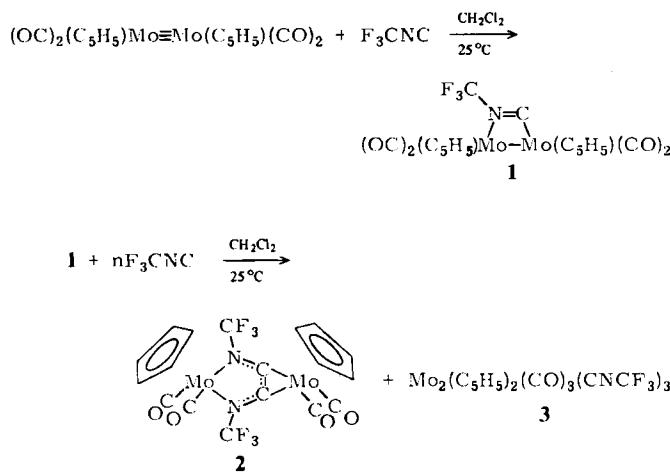


$\text{F}_3\text{CN}=\text{C}=\text{C}=\text{NCF}_3$, ein neuer Brückenligand: Bildung durch CC-Verknüpfung zweier CF_3NC -Liganden und Spaltung einer $\text{Mo}=\text{Mo}$ -Bindung

Von Dieter Lentz*, Irene Brüdgam und Hans Hartl

Das kürzlich erstmals als Komplexligand verwendete Trifluormethylisocyanid CF_3NC verhält sich, wie schwungsspektroskopische Untersuchungen zeigten^[1], als σ -Donor und starker π -Acceptor; es ähnelt damit mehr dem Carbonyl- als anderen Isocyanidliganden^[2]. In Konkurrenz zu CO scheint CF_3NC die Brückenposition zu bevorzugen; ein Beispiel hierfür ist $\text{Fe}_3(\mu\text{-CNCF}_3)(\text{CO})_{11}$ ^[3]. Im zweikernigen Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ ^[4] nehmen die CO -Liganden ausschließlich terminale Positionen ein. Wir synthetisierten jetzt den analogen CF_3NC -Komplex, um zu prüfen, ob der CF_3NC -Ligand endständig oder verbrückend koordiniert ist.



Reaktion von $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]_2$ mit CF_3NC im Molverhältnis 1:1 führt zu $\text{Mo}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4(\eta^2\text{-}\mu\text{-CNCF}_3)$ **1**. Nach den spektroskopischen Daten^[5] hat **1** die gleiche Struktur wie der analoge Phenylisocyanidkomplex^[6], in dem der η^2 -gebundene Isocyanidbrückenligand als Vier-elektronen-Donor fungiert. Wird CF_3NC im Überschuß eingesetzt, so entstehen die Komplexe **2** und **3**, die sich säulenchromatographisch (Silicagel, Petrolether 40–60/ CH_2Cl_2 4:1) trennen lassen. Die IR-, MS- und 60 MHz-¹H-NMR-Daten von **2**^[5] deuten auf eine dimere Struktur analog der von $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ mit einer Molybdän-Molybdän-Bindung und terminalen Liganden hin. Die hochauflösten ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[5] zeigten jedoch doppelte Signalsätze für die C_5H_5 -Liganden, so daß eine unsymmetrische Struktur vorliegen mußte. Die Röntgenstrukturanalyse von **2**^[7] 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 $\text{F}_3\text{CN}=\text{C}=\text{C}=\text{NCF}_3$.

Bei Anlagerung eines zweiten Moleküls CF_3NC an **1** dimersiert der Ligand unter CC-Bindungsknüpfung und MM-Bindungsspaltung; diese wurde im $\text{Mo}=\text{Mo}$ -System bisher selten beobachtet^[8]. Der neue Ligand $\text{F}_3\text{CN}=\text{C}=\text{C}=\text{NCF}_3$ verbrückt zwei $\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ -Fragmente, von denen eines mit dem Brückenligand einen fünfgliedrigen MoNCCN -Metallaheterocyclus bildet. Das zweite $\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ -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 $\text{C}(4)\text{-N}(1)$ 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_3NCHF ^[9]. Der Abstand $\text{C}(4)\text{-C}(4')$ entspricht mit 137.6(9) pm der Länge einer CC-Doppelbindung. Diese Befunde lassen auf eine starke Elektronendelokalisierung im $\text{Mo}_2(\mu\text{-F}_3\text{CNCCNCF}_3)$ -System schließen.

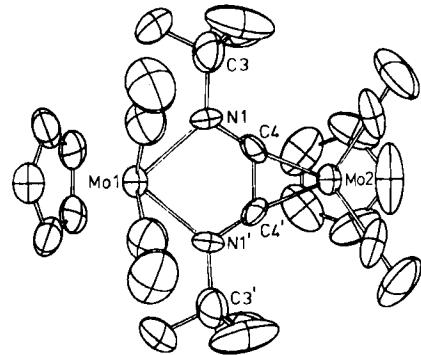


Abb. 1. Molekülstruktur von $[(\text{OC})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\mu\text{-F}_3\text{CNCCNCF}_3)\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ **2**. Ausgewählte Bindungslängen: $\text{C}(3)\text{-N}(1)$ 142(1), $\text{C}(4)\text{-N}(1)$ 132.3(8), $\text{C}(4)\text{-C}(4')$ 137.6(9), $\text{Mo}(1)\text{-N}(1)$ 223.9(6), $\text{Mo}(2)\text{-C}(4)$ 205.6(7) pm.

Das einzige bekannte Beispiel, in dem ein dimeres Isocyanid als Ligand auftritt, ist der Komplex $\text{Cl}_2(t\text{BuNC})_4\text{Nb}(\mu\text{-tBuNCCNtBu})\text{NbCl}_4$ ^[10]; 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 ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt drei Signale für drei verschiedene Trifluormethylgruppen, von denen zwei mit einer kleinen Kopplungskonstante koppeln. Nach dem ¹³C-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, $F=128^\circ\text{C}$; MS (80 eV, Massenzahlen bezogen auf ⁹⁸Mo): m/z 533 (M^+), 505 ($M^+ - \text{CO}$), 477 ($M^+ - 2\text{CO}$), 421 ($M^+ - 4\text{CO}$) und kleinere Fragmente; IR (*n*-Hexan): $\nu(\text{CO})=1993$ (s), 1949 (vs), 1927 (vs), 1873 (s), $\nu(\text{CN})=1571$ (br, m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (89.6 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): $\delta=5.41, 5.45$ (C_5H_5); $^{19}\text{F-NMR}$ (84.3 MHz, CDCl_3 , CFCl_3 ext.): $\delta=-52.8$ (CF_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): $\delta=93.6$ (C_5H_5), $^1J_{\text{CH}}=178$ Hz, 96.0 (C_5H_5), $^1J_{\text{CH}}=178$ Hz, 123.6 (CF_3), $^1J_{\text{CF}}=261$ Hz, 226.7 (CO), 227.7 (CO), 237.2 (CN), $^1J_{\text{CF}}=3.6$ Hz, 243.1 (CO), 243.6 (CO). – 2: Ausbeute 20–30%, schwarzviolette Kristalle, $F=210^\circ\text{C}$ (Zers.); MS (80 eV, Massenzahlen bezogen auf ⁹⁸Mo): m/z 628 (M^+), 572 ($M^+ - 2\text{CO}$) und kleinere Fragmente; IR (KBr): $\nu(\text{CO})=2008$ (s), 1948 (vs), 1858 (s), $\nu(\text{CN})=1545$ (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (89.6 MHz, CDCl_3 , TMS ext.): $\delta=5.45, 5.46$ (C_5H_5); $^{19}\text{F-NMR}$ (84.3 MHz, CD_2Cl_2 , CFCl_3 ext.): $\delta=-53.2$; $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, CD_2Cl_2 , TMS ext.): $\delta=94.8$ (C_5H_5), $^1J_{\text{CH}}=181$ Hz, 98.3 (C_5H_5), $^1J_{\text{CH}}=179$ Hz, 127.6 (CF_3), $^1J_{\text{CF}}=261$ Hz, 223.4 (CO), 236.3 (CN), $^1J_{\text{CF}}=7.3$ Hz, 263.3 (CO). – 3: Ausbeute 5–10%, tiefrotbraune Kristalle, $F=87$ –89°C; MS (80 eV, Massenzahlen bezogen auf ⁹⁸Mo): m/z 695 (M^+), 667 ($M^+ - \text{CO}$) und kleinere Fragmente; IR (KBr): $\nu=2019$ (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⁻¹; ¹H-NMR (89.6 MHz, CD₂Cl₂, TMS ext.): $\delta = 5.81, 5.82$ (C₅H₅); ¹⁹F-NMR (84.3 MHz, CD₂Cl₂, CFCl₃ ext.): $\delta = -50.4$ ($J = 2$ Hz), -52.8 ($J = 2$ Hz), -53.6 ; ¹³C[¹H]-NMR (CD₂Cl₂, TMS ext.): $\delta = 94.7, 98.9$ (C₅H₅), 122.2 (CF₃, $J_{CF} = 254$ Hz), 127.0 (CF₃, $J_{CF} = 261$ Hz), 127.4 (CF₃, $J_{CF} = 260$ 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, P2₁/m, $a = 1083.6(3)$, $b = 1378.6(4)$, $c = 681.6(2)$ pm, $\beta = 92.73(5)$ °, $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 2.03$ g cm⁻³; $R_w = 0.029$ ($M_{K_A} = 71.06$ pm, 2264 Reflexe, davon 1575 mit $I > 2\sigma(I)$, Absorptionskorrektur ($\mu = 12.3$ cm⁻¹), 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. Lenz, 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 BaSi₂-Typ^[1] kristallisierenden Verbindungen SrGe₂^[2], BaSi₂ und BaGe₂^[2] zeichnen sich durch zwei besondere Eigenschaften aus: Ihr struktureller Aufbau erinnert an die P₄-Tetraeder des weißen Phosphors, und sie sind Halbleiter^[3]. Im Halbmetall-Teilgitter dieser Phasen liegen isolierte Si₄- bzw. Ge₄-Tetraeder dreibindiger Atome vor, die sich ionisch als

≥Si:⁰ bzw. ≥Ge:⁰

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 SrGe₂^[4], BaSi₂^[5] und BaGe₂^[6] in Schicht- oder Raumnetzverbände dreibindiger Atome umgewandelt werden, wobei die Halbleiter-Eigenschaften verloren gehen. Besonders eindrucks- voll ist diese Umwandlung bei BaGe₂, dessen „Hochdruck-Hochtemperatur(HDHT)-Phase“, die bei Normaldruck metastabil gehalten werden kann, supraleitend ist (Sprung- temperatur: 4.9 K)^[7].

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^[8], die entsprechenden Stannide und Plumbide^[9] im tetragonalen NaPb-Typ^[10]. 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 Korundtiegeln geschmolzen. Da der Dampfdruck der Alkalimetalle bei

den Synthesetemperaturen (650–750°C) beträchtlich ist, wurde der Korundiegel 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 Bornitritiegeln durchgeführt.

Wir konnten sechs Hochdruck-Phasen der Alkalimetallsilicide 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 Phasen 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 isotrop. Ihre Röntgen-Pulverdiagramme (Debye-Scherrer-Verfahren, Cu_{K_A}, 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^[9], Programm „Lazy Pulverix“^[11]) er- hältet.

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

Verbin- dung	Phase [a]	<i>a</i> -Achse [pm]	<i>c</i> -Achse [pm]	Achsenverhältnis <i>c/a</i>
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^[9] 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:

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

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.