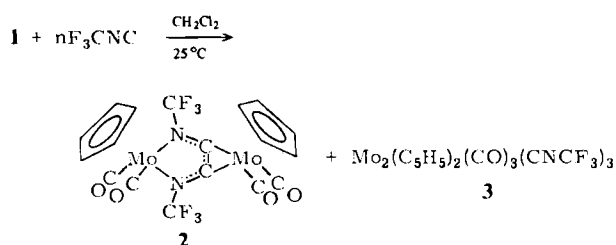
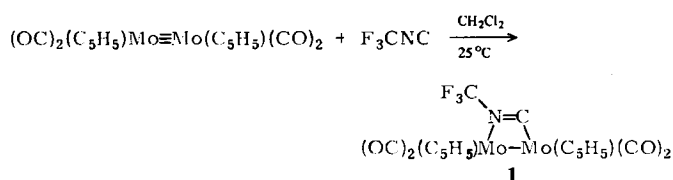


# **F<sub>3</sub>CN=C=C=NCF<sub>3</sub>, ein neuer Brückenligand: Bildung durch CC-Verknüpfung zweier CF<sub>3</sub>NC- Liganden und Spaltung einer Mo≡Mo-Bindung**

Von Dieter Lentz\*, Irene Brüdgam und Hans Hartl

Das kürzlich erstmals als Komplexligand verwendete Trifluormethylisocyanid CF<sub>3</sub>NC verhält sich, wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigten<sup>[1]</sup>, als σ-Donor und starker π-Acceptor; es ähnelt damit mehr dem Carbonyl- als anderen Isocyanidliganden<sup>[2]</sup>. In Konkurrenz zu CO scheint CF<sub>3</sub>NC die Brückenposition zu bevorzugen; ein Beispiel hierfür ist Fe<sub>3</sub>(μ-CNCF<sub>3</sub>)(CO)<sub>11</sub><sup>[3]</sup>. Im zweikernigen Molybdänkomplex [Mo(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[4]</sup> nehmen die CO-Liganden ausschließlich terminale Positionen ein. Wir synthetisierten jetzt den analogen CF<sub>3</sub>NC-Komplex, um zu prüfen, ob der CF<sub>3</sub>NC-Ligand endständig oder verbrückend koordiniert ist.



Reaktion von [Mo(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit CF<sub>3</sub>NC im Mol-verhältnis 1:1 führt zu Mo<sub>2</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(η<sup>2</sup>-μ-CNCF<sub>3</sub>) **1**. Nach den spektroskopischen Daten<sup>[5]</sup> hat **1** die gleiche Struktur wie der analoge Phenylisocyanidkomplex<sup>[6]</sup>, in dem der η<sup>2</sup>-gebundene Isocyanidbrückenligand als Vierelektronen-Donor fungiert. Wird CF<sub>3</sub>NC im Überschuß eingesetzt, so entstehen die Komplexe **2** und **3**, die sich säulenchromatographisch (Silicagel, Petrolether 40–60/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1) trennen lassen. Die IR-, MS- und 60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Daten von **2**<sup>[5]</sup> deuteten auf eine dimere Struktur analog der von [Mo(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit einer Molybdän-Molybdän-Bindung und terminalen Liganden hin. Die hochaufgelösten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>[5]</sup> zeigten jedoch doppelte Signalsätze für die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden, so daß eine unsymmetrische Struktur vorliegen mußte. Die Röntgenstrukturanalyse von **2**<sup>[7]</sup> ergab ein überraschendes Ergebnis (Abb. 1): **2** ist ein Komplex des als freies Molekül unbekannten 1,1,1,6,6,6-Hexafluor-2,5-diaza-2,3,4-hexatriens F<sub>3</sub>CN=C=C=NCF<sub>3</sub>.

Bei Anlagerung eines zweiten Moleküls CF<sub>3</sub>NC an **1** dimerisiert der Ligand unter CC-Bindungsknüpfung und MM-Bindungsspaltung; diese wurde im Mo≡Mo-System bisher selten beobachtet<sup>[8]</sup>. Der neue Ligand F<sub>3</sub>CN=C=C=NCF<sub>3</sub> verbrückt zwei Mo(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Fragmente, von denen eines mit dem Brückenligand einen fünfgliedrigen MoNCCN-Metallaheterocyclus bildet. Das zweite Mo(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Fragment ist mit den C-Atomen

des Brückenliganden verbunden. Die Molybdän-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome befinden sich in einer Ebene (Abweichung von der besten Ebene maximal 5 pm). Der Abstand C(4)–N(1) liegt mit 132.3(8) pm zwischen der Länge der CN-Einfachbindung (141.4 (7) pm) und der der CN-Doppelbindung (127.7(7) pm) in CF<sub>3</sub>NCHF<sup>[9]</sup>. Der Abstand C(4)–C(4') entspricht mit 137.6(9) pm der Länge einer CC-Doppelbindung. Diese Befunde lassen auf eine starke Elektronendelokalisierung im Mo<sub>2</sub>(μ-F<sub>3</sub>CNCCNCF<sub>3</sub>)-System schließen.

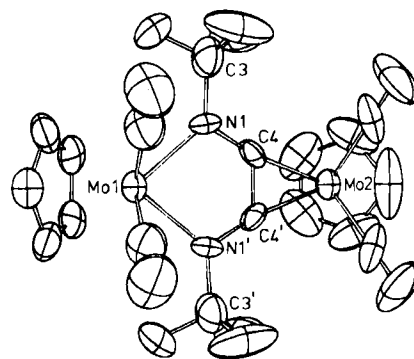


Abb. 1. Molekülstruktur von [(CO)<sub>2</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(μ-F<sub>3</sub>CNCCNCF<sub>3</sub>)Mo(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>]. 2. Ausgewählte Bindungslängen: C(3)–N(1) 142(1), C(4)–N(1) 132.3(8), C(4)–C(4') 137.6(9), Mo(1)–N(1) 223.9(6), Mo(2)–C(4) 205.6(7) pm.

Das einzige bekannte Beispiel, in dem ein dimeres Isocyanid als Ligand auftritt, ist der Komplex Cl<sub>2</sub>(tBuNC)<sub>4</sub>Nb(μ-tBuNCCNtBu)NbCl<sub>4</sub><sup>[10]</sup>; er enthält die Metallatome in unterschiedlichen Koordinationssphären und Oxidationsstufen, und die Bildung des Liganden ist weniger übersichtlich als in **2**.

Über Verbindung **3**, dessen Zusammensetzung massenspektrometrisch ermittelt wurde, können noch keine eindeutigen Strukturaussagen getroffen werden. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum zeigt drei Signale für drei verschiedene Trifluormethylgruppen, von denen zwei mit einer kleinen Kopplungskonstante koppeln. Nach dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die beiden Cyclopentadienylgruppen nicht äquivalent.

Eingegangen am 5. März,  
in veränderter Fassung am 4. Mai 1984 [Z 740]

- [1] D. Lentz, *Chem. Ber.* 117 (1984) 415.
- [2] E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 209.
- [3] I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [4] F. C. Wilson, D. Shoemaker, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 809.
- [5] **1**: Ausbeute 30–40% tiefbraune Kristalle, Fp = 128°C; MS (80 eV, Massenzahlen bezogen auf <sup>98</sup>Mo): m/z 533 (M<sup>+</sup>), 505 (M<sup>+</sup> – CO), 477 (M<sup>+</sup> – 2 CO), 421 (M<sup>+</sup> – 4 CO) und kleinere Fragmente; IR (n-Hexan): ν(CO) = 1993 (s), 1949 (vs), 1927 (vs), 1873 (s), ν(CN) = 1571 (br, m) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (89.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS ext.): δ = 5.41, 5.45 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (84.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = –52.8 (CF<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS ext.): δ = 93.6 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 178 Hz), 96.0 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 178 Hz), 123.6 (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261 Hz), 226.7 (CO), 227.7 (CO), 237.2 (CN, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 3.6 Hz), 243.1 (CO), 243.6 (CO). **2**: Ausbeute 20–30%, schwarzviolette Kristalle, Fp = 210°C (Zers.); MS (80 eV, Massenzahlen bezogen auf <sup>98</sup>Mo): m/z 628 (M<sup>+</sup>), 572 (M<sup>+</sup> – 2 CO) und kleinere Fragmente; IR (KBr): ν(CO) = 2008 (s), 1948 (vs), 1858 (s), ν(CN) = 1545 (m) cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (89.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS ext.): δ = 5.45, 5.46 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (84.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCl<sub>3</sub> ext.): δ = –53.2; <sup>13</sup>C-NMR (22.5 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext.): δ = 94.8 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 181 Hz), 98.3 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 179 Hz), 127.6 (CF<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 261 Hz), 223.4 (CO), 236.3 (CN, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.3 Hz), 263.3 (CO). **3**: Ausbeute 5–10%, tiefrotbraune Kristalle, Fp = 87–89°C; MS (80 eV, Massenzahlen bezogen auf <sup>98</sup>Mo): m/z 695 (M<sup>+</sup>), 667 (M<sup>+</sup> – CO) und kleinere Fragmente; IR (KBr): ν = 2019 (s), 1971 (vs), 1950 (sh), 1708 (s), 1681 (s), 1520 (s)

[\*] Dr. D. Lentz, I. Brüdgam, Prof. Dr. H. Hartl

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

- cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (89.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS ext.): δ = 5.81, 5.82 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (84.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CFCI<sub>3</sub> ext.): δ = -50.4 (J = 2 Hz), -52.8 (J = 2 Hz), -53.6; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; TMS ext.): δ = 94.7, 98.9 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 122.2 (CF<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 254 Hz), 127.0 (CF<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 261 Hz), 127.4 (CF<sub>3</sub>, J<sub>CF</sub> = 260 Hz), 221.8, 222.0, 222.3, 236.3 (m), 247.8.
- [6] R. D. Adams, D. A. Katahira, L.-W. Yang, *Organometallics* 1 (1982) 231.
- [7] Monoklin, P2<sub>1</sub>/m, a = 1083.6(3), b = 1378.6(4), c = 681.6(2) pm, β = 92.73(5)°, Z = 2; ρ<sub>ber</sub> = 2.03 g cm<sup>-3</sup>; R = 0.056, R<sub>w</sub> = 0.029 (MoKα = 71.06 pm, 2264 Reflexe, davon 1575 mit I > 2σ(I), Absorptionskorrektur (μ = 12.3 cm<sup>-1</sup>), anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 218 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50861, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] a) M. D. Curtis, L. Messerle, N. A. Fotinos, R. F. Gerlach in M. H. Chisholm: *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 155 (1981) 221; b) L. K. Bell, W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, *Organometallics* 1 (1982) 1673.
- [9] H. Oberhammer, D. Lentz, unveröffentlicht.
- [10] F. A. Cotton, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3734.

## Hochdruck-Phasen von KSi, KGe, RbSi, RbGe, CsSi und CsGe im NaPb-Typ\*\*

Von Jürgen Evers\*, Gilbert Oehlinger, Gerhard Sextl und Armin Weiß

Die bei Normaldruck im BaSi<sub>2</sub>-Typ<sup>[1]</sup> kristallisierenden Verbindungen SrGe<sub>2</sub><sup>[2]</sup>, BaSi<sub>2</sub> und BaGe<sub>2</sub><sup>[2]</sup> zeichnen sich durch zwei besondere Eigenschaften aus: Ihr struktureller Aufbau erinnert an die P<sub>4</sub>-Tetraeder des weißen Phosphors, und sie sind Halbleiter<sup>[3]</sup>. Im Halbmetall-Teilgitter dieser Phasen liegen isolierte Si<sub>4</sub>- bzw. Ge<sub>4</sub>-Tetraeder dreibindiger Atome vor, die sich ionisch als



mit aufgefüllter Achterschale formulieren lassen; sie enthalten die gleiche Valenzelektronenzahl wie Phosphor. Vollständig aufgefüllte Valenzschalen bedingen für den Festkörper nichtmetallische Eigenschaften.

Bei hohen Drücken und Temperaturen (z. B. 4 GPa, 1000°C) können die isolierten Tetraeder in SrGe<sub>2</sub><sup>[4]</sup>, BaSi<sub>2</sub><sup>[5]</sup> und BaGe<sub>2</sub><sup>[6]</sup> in Schicht- oder Raumnetzverbände dreibindiger Atome umgewandelt werden, wobei die Halbleiter-Eigenschaften verloren gehen. Besonders eindrucksvoll ist diese Umwandlung bei BaGe<sub>2</sub>, dessen „Hochdruck-Hochtemperatur(HDHT)-Phase“, die bei Normaldruck metastabil gehalten werden kann, supraleitend ist (Sprungtemperatur: 4.9 K)<sup>[7]</sup>.

Die Verbindungen der Alkalimetalle K, Rb und Cs mit Si, Ge, Sn und Pb enthalten bei Normaldruck ebenfalls isolierte Tetraeder. Die Silicide und Germanide von K, Rb und Cs kristallisieren im kubischen KGe-Typ<sup>[8]</sup>, die entsprechenden Stannide und Plumbide<sup>[9]</sup> im tetragonalen NaPb-Typ<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier über Umwandlungsversuche der Silicide und Germanide bei hohen Drücken und hohen Temperaturen. Die kubischen Normaldruck-Phasen wurden aus den Elementen unter Argon synthetisiert. Dazu wurden die Alkalimetalle (10% Überschuß) mit Halbleiter-Silicium (oder -Germanium) in Korundtieglern geschmolzen. Da der Dampfdruck der Alkalimetalle bei

den Synthesetemperaturen (650–750°C) beträchtlich ist, wurde der Korundtiegel in einem Eisentiegel mit Kupferdichtung erhitzt. Wegen der starken Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit sowohl der Alkalimetalle wie auch ihrer Silicide und Germanide müssen alle bei offenem Tiegel notwendigen Arbeitsgänge in einer Handschuh-Box unter sehr reinem Argon vorgenommen werden. Die HDHT-Experimente wurden in einer Belt-Apparatur bei maximal 4 GPa und 600–700°C in Bornitridtieglern durchgeführt.

Wir konnten sechs Hochdruck-Phasen der Alkalimetall-silicide und -germanide metastabil bei Normaldruck erhalten. Erhitzen dieser Phasen bei Normaldruck auf etwa 400°C führt in exothermer Reaktion zu den thermodynamisch stabilen Phasen im kubischen KGe-Typ. Chemische Analysen der neuen Phase von KSi ergeben keinen Anhaltspunkt für eine Veränderung der 1:1-Zusammensetzung. Die pyknometrisch und röntgenographisch ermittelten Dichten stimmen überein. Alle sechs Hochdruck-Phasen sind isotyp. Ihre Röntgen-Pulverdiagramme (Debye-Scherrer-Verfahren, CuKα, 114.6 mm) lassen sich tetragonal indizieren. Die Abfolge der Reflexe und der Gang der Intensitäten entsprechen dem NaPb-Typ; dies wurde durch Intensitätsrechnungen (Positionsparameter: Einkristalldaten von KSn<sup>[9]</sup>, Programm „Lazy Pulverix“<sup>[11]</sup>) erhärtet.

Tabelle 1. Achsenlängen und Achsenverhältnisse der im tetragonalen NaPb-Typ kristallisierenden Phasen AB (A = K, Rb, Cs; B = Si, Ge, Sn, Pb).

Verbindung	Phase [a]	a-Achse [pm]	c-Achse [pm]	Achsenverhältnis c/a
KSi	HD	1057	1710	1.62
KGe	HD	1069	1737	1.62
KSn	ND [9]	1142	1857	1.63
KPb	ND [9]	1150	1876	1.63
RbSi	HD	1083	1758	1.62
RbGe	HD	1104	1787	1.62
RbSn	ND [9]	1171	1909	1.63
RbPb	ND [9]	1184	1942	1.63
CsSi	HD	1123	1834	1.63
CsGe	HD	1138	1850	1.63
CsSn	ND [9]	1219	1987	1.63
CsPb	ND [9]	1226	1999	1.63

[a] HD = Hochdruck-Phase, ND = Normaldruck-Phase; die Standardabweichungen der Achsenwerte für HD-Phasen betragen a: ± 3 pm, c: ± 5 pm.

Die a- und c-Achsen der sechs neuen Phasen der Silicide und Germanide von Kalium, Rubidium und Cäsium sind mit denen der bekannten Normaldruck-Phasen<sup>[9]</sup> der entsprechenden Stannide und Plumbide in Tabelle 1 verglichen. Das c/a-Verhältnis aller zwölf Phasen hat einen konstanten Wert von 1.62–1.63, was auf feste geometrische Beziehungen für den NaPb-Typ hinweist. Es entspricht für Hochdruckphasen der Beziehung:

$$c_{\text{tetr.}}/a_{\text{tetr.}} \approx 0.96 \cdot a_{\text{kub.}} \cdot \sqrt{2}/0.96 \cdot 0.5 \cdot a_{\text{kub.}} \cdot \sqrt{3} \approx \frac{2}{3} \cdot \sqrt{6} = 1.63$$

Im Vergleich zum kubischen KGe-Typ der Normaldruck-Phasen sind die Hochdruck-Phasen etwa 4% dichter gepackt. Ob dieser Dichteanstieg mit einer geringfügigen Erhöhung der Koordinationszahlen zusammenhängt, muß bis zur Bestimmung der genauen Positionsparameter offen bleiben. Isolierte Tetraeder sind also noch bis 4 GPa in den Hochdruck-Phasen der Alkalimetallsilicide und -germanide stabil. Möglicherweise erschwert hier der im Vergleich zu den Erdalkalimetallsiliciden und -germaniden doppelt so hohe Metallgehalt eine Umwandlung in Schicht- oder Raumnetzverbände.

Eingegangen am 7. März 1984 [Z 749]

[\*] Dr. habil. J. Evers, G. Oehlinger, Dipl.-Chem. G. Sextl, Prof. Dr. A. Weiß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.