3)
C(7)	3286(8)	2666(4)	1206(4)	59(3)
C(8)	4348(7)	3928(4)	1889(3)	53(3)
C(9)	6722(8)	3227(4)	1856(3)	49(3)
C(10)	5388(7)	3402(4)	711(3)	46(2)
Cr(3)	-391(1)	4448.3(6)	518.1(5)	37.3(3)
Cr(4)	538(1)	6284.5(6)	714.1(5)	39.7(3)
O(11)	745(5)	4219(3)	1884(2)	69(2)
O(12)	-3000(5)	5036(3)	1120(3)	79(2)
O(13)	-1826(6)	4554(4)	-776(3)	84(2)
O(14)	2415(5)	4210(4)	-47(3)	84(3)
O(15)	-1157(6)	2714(3)	527(3)	74(2)
O(16)	-485(6)	6060(3)	2098(2)	72(2)
O(17)	3155(5)	5485(3)	1086(3)	70(2)
O(18)	1924(6)	6385(4)	-581(3)	90(3)
O(19)	-2071(7)	6866(5)	114(4)	52(4)
O(20)	1265(7)	7950(3)	1103(3)	95(3)
C(11)	334(7)	4327(4)	1363(3)	47(2)
C(12)	-2017(7)	4814(4)	894(3)	50(3)
C(13)	-1236(7)	4540(4)	-292(3)	49(2)
C(14)	1349(8)	4269(5)	148(3)	57(3)
C(15)	-868(7)	3382(4)	512(3)	50(2)
C(16)	-144(7)	6136(4)	1565(3)	47(2)
C(17)	2162(7)	5796(4)	973(3)	46(2)
C(18)	1352(7)	6365(4)	-105(3)	49(2)
C(19)	-1100(9)	6653(5)	344(4)	79(4)
C(20)	1003(8)	7304(4)	946(4)	60(3)
Zn	9793.0(8)	67.3(4)	1300.0(3)	43.4(3)
N(1)	9934(7)	1272(3)	1308(3)	73(3)
N(2)	9992(6)	-374(3)	385(2)	67(2)
N(3)	11228(6)	-450(3)	1886(3)	63(2)
N(4)	7944(6)	-174(4)	1696(3)	71(3)

Tabelle 7

Ausgewählte Abstände in pm und Winkel in Grad in **1a**, **1b**, **1c**, **3**, **4** und **5**; $C_{ax}-Cr-C_{eq}$ ist der Mittelwert aus den acht Einzelwerten eines $Cr_2(\mu-H)(CO)_{10}$ -Fragments (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle, bei $C_{ax}-Cr-C_{eq}$ Mittelwert der Standardabweichungen der Einzelwerte)

	1a	1b	1c	3	4	5
Cr–Cr	345.7(4)	345.11(19)	343.8(2)		322.0(6)	323.0(2) 323.7(2)
Cu–Cr	272.4(4) 272.6(4)	267.10(15) 270.49(15)	268.3(2) 270.4(2)	283.86(14) 288.37(15)		
Cu–Cu				236.03(13)		
Cu–H		150(2)	163(6)	171(3) 179(3)		
Cr–H		183(2) 184(3)	150(5) 210(6)	175(3)		
(Cu–C) _{min}	245.8(11)	242.8(3)	245.2(5)	264.3(4)		
M'–L'	208.5(9) 208.2(9)	204.7(2) 208.2(2)	210.0(5) 210.8(5)	197.5(3)	228.6(4) 229.6(4) 229.5(5)	202.4(5) 202.6(6) 205.4(6) 204.5(6)
Cu–H–Cr		106.1(14) 108.5(13)	91(2) 120(4)	106.9(16) 113.1(12)		
Cr–H–Cr		140.6(14)	145(4)			
Cr–Cu–Cr	78.75(7)	79.87(3)	79.34(4)	131.29(3)		
L'–M'–L'	106.8(4)	79.87(9)	82.49(19)		113.22(4) 116.32(4) 130.42(4)	111.4(2) 111.6(2) 104.8(3) 108.7(2) 112.5(2) 107.8(2)
$C_{ax}-Cr-C_{eq}$	88.5(5)	88.41(12)	89.1(2)	89.24(17)	91.9(3)	92.1(3) 92.7(3)

zusammen. Ein Elektrophil des Typs SnR_3^+ oder Hg^{2+} scheint am $[Cr_2(\mu-H)(CO)_{10}]^-$ -Ion keinen geeigneten Ort für die Ausbildung einer eher kovalenten Bindung zu finden. Für heteronucleare Verbindungen des Kupfers konnten wir hingegen zeigen, daß hier ionische Bindungsanteile in stärkerem Ausmaß auftreten als bei anderen M'-Bausteinen [7]. In diesem Sinne verdanken die hier beschriebenen $CuCr_2$ -Cluster ihre Existenz einer polaren Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Cu-Atom und der negativ geladenen Region um das hydridische H-Atom des Carbonyldichromats.

Die Spaltung von **1a** mit PPh_3 nach Gleichung 2 belegt die geringere Festigkeit der Wechselwirkung zwischen dem $L'_m M'$ - und dem ML_n -Fragment im Vergleich mit der analogen Tetracarbonylcobaltverbindung **2a**: Bei der Umsetzung von **1a** mit der doppeltmolaren Menge PPh_3 in CH_2Cl_2 läßt sich in der Reaktionslösung

IR-spektroskopisch neben Edukt $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ nachweisen. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents PPh_3 sind die Banden von **1a** nicht mehr zu beobachten und aus der Reaktionslösung kristallisiert beim Abkühlen **4** aus. **2a** ergibt bei dieser Reaktionsfolge den Heterometallkomplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$ mit Cu–Co-Bindung, mit überschüssigem PPh_3 reagiert **2a** nur teilweise unter Bruch der Metall–Metall-Bindung zu $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3][\text{Co}(\text{CO})_4]$ [1].

Die Umsetzung von $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ mit ammoniakalischer Zinksalzlösung unterstreicht die Sonderstellung von Kupfer als M'-Element. Während mit einem nucleophileren Ion wie $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ eine Verbindung mit Zn–M-Bindungen entsteht [8], wird aus der Reaktionslösung mit dem Hydrido-dichromat die ionische Verbindung **5** isoliert. Die $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ -Ionen sind also unter diesen Bedingungen nicht in der Lage, die Amminliganden von Zink zu verdrängen.

Die zur Bildung von **3** führende Fragmentierungsreaktion an **1a** ist wahrscheinlich eine Reaktion des CuCr_2 -Clusters, zumindest ist sie von der Anwesenheit von Kupfer abhängig—am freien $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ -Ion wird eine entsprechende Umsetzung nicht beobachtet: Bei dem Versuch, anstelle des heteronuclearen Clusters **1a** unter sonst gleichen Bedingungen $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ als Natriumsalz mit py umzusetzen, findet weder die Spaltung der Cr_2 -Einheit noch eine andere Reaktion statt. Bei der Abspaltung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ aus **1a** durch py entsteht das 18 e-Fragment $[\text{HCr}(\text{CO})_5]^-$. **3** ist der erste heteronucleare Cluster, der dieses Ion als Baustein enthält. Ein Vergleich mit der analog aufgebauten Tetracarbonylcobalt-Verbindung **2b** zeigt eine auch in den Strukturen von **1** auffällige Cu–H-Wechselwirkung, die in **3** zu einem sehr kurzen Cu–Cu-Kontakt von 236.0(1) pm führt.

Dieser Abstand ist nur 1 pm länger als der kürzeste bisher gefundene Cu–Cu-Abstand [9]. In kürzlich publizierten *ab initio*-Rechnungen [10] wird für Cu_2H_2 ein besonders kurzer Cu–Cu-Abstand errechnet. **3** kann nun als Lewis-Säure–Base-Addukt von Cu_2H_2 an zwei $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste und zwei py angesehen werden.

Mit den Kristallstrukturen von **4** und **5** liegen die ersten Beispiele für $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ -Ionen vor, bei denen die gestaffelte Konformation der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente nicht verzerrt ist (Fig. 5). Der Cr–Cr-Abstand ist von der Konformation des $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ -Ions abhängig; im Einklang mit der gestaffelten Anordnung sind die in **4** und **5** gefundenen Abstände die kleinsten bisher beobachtete Werte

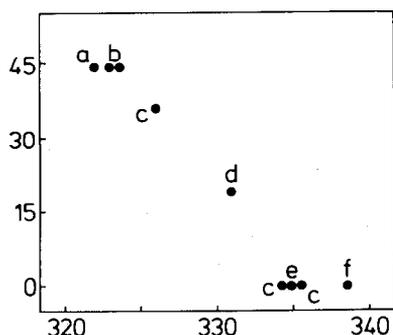


Fig. 6. Konformation von $[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$ (ekliptisch: 0° , gestaffelt: 45°) als Funktion des Cr–Cr-Abstandes in pm. a = **4**; b = **5**; c = $[\text{K}[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]]$; d = $[\text{K}(\text{crypt-2,2,2})[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]]$; e = $\text{PPN}[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$; f = $\text{NEt}_4[\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]^-$; c–f siehe Lit. 12.

Tabelle 8

Lage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals (δ) des μ -H-Atoms in **1** und **3** (CD_2Cl_2) sowie in **4** und **5** ($\text{THF-}d_8$)

1a	1b	1c	3	4	5
-24.37	-22.83	-20.16	-8.56	-19.45	-19.47

(Fig. 6). Die Protonierung des ebenfalls in gestaffelter Konformation aufgefundenen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ -Ions [11] ($\text{Cr-Cr} = 297 \text{ pm}$) führt demnach zu einer kleineren Aufweitung des Cr-Cr -Abstandes als bisher angenommen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des hydridischen Wasserstoffatoms erscheint in allen hier vorgestellten Verbindungen bei tiefem Feld. Tabelle 8 zeigt, daß die Lage des Signals zuerst durch die Anzahl der an H gebundenen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Reste bestimmt wird, während der Einfluß des Cu-Fragments im Einklang mit der Vorstellung einer eher heteropolaren Wechselwirkung zweitrangig ist.

Experimentelles

Diambinkupfer- μ_3 -hydrido-decacarbonyl-dichrom (2 Cu-Cr), $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1a**)

3.6 g (90 mmol) NaOH und 4.4 g (20 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 100 ml THF bei 60°C 4.5 h gerührt. Nach dem Filtrieren wird mit 10 ml Wasser versetzt. Die Lösung wird bei vermindertem Druck bis fast zur Trockene eingengt, mit 30 ml Wasser verdünnt, erneut eingengt, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und bei -5°C in eine Lösung von 1.0 g (10 mmol) CuCl in 20 ml konz. NH_3 eingerührt. Es bildet sich ein oranger Niederschlag, der bei -5°C abfiltriert und in 500 ml CH_2Cl_2 gelöst wird. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 bilden sich bei -78°C rote Kristalle. Ausbeute 40% (bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). IR(KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2078(\text{m}), 2049(\text{m}), 1987(\text{s}), 1917(\text{vs}), 1887(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TMS, CD_2Cl_2): $\delta = 2.42$ (s, 6H, NH_3), -24.37 (s, 1H, μ -H).

2,2'-Bipyridylkupfer- μ_3 -hydrido-decacarbonyl-dichrom (2 Cu-Cr), $[(\text{bpy})\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1b**); *(1,2-Diaminobenzol)kupfer- μ_3 -hydrido-decacarbonyl-dichrom* (2 Cu-Cr), $[(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ (**1c**); *Bis(pyridinkupfer- μ_3 -hydrido-pentacarbonylchrom)* (4 Cu-Cr), $[\{(\text{py})\text{Cu}(\mu_3\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2]$ (**3**); *Tris(triphenylphosphan)kupfer(+1)-decacarbonyl(μ -hydrido)dichromat(-1)*, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3][\text{Cr}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}]$ (**4**)

483 mg (1 mmol) **1a** und 100 ml CH_2Cl_2 werden bei -15°C mit 20 ml einer Lösung des jeweiligen Liganden im stöchiometrischen Verhältnis versetzt. Nach halbstündigem Rühren unter vermindertem Druck hat sich alles **1a** gelöst. Es wird zur Trockne eingengt, der Rückstand wird bei -5°C in CH_2Cl_2 gelöst und bei -40°C kristallisiert. **1b**: Rote Kristalle, Ausbeute = 45%; **1c**: wenige rote Kristalle neben rotem Pulver; **3**: Orange Kristalle, Ausbeute = 40%; **4**: Orange Kristalle, Ausbeute = 40%. IR (KBr): **1b**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2070(\text{m}), 2040(\text{m}), 1993(\text{s}), 1925(\text{vs}), 1901(\text{vs}) \text{ cm}^{-1}$; **1c**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2072(\text{m}), 2039(\text{m}), 2001(\text{s}), 1917(\text{vs}), 1905(\text{sh}) \text{ cm}^{-1}$; **3**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2037(\text{s}), 1969(\text{s}), 1924(\text{s}), 1901(\text{vs}), 1889(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; **4**: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2028(\text{m}), 1971(\text{s}), 1929(\text{vs}), 1899(\text{m}), 1886(\text{s}), 1861(\text{vs})$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, TMS, CD_2Cl_2): **1b**: $\delta = 8.76\text{--}7.66$ (m, 10 H, bpy), -22.83 (s, μ -H); **1c**: $\delta = 7.04\text{--}6.92$ (m, 4 H, Ph),

Tabelle 9

Kristallographische Daten für 1a, 1b, 1c, 3, 4 und 5

	1a	1b	1c	3	4	5
Formel	$C_{10}H_7Cr_2CuN_2O_{10}$	$C_{20}H_9Cr_2CuN_2O_{10}$	$C_{16}H_9Cr_2CuN_2O_{10}$	$C_{20}H_{12}Cr_2Cu_2N_2O_{10}$	$C_{64}H_{46}Cr_2CuP_3O_{10}$	$C_{20}H_{14}Cr_4N_4O_{20}Zn$
Formelmass	482,711	604,837	556,793	671,406	1235,521	903,71
Raumgruppe	$P3_2$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P2_1/n$	$P2_1-2_1$
a (pm)	898,6(8)	874,2(4)	881,6(5)	2146,0(6)	1194,0(2)	991,5(5)
b (pm)	= a	1133,0(6)	1128,8(6)	680,9(3)	3150(6)	1675,8(8)
c (pm)	1904(3)	1171,3(6)	1170,4(5)	2258,5(7)	1606,0(2)	2050,5(9)
α (°)	90	100,36(3)	114,67(3)	90	90	90
β (°)	90	93,62(3)	97,96(2)	130,16(2)	90,68(2)	90
γ (°)	120	90,09(3)	91,11(3)	90	90	90
V/Z (10^6 pm ³)	443,9(9)	569,4(5)	522,2(5)	630,5(4)	1510(3)	851,8(7)
Z	3	2	2	4	4	4
$\rho_{ber.}$	1,810(4)	1,764(2)	1,771(2)	1,768(1)	1,358(3)	1,762(2)
Kristall (10^{-6} mm ³)	$33 \times 33 \times 25$	$40 \times 38 \times 25$	$38 \times 32 \times 25$	$38 \times 35 \times 25$	$87 \times 87 \times 62$	$25 \times 25 \times 18$
$\theta_{min} - \theta_{max}$	$2^\circ - 54^\circ$	$3^\circ - 52^\circ$	$3^\circ - 50^\circ$	$3^\circ - 50^\circ$	$3^\circ - 50^\circ$	$3^\circ - 54^\circ$
N_{hk} mit $I > 0$	3106	4262	3385	2154	9500	3902
μ (cm ⁻¹)	23,36	18,34	19,95	24,59	7,81	19,20
T_{min}	0,3998	0,4606	0,4674	0,3635	0,4918	
T_{max}	0,5317	0,5748	0,6345	0,4597	0,5630	
g		0,00145(7)				0,00066(2)
$N_{parameter}$	226	353	316	187	731	444
R	0,051	0,032	0,043	0,032	0,071	0,051
R_w	0,041	0,023	0,029	0,021	0,038	0,034
$\Delta F: (e/10^6 \text{ pm}^3)_{max}$	3,27	0,29	0,43	0,30	0,70	0,47
$\Delta F: (e/10^6 \text{ pm}^3)_{min}$	-1,28	-0,36	-0,38	-0,32	-0,62	-0,47
(shift/error) _{max}	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001

5.32 (s, 4 H, N-H), -20.16 (s, 1H, μ -H); **3**: δ = 8.73–8.70 (m, 4H, py), 8.02–7.96 (m, 2H, py), 7.63–7.58 (m, 4H, py), -8.56 (s, 2H, μ -H); **4** (THF- d_8): δ = 7.51–6.97 (m, Ph), -19.45 (s, μ -H).

*Tetramminzink-bis{decarbonyl- μ -hydrido-dichromat(-1)}, [Zn(NH₃)₄][Cr₂(μ -H)(CO)₁₀]₂ (**5**)*

3.6 g (90 mmol) NaOH und 4.4 g (20 mmol) Cr(CO)₆ wurden in 100 ml THF bei -60 °C 4.5 h gerührt. Nach dem Filtrieren wurde mit 10 ml H₂O versetzt. Die Lösung wurde bei vermindertem Druck bis fast zur Trockne eingeeengt, mit 30 ml H₂O verdünnt und wieder eingeeengt, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und bei RT mit einer Lösung von 0.68 g (5 mmol) ZnCl₂ in 2.5 ml konz. NH₃ und 20 ml Wasser versetzt. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltriert. Aus dem klaren, gelben Filtrat bildeten sich gelb-orange Kristalle. Ausbeute: Wenige Kristalle. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2029(m), 1917(vs), 1885(sh), 1860(sh). ¹H-NMR (250 MHz, TMS, THF- d_8): δ = 3.40 (s, 12H, NH₃), -19.47 (s, 2H, μ -H).

Röntgenstrukturanalysen

Für die kristallographische Untersuchung wurde ein Siemens-Stoe AED benutzt (Mo- K_{α} , 295 K), zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde SHELXS-86 und SHELX-76 eingesetzt, Abstände und Winkel wurden mit PLATON berechnet, Strukturbilder wurden mit ORTEP gezeichnet. Die gemessenen Intensitäten wurden außer bei **5** empirisch nach der Absorption korrigiert (ψ -scans); alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die angegebenen R -Werte sind definiert durch $R = \Sigma \Delta / \Sigma |F_o|$ und $R_w = \{\Sigma (w\Delta^2) / \Sigma (wF_o^2)\}^{-1/2}$, $\Delta = \|F_o| - |F_c\|$, Temperaturfaktoren (T.F.) sind definiert durch $\exp\{-2\pi^2(\Sigma_{i,j} U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)\}$. Einzelheiten der Strukturuntersuchungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt; weitere Bemerkungen zu den kristallographischen Untersuchungen: **1a**: Das μ -H-Atom wurde nicht lokalisiert. NH₃-H in berechneter Lage mit gemeinsamen isotropem T.F. Die Reflexprofile hatten nicht die für Einkristalle übliche Form, sondern wie sie für Drillingsindividuen mit nur wenig gegeneinander verkippten Gittern zu erwarten ist; Züchtungsversuche mit Splintern von Viellingen als Keime ergaben das gleiche Ergebnis.

1b, 1c, 3: Die H-Atome wurden lokalisiert und individuell isotrop verfeinert.

4: Das μ -H-Atom wurde nicht lokalisiert. Die Phenyl-H-Atome wurden in berechneter Lage mit gemeinsamen isotropem T.F. der H-Atome jeweils einer Phenylgruppe verfeinert.

5: Die μ -H-Atome wurden nicht lokalisiert. NH₃-H-Atome wurden in berechneter Lage mit gemeinsamen isotropem T.F. verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55678, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Matthias Utz für seine Mitarbeit bei der Herstellung von **5**.

Literatur

- 1 R. Fuchs und P. Klüfers, *Z. Naturforsch.*, 46b (1991) 507.
- 2 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1982, Vol. 5, p. 11, Vol. 3, p. 1187.
- 3 M.Y. Darensbourg und J.C. Deaton, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1644.
- 4 *Lit.* 2, Vol. 3, p. 812.
- 5 Ch.J. Eyermann und A. Chung-Phillips, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2025.
- 6 M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2497.
- 7 M. Achternbosch, H. Braun, R. Fuchs, P. Klüfers, A. Selle und U. Wilhelm, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 825; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 783.
- 8 B. Lee, J.M. Burlitch und L.J. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6362.
- 9 J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 419; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 409.
- 10 Ch. Kölmel und R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5536.
- 11 L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7312.
- 12 J. Roziere, P. Teulon und M.D. Grillone, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 557; *zit. Lit.*