

Isocyanidkomplexe, IV¹⁾**Darstellung und Reaktionen Hg(CN)₂-verbrückter Metallcarbonyle***Mathias Höfler*, Walter Jung, Michael Scobel und Josef Rademacher*Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 18. April 1986

Aus $K[Cr(CO)_5CN]$ (**1**) und MCl_2 ($M = Hg, Cd, Zn$) werden die Metall-verbrückten Komplexe $\{Cr(CO)_5CN\}_2M$ (**2**, **9**, **10**) dargestellt. Analog erhält man mit $MeHgCl$ bzw. $PhHgCl$ die Verbindungen $(CO)_5CrCNHgR$ ($R = Me$ **6**, Ph **7**), die ebenso wie **2** eine CN/NC-Koordinationsisomerie aufweisen. THF-Lösungen von **2** ($M = Hg$) bilden beim Erhitzen *mer*- $[(THF)_3Cr\{(CO)_5CrCN\}_3]$ (**3**). Das entsprechende *fac*-Isomere **4** ist aus $CrCl_3(THF)_3$ und **1** erhältlich. Mit $[NEt_4]CN$ bildet **2** $[NEt_4]_2[Hg\{(CO)_5CrCN\}_4]$ (**5**). $(CPh_3)_2$ und **2** setzen sich zum Isocyanidkomplex $(CO)_5CrCNCPh_3$ (**8**) um. IR- und NMR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Isocyanide Complexes, IV¹⁾**Synthesis and Reactions of Hg(CN)₂-Bridged Metal Carbonyls**

From $K[Cr(CO)_5CN]$ (**1**) and MCl_2 ($M = Hg, Cd, Zn$) the metal-bridged complexes $\{(CO)_5CrCN\}_2M$ (**2**, **9**, **10**) are synthesized. In an analogous reaction with $MeHgCl$ or $PhHgCl$, resp., the compounds $(CO)_5CrCNHgR$ ($R = Me$ **6**, Ph **7**) are obtained. Like **2** these complexes show a distinct CN/NC-coordination isomerism. In a THF solution of **2** ($M = Hg$), *mer*- $[(THF)_3Cr\{(CO)_5CrCN\}_3]$ (**3**) is formed on heating. The corresponding *fac*-isomer **4** is obtained from $CrCl_3(THF)_3$ and **1**. $[NEt_4]CN$ reacts with **2** to yield $[NEt_4]_2[Hg\{Cr(CO)_5CN\}_4]$ (**5**). From $(CPh_3)_2$ and **2** the isocyanide complex $(CO)_5CrCNCPh_3$ (**8**) is formed. IR und NMR spectra of the complexes are discussed.

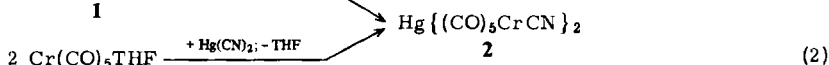
Zweikernige Übergangsmetallkomplexe, in denen ein CN-Ligand als Brücke fungiert, sind wohlbekannt^{1,2)}. Verbindungen mit $Hg(CN)_2$ -Brücke wurden bisher nicht beschrieben.

Zum einen reagieren Übergangsmetallkomplexe, deren Zentralmetall eine ausreichende Nucleophilie aufweist, mit $Hg(CN)_2$ genau wie mit $HgCl_2$ im Sinne einer Säure-Base-Reaktion unter Bildung einer Hg-Übergangsmetallbindung³⁾ zu Verbindungen, die üblicherweise als Addukte bezeichnet werden. Zum anderen werden Cyanokomplexe wie $[K-Crown][CoCp(CO)CN]$ durch $HgCl_2$ zu einer Reihe verschiedener Verbindungen oxidiert⁴⁾.

Wir hofften nun, ausgehend vom wenig oxidationsempfindlichen $[Cr(CO)_5CN]^-$ ⁵⁾, durch Umsetzung mit $HgCl_2$ zu $Hg(CN)_2$ -verbrückten Komplexen zu

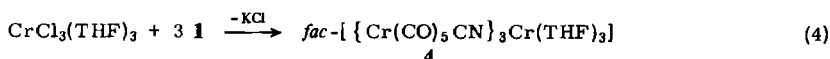
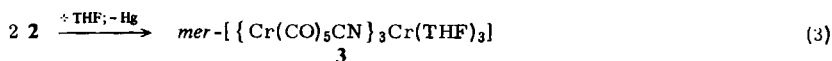
gelangen. Insbesondere interessierte uns, ob von diesem Produkt ausgehend durch Hg-Abspaltung das bereits bekannte $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Radikal⁶⁾ einfacher zugänglich ist.

Es zeigte sich, daß bei der Umsetzung von $\text{K}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ (**1**) mit HgCl_2 in THF KCl abgeschieden wird. Die Lösung enthält in guten Ausbeuten Komplex **2**, der in Form gelber luftstabiler Kristalle isoliert werden kann. **2** löst sich gut in polaren organischen Solventien. Es läßt sich in etwas geringerer Ausbeute — 73% verglichen mit 76% nach (1) — auch aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$ gemäß (2) darstellen. Die Synthese nach (2) ist der nach (1) vorzuziehen, da sie einstufig ist und eine höhere Ausbeute bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liefert. Eine osmometrische Molmassenbestimmung in Benzol ergab einen Wert von 620 (ber. 636.6), Leitfähigkeitsmessungen zeigten, daß auch in polaren Lösungsmitteln keine Dissoziation stattfindet.



Cr-CN-Hg-NC-Cr Isomeres A

Cr-NC-Hg-CN-Cr Isomeres B



Verbindungen des Typs HgL_2 enthalten üblicherweise sp-hybridisiertes Quecksilber mit linearer L—Hg—L-Baueinheit. Für **2** ist dementsprechend eine D_{4d} - bzw. D_{4h} -Symmetrie mit vier IR-aktiven CN- und CO-Valenzschwingungsbanden ($1\nu_{\text{CN}}$, $3\nu_{\text{CO}}$) zu erwarten. Die gleiche Bandenzahl erwartet man auch nach der Methode der lokalen Symmetrie (C_{4v} für $\text{Cr}(\text{CO})_5$: $2A_1 + E$; $D_{\infty h}$ für $\text{Hg}(\text{CN})_2$: Σ_u^+). Für ein $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Addukt mit Cr—Hg-Bindung sind zwei CN-Valenzschwingungen zu erwarten. Große bzw. stark unsymmetrische Liganden L bewirken bei Verbindungen des Typs $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ sehr häufig, daß die eigentlich IR-inaktive B_1 -Bande im Spektrum auftritt⁷⁾. Ihre Intensität hängt dabei vom Ausmaß der Symmetrierniedrigung ab. Im vorliegenden Fall beobachten wir in THF-Lösung fünf Banden (Zuordnung: Tab. 1, Isomeres A). Das Spektrum zeigt den für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ typischen Habitus. Die B_1 -Bande ist nur als Schulter zu erkennen, was für eine nur geringe Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie spricht. Die mit 2111 cm^{-1} kürzestwellige Absorption in diesem Bereich wird der CN-Valenzschwingung zugeordnet. Das Auftreten nur einer derartigen Schwingung ist in Einklang mit der erwarteten sp-Hybridisierung des Quecksilbers.

Während ν_{CN} in $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (THF-Lösung) bei 2190 cm^{-1} gefunden wird, und die Ausbildung von CN-Brücken⁸⁾, ebenso wie die Koordination eines Nitrils⁹⁾, von einer kurzwelligen Verschiebung begleitet wird, liegt die CN-Valenzschwingung von **2** bei 2111 cm^{-1} . Dies läßt sich nur mit dem Vorliegen einer

Cr—CN—Hg—NC—Cr-Baueinheit erklären (Isomeres **A**). In CH₂Cl₂ jedoch treten kürzerwellig, doch mit gleichem Habitus, fünf neue Banden auf (Tab. 1, Isomeres **B**). Gleichzeitig verlieren die „ursprünglichen“ Banden (Tab. 1, THF, Isomeres **A**) stark an Intensität bzw. werden vollständig überlagert. Wir führen dieses Verhalten auf ein lösungsmittelabhängiges CN/NC-Gleichgewicht zurück. Die jetzt bei 2213 cm⁻¹ liegende CN-Valenzschwingung wird dem Isomeren **B** (CO)₅Cr—NC—Hg— („Nitrilform“) zugeordnet. Die Lage des Gleichgewichts in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zeigt Tab. 1.

Tab. 1. IR-Spektren der Verbindung **2** mit Isomeren **A** und **B** sowie abgeschätzten Isomerenverhältnissen **A**:**B**

Lösungsmittel	CN		CO										A:B
			A_1^*		B_1^*		E^*		A_1^{2*}				
	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A			
KBr	2220m	2115w	2092m	2064w	1990vw		1960vs		1915vs	1846s	1:3		
Nujol	2220m	2115w	2092m	2063w	1990vw		1950vs		1920vs	1845s	1:3		
Benzol	2214w	2110vw	2089m	2060vw	1990vw		1950vs		1922s		1:9		
Dichlorethan	2211w	2110vw	2090m	2060vw	1990vw		1951vs		1921sh		1:7		
Bromethan	2212w	2110vw	2090m	2060vw	1990vw		1950vs		1921s		1:7		
CH ₂ Cl ₂	2213w	2110vw	2090m	2059vw	1990vw		1951vs		1921sh		1:8		
Ether	2210w	2110vw	2087m	2060vw	1990vw		1950vs		1923s		1:9		
NEt ₃	2210w	2110vw	2082m	2060vw	1990vw		1950vs		1922s		1:7		
Dioxan	2214w	2110w	2090m	2060m	1990vw	1983vw	1953vs	1928vs	1923sh	1901s	1:1		
THF		2111w		2062m		1983vw		1930vs		1899s	a)		
Aceton		2110w		2061m		1984vw		1931vs		1898s	a)		
CH ₃ CN		2110w		2061m		1983vw		1930vs		1900s	a)		
DMF		2111w		2062m		1983vw		1930vs		1898s	a)		
DMSO		2109w		2059m		1982vw		1928vs		1896s	a)		
EtOH		2109w		2060m		1983vw		1929vs		1898s	a)		
MeOH		2109w		2060m		1983vw		1929vs		1898s	a)		
Diglyme		2110w		2060m		1983vw		1929vs		1898s	a)		

a) Isomeres **B** unterhalb der Nachweisgrenze (<5%). — * Schwingungsrassen nach der Methode der lokalen Symmetrie.

Beim Abkühlen bzw. Konzentrieren der THF-Lösung beginnen die dem Isomeren **B** zuzuordnenden Banden sichtbar zu werden, ihre Intensität nimmt mit sinkender Temperatur bzw. steigender Konzentration zu.

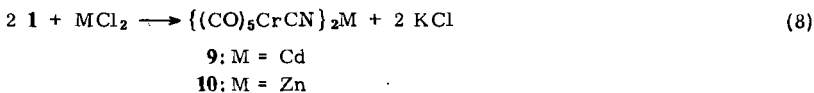
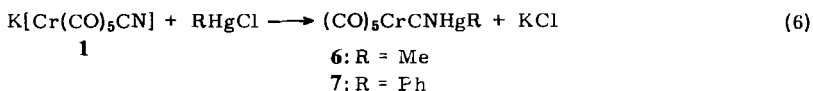
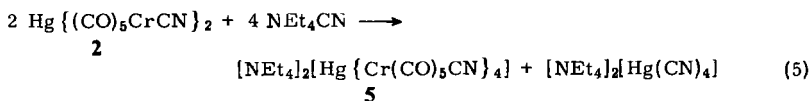
In Übereinstimmung damit ist das in konzentrierter THF-Lösung aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum. Es zeigt zwei Gruppen von je zwei Signalen für die Cr(CO)₅-Einheiten der beiden Isomeren **A** und **B** sowie zwei Signale für die CN-Brücken. Entsprechend dem Intensitätsverhältnis dieser Signale und ihrer relativen Lage zueinander wird das bei 158.0 ppm dem Isomeren **B**, das bei 161.6 ppm dem Isomeren **A** zugeordnet (vgl. Tab. 3). Die Gleichgewichte sind reversibel und stellen sich sehr schnell ein.

Erhitzt man **2** in THF, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine intensive Rotfärbung unter gleichzeitiger Abscheidung von elementarem Quecksilber. Die Aufarbeitung liefert dunkelrote, fast schwarze Kristalle. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß es sich dabei um das erstmals von *Edelmann* und *Behrens*¹⁰⁾

beschriebene *mer*-[(THF)₃Cr{Cr(CO)₅CN}₃] (**3**) handelt (Gl. 3). Wir nehmen an, daß sich beim Erhitzen von **2** in THF zunächst unter Hg-Austritt Cr(CO)₅CN-Radikale⁶⁾ bilden, die jedoch unter den herrschenden Reaktionsbedingungen nicht beständig sind und in einer komplexen Reaktion **3** bilden. Eine lösungsmittelabhängige Isomerie konnte bei **3** nicht beobachtet werden. Die magnetische Messung ergab mit 3.72 μB (nach Faraday) einen nur geringfügig kleineren Wert als er für Cr³⁺ (ber. 3.87 μB)¹¹⁾ erwartet wird.

Von Interesse schien uns weiterhin, ob **3** auch direkt aus CrCl₃(THF)₃ und **1** zugänglich ist. Diese Umsetzung (**4**) liefert eine Substanz, die sich nur hinsichtlich ihres Zersetzungspunktes und ihres Verhaltens gegenüber Luft (Zerfließen) von **3** unterscheidet. Die Masse wurde mittels +FAB bestätigt. IR-Spektren und CHN-Analyse stimmen mit denen von **3** überein. Für eine Röntgenstrukturanalyse konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden. Wir nehmen an, daß es sich bei **4** um das *fac*-Isomere von **3** handelt.

In weiteren Untersuchungen versuchten wir zu klären, ob **2** ebenso wie Hg(CN)₂ in der Lage ist, stabile Komplexe mit CN⁻ bzw. **1** zu bilden. Vor allem interessierte uns hierbei das CN/NC-Isomerieverhalten der eventuell gebildeten Hg-Komplexe. Wir setzten dazu **2** mit **1** um, jedoch ohne Erfolg. Auch ausgehend von [NEt₄]₂[Hg(CN)₄] und Cr(CO)₅THF war der erwünschte Komplex nicht zu erhalten. Die Umsetzung von **2** mit NEt₄CN im molaren Verhältnis von 1:2 führte überraschenderweise zu einer Verbindung **5**, die im ¹³C-NMR-Spektrum nur zwei Signale im CO-Bereich (Intensität 1:4) sowie eines im CN-Bereich (Int.-Verh. CO:CN = 5:1) zeigt (Tab. 3). Im IR-Spektrum findet sich nur eine CN-Valenzschwingung (Tab. 2) bei 2098 cm⁻¹ in Einklang mit der zu erwartenden tetraedrischen Anordnung der vier Cr(CO)₅CN-Liganden. Bei der Reaktion in CH₂Cl₂ bildet sich zudem [NEt₄]₂[Hg(CN)₄]. Die Bruttoreaktion ergibt sich damit wie in (**5**) formuliert.



Das farblose kristallisierte **5** ist bis 92°C stabil und löst sich gut in polaren organischen Solventien. Aus **5** läßt sich der Cr(CO)₅CN-Ligand leicht durch CN⁻ verdrängen. Es bildet sich dabei [Hg(CN)₄]²⁻ und [Cr(CO)₅CN]⁻. Die erste Syn-

these eines Überkomplexes mit $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$ -Liganden und zentralem $\text{Hg}(\text{II})$ gelang Siebert⁽¹²⁾.

Das überraschende Auftreten eines lösungsmittelabhängigen CN/NC-Isomeren-gleichgewichts in **2** veranlaßte uns, auch Verbindungen des Typs $(\text{CO})_5\text{CrCNHgR}$ zu untersuchen. Hier war es von Interesse nachzuprüfen, ob organische Reste die Lage des Gleichgewichts zugunsten eines Isomeren verschieben.

Entsprechend (**6**) sind **6** und **7** leicht zugänglich. Bei beiden Komplexen handelt es sich um farblose kristalline Substanzen, die thermisch instabiler sind als **2** (Zers.-P. **6** 62°C; **7** 78°C). Das Isomergleichgewicht liegt jetzt mehr auf der Seite von $(\text{CO})_5\text{CrCNHgR}$ (Isomeres **A**), und erst in unpolaren organischen Lösungsmitteln treten Banden auf, welche dem Isomeren $(\text{CO})_5\text{CrNCHgR}$ (**B**) zuzuordnen sind. Auch hier ist beim Konzentrieren der Lösung eine Verschiebung der Gleichgewichte von **A** nach **B** zu beobachten (vgl. Tab. 2 und 3). Die Verbindungen **6** und **7** sind in Hexan nur sehr wenig löslich, ansonsten ist das Lösungsverhalten mit **2** vergleichbar. Während jedoch im Massenspektrum von **2** (70 eV) nur Bruchstücke gefunden wurden, treten bei **6** und **7** die Molekül-Ionen mit 20 bzw. 30% rel. Intensität ($R = 100\%$) auf.

Wie bereits angeführt, deutet die Abscheidung von metallischem Quecksilber bei der Entstehung von **3** aus **2** auf die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Radikalen im Primärschritt hin. Um diese abzufangen, setzten wir vor dem Erhitzen $[\text{CPh}_3]_2$ zu und stellten fest, daß die Bildung von **3** tatsächlich völlig unterdrückt wird. An seiner Stelle erhielten wir gemäß (**7**) **8**.

Diese Reaktion verläuft bereits bei Raumtemperatur spontan und unterstreicht die Neigung von **2** zu Radikalreaktionen. **5** hingegen reagiert nicht mit $[\text{CPh}_3]_2$, wohl aber ist es einem elektrophilen Angriff durch $[\text{CPh}_3]^+$ zugänglich, wobei wiederum **8** entsteht. Daneben erwarteten wir das Auftreten von **2**, da sich dieses,

Tab. 2. IR-Daten der Verbindungen **1** und **3–10** (in cm^{-1})
(Lsm. = Lösungsmittel: a = THF, b = CH_2Cl_2)

Verbindung	Lsm.	CN	$\text{CO}^{a)}$			
			A_1^1	B_1	E	A_1^2
1	a	2105 w	2046 m		1923 vs	1892 s
3	a	2120 w	2070 m	1999 vw	1947 vs	
4	a	2120 w	2070 m	1989 vw	1946 vs	
5	b	2098 w	2048 m	1965 m	1923 vs	1893 s
6 Isomer A	b	2128 w	2065 m	1994 vw	1955 vs	1930 sh
Isomer B	b	2200 vw	2085 w			
7 Isomer A	b	2128 w	2066 m	1994 vw	1955 vs	1930 sh
Isomer B	b	2200 vw	2085 w			
8	a	2150 m	2065 s		1952 vs	
9	a	2128 w	2068 m		1946 vs	1929 sh
10	a	2130 w	2072 m		1950 vs	1930 sh

^{a)} Schwingungsrassen nach der Methode der lokalen Symmetrie.

wie Versuche zeigten, nicht mit $[\text{CPh}_3]^+$ umgesetzt. Erstaunlicherweise läßt sich dieses jedoch nicht nachweisen. Schließlich gelang es, aus **1** gemäß (8) mit CdCl_2 und ZnCl_2 die zu **2** analogen Komplexe **9** und **10** darzustellen.

Obwohl von **2** über **9** nach **10** der Salzcharakter zunehmen sollte, zeigt keine der Verbindungen Leitfähigkeit in THF. **10** ist thermisch erheblich instabiler als **2** oder **9**. Im Gegensatz zu **2** ist bei keiner der Substanzen **9** und **10** eine CN/NC-Isomerie nachweisbar. Aus den IR-Spektren ist zu schließen, daß die Bindung der CN-Brücke an die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit über das Kohlenstoffatom erfolgt. Daß der Austausch von Hg in **2** gegen die härteren Zentren Cd (**9**) bzw. Zn (**10**) eine vollständige Verschiebung des $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ -Isomerengleichgewichts nach A zur Folge hat, entspricht dem HSAB-Prinzip von Pearson¹³⁾.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **1**, **2** und **5–10** (in ppm) (Intensitätsverhältnis *trans*-CO : *cis*-CO : CN = 1 : 4 : 1; Lsm. = Lösungsmittel: a = THF, b = CH_2Cl_2)

Verbindung	Lsm.	tr. CO	cis CO	CN
<u>1</u>	a	222.2	219.7	152.4
<u>2</u> Isomer A	a	217.7	215.9	161.6
Isomer B	a	218.5	214.4	158.0 (A:B=ca. 1:8)
<u>5</u>	b	221.1	218.2	159.9 52.9 18.5 -CH ₂ - -CH ₃
<u>6</u> Isomer A	b	218.6	216.2	178.9 13.5 -CH ₃
Isomer B	b	219.7	214.7	186.4 17.5 -CH ₃ (A:B=ca. 9:1)
<u>7</u> Isomer A	b	219.5	217.4	173.9 139-129 -Ph
Isomer B	b	220.0	215.8	179.2 139-129 -Ph (A:B=ca. 5:1)
<u>8</u>	a	220.3	218.2	167.9
<u>9</u>	a	220.3	218.2	167.9
<u>10</u>	a	218.8	216.8	166.3

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. Th. Kruck für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln, Herrn Dr. J. Hahn für wertvolle Diskussionen sowie Herrn Dipl.-Chem. M. Küss für die Durchführung der magnetischen Messungen und Herrn Dipl.-Chem. H. Munster für die Aufnahme des +FAB Massenspektrums.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter gereinigtem N_2 durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und mit N_2 gesättigt. Meßgeräte: IR-397 der Fa. Perkin-Elmer; WM 300 der Fa. Bruker AG; CH-5 gekoppelt mit SS 200 der Fa. Finnigan MAT oder Finnigan MAT 731 mit SS 200 FAB-Kanone NF 11 B Ion TEC.

1) *Bis*[pentacarbonylcyanochromato(0)]quecksilber(II) (**2**)

a) Zu einer Lösung von 1.3 g (5.1 mmol) **1**, dargestellt nach Lit.^{5d)}, in 30 ml THF werden bei -78°C unter Rühren 0.68 g (2.5 mmol) HgCl_2 in Substanz gegeben. Nach Entfernen der Kühlung läßt man auf ca. 10°C erwärmen und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wird der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Es wird filtriert (G-4-Fritte),

dann das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt aus Diethylether/Dichlormethan (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (76%, bez. auf HgCl_2), Schmp. 107°C (Zers.), gelbe Kristalle.

$\text{C}_{12}\text{Cr}_2\text{HgN}_2\text{O}_{10}$ (636.6) Ber. C 22.55 N 4.38

Gef. C 22.6 N 4.3 Molmasse 620 (osmometr. in Benzol)

b) Die Lösung von 3.5 g (15.9 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 250 ml THF wird bei -20°C ca. 4 h in einer Quarzumlaufapparatur bestrahlt. Unter leicht vermindertem Druck bildet sich hierbei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$. Die kalte Lösung wird zu 1.7 g (6.8 mmol) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (in Substanz) gegeben. Man läßt anschließend auf 10°C erwärmen und arbeitet wie unter a) beschrieben auf. Ausb. 3.2 g (73%, bez. auf $\text{Hg}(\text{CN})_2$).

2) *mer-Tris[pentacarbonylcyanochromato(0)-N]tris(tetrahydrofuran)chrom(III)* (3): Die Lösung von 2.0 g (3.1 mmol) **2** in 25 ml THF wird unter Rühren 2 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird unmittelbar vom ausgefallenen Hg dekantiert, die dunkelrote Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wird 4 h bei 35°C i. Hochvak. getrocknet. Der feste, dunkelrote Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mit Pentan ausgefällt. Trocknen i. Hochvak. liefert dunkelrotes, feinkristallines **3**. Ausb. 1.1 g (77%, bez. auf **2**), Schmp. 132°C (Zers.). Magnetische Messung nach Faraday: $3.72 \pm 0.18 \mu\text{B}$; Curietemp. $5.40 \pm 0.17 \text{ K}$; 9 Messungen zwischen 73 und 292 K.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cr}_4\text{N}_3\text{O}_{18}$ (922.5) Ber. C 39.06 H 2.62 N 4.55 Gef. C 39.2 H 2.7 N 4.5

3) *fac-Tris[pentacarbonylcyanochromato(0)-N]tris(tetrahydrofuran)chrom(III)* (4): 0.75 g (2.0 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ in 30 ml THF werden bei Raumtemp. mit 1.6 g (6.2 mmol) **1** versetzt. Es wird 1 h gerührt und dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Man nimmt in Diethylether auf, filtriert (G 4-Fritte) und engt bis zur beginnenden Kristallisation ein. Durch Zugabe von Pentan läßt sich die Fällung vervollständigen. Mehrmaliges anschließendes Ausrühren mit Pentan und Trocknen i. Hochvak. liefert mikrokristallines, rotes **4**. Ausb. 1.68 g (91%, bez. auf $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$), Schmp. 62°C (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cr}_4\text{N}_3\text{O}_{18}$ (922.5) Ber. C 39.06 H 2.62 N 4.55 Gef. C 39.2 H 2.7 N 4.6

Molmasse 922 (MS + FAB-Xenongas, Matrix *m*-Nitrobenzylalkohol)

4) *Bis[tetraethylammonium]-tetrakis[pentacarbonylcyanochromato(0)-N]mercurat(II)* (5): Die Lösung von 1.8 g (2.83 mmol) **2** in 25 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.88 g (5.64 mmol) NEt_4CN , gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Man rührt 30 min und filtriert durch eine G 3-Fritte ab. Das Filtrat wird auf ca. 15 ml eingeeengt und langsam auf -78°C gekühlt. Es bilden sich farblose Kristalle. Ausb. 0.94 g (48%, bez. auf **2**), Schmp. 94°C (Zers.).

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cr}_4\text{HgN}_6\text{O}_{20}$ (1333.8) Ber. C 36.03 H 3.02 N 6.30 Gef. C 36.1 H 3.2 N 6.2

5) *Pentacarbonyl(methylquecksilberisocyanid-C)chrom(0)* (6): 1.0 g (3.9 mmol) **1** werden in 30 ml THF bei -78°C mit 1.0 g (4.0 mmol) MeHgCl in Substanz versetzt. Man läßt innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 2 h. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1) beschrieben und führt zu einer farblosen, kristallisierten Substanz. Ausb. 1.2 g (71%, bez. auf **1**).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{CrHgNO}_5$ (433.7) Ber. C 19.43 H 0.72 N 3.19

Gef. C 19.7 H 0.8 N 3.1 Molmasse 435 (MS, ^{202}Hg)

6) *Pentacarbonyl(phenylquecksilberisocyanid-C)chrom(0)* (7): Umsetzung und Aufarbeitung erfolgen analog 6. 1.0 g (3.9 mmol) **1** liefert mit 1.3 g (4.15 mmol) PhHgCl kristallisiertes, farbloses **7**. Ausb. 1.3 g (67%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{CrHgNO}_5$ (495.8) Ber. C 29.14 H 1.02 N 2.83

Gef. C 29.3 H 1.2 N 2.9 Molmasse 497 (MS, ^{202}Hg)

7) *Pentacarbonyl(triphenylmethylisocyanid-C)chrom(0)* (8)

a) 1.4 g (1.0 mmol) **5** werden mit einem Überschuß $(\text{CPh}_3)_2\text{BF}_4$ in 20 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. umgesetzt. Man rührt 30 min und entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, die Pentanlösungen filtriert (G4-Fritte) und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Dann kühlt man die Lösung auf -78°C . Die farblosen Kristalle werden i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.6 g (89%, bez. auf **5**). Die Substanz wurde IR-, ^{13}C -NMR- und massenspektroskopisch identifiziert.

b) 1.0 g (1.6 mmol) **2** werden mit 0.78 g (3.2 mmol) $(\text{CPh}_3)_2$ in THF bei Raumtemp. umgesetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter a). Ausb. 1.35 g (94%, bez. auf **2**), Identifizierung mittels IR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektroskopie.

8) *Bis(pentacarbonylcyanochromato(0)-N)cadmium(II)* (9): 1.95 g (7.6 mmol) **1** werden bei -78°C in 30 ml THF gelöst und mit 0.7 g (3.8 mmol) CdCl_2 versetzt. Man läßt innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 2 h. Nach Filtrieren (G4-Fritte) wird das Lösungsmittel bis fast zur Trockene abgezogen und durch Zugabe von Pentan die Fällung vervollständigt. Umkristallisieren aus Diethylether (Lösen bei Raumtemp., Kristallisation bei -78°C) liefert farblose Kristalle. Ausb. 1.1 g (53%, bez. auf **1**), Schmp. 100°C (Zers.). Die Substanz kristallisiert mit 4 Molekülen THF.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{CdCr}_2\text{N}_2\text{O}_{14}$ (836.9) Ber. C 40.10 H 3.82 N 3.53 Gef. C 40.0 H 3.7 N 3.6

9) *Bis(pentacarbonylcyanochromato(0)-N)zink(II)* (10): Umsetzung und Aufarbeitung erfolgen analog **9**. 1.85 g (7.2 mmol) **1** werden mit 0.50 g (3.7 mmol) ZnCl_2 umgesetzt. Ausb. 1.0 g (55%, bez. auf **1**), Schmp. 70°C (Zers.), farbloses, kristallisiertes Produkt. Die Substanz kristallisiert mit zwei Molekülen THF.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Zn}$ (645.7) Ber. C 37.24 H 2.45 N 4.33 Gef. C 37.3 H 2.3 N 4.5

CAS-Registry-Nummern

1: 16884-38-1 / **2** (Isomeres A): 104531-69-3 / **2** (Isomeres B): 104531-70-6 / **3**: 104531-71-7 / **4**: 104597-35-5 / **5**: 104531-73-9 / **6** (Isomeres A): 104531-74-0 / **6** (Isomeres B): 104531-75-1 / **7** (Isomeres A): 104531-76-2 / **7** (Isomeres B): 104531-77-3 / **8**: 103132-24-7 / **9**: 104548-72-3 / **10**: 104548-73-4 / $\text{Cr}(\text{CO})_5$, THF: 15038-41-2 / $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$: 10170-68-0 / MeHgCl : 115-09-3 / PhHgCl : 100-56-1 / $(\text{CPh}_3)_2$: 17854-07-8

¹⁾ III. Mitteilung: M. Höfler und H. Löwenich, Chem. Ber. **115**, 2423 (1982).

²⁾ E. Singleton und H. E. Oosthuizen, Adv. Organomet. Chem. **22**, 209 (1983).

³⁾ M. A. Lobo, M. F. Perpignan, M. P. Pardo und M. Cano, J. Organomet. Chem. **299**, 197 (1986).

⁴⁾ J. Carter und L. Stuhl, Organometallics **4**, 197 (1985).

^{5a)} H. Behrens und J. Köhler, Z. Naturforsch., Teil B, **14**, 463 (1959). — ^{5b)} H. Behrens und J. Köhler, Z. Anorg. Allg. Chem. **306**, 94 (1960). — ^{5c)} R. B. King, Inorg. Chem. **6**, 25 (1967).

⁶⁾ H. Behrens und D. Herrmann, Z. Naturforsch., Teil B, **21**, 1236 (1966); W. P. Fehlhammer und C. Moinet, J. Organomet. Chem. **260**, C 15 (1984).

⁷⁾ D. A. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold Ltd., London 1967.

⁸⁾ D. A. Dows, A. Haim und W. K. Wilmarth, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 33 (1961).

⁹⁾ L. Malatesta und F. Bonati, Isocyanide Complexes of Metals, Wiley, New York 1969.

¹⁰⁾ F. Edelmann und H. Behrens, J. Organomet. Chem. **131**, 65 (1977).

¹¹⁾ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Aufl., S. 642, Verlag Chemie, Weinheim 1982.

¹²⁾ G. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. **327**, 63 (1964).

¹³⁾ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963); H. Werner, Chem. Unserer Zeit **1**, 135 (1967).