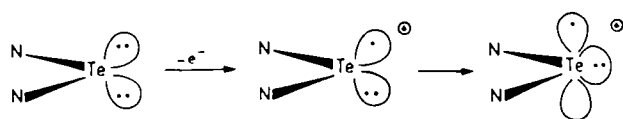


sich beim Entfernen eines Elektrons aus **1** eine Rehybridisierung der Tellurorbitale ergeben, so daß ein Elektronenpaar in einem sp^2 -Orbital und das einzelne Elektron in einem p-Orbital wäre^[18] (Schema 1).



Schema 1. Rehybridisierung der Tellurorbitale beim Übergang von **1** zu 2^+ .

Dafür, daß 2^{++} nicht dimerisiert, während bei **1** im Kristall Dimere mit relativ kurzen Te-Te-Abständen vorliegen^[12], dürfte es mehrere Gründe geben: die sperrigen $N(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen, die die Zahl energetisch günstiger Ionenpaarkontakte reduzieren, die elektrostatische Abstoßung zwischen den positiv geladenen Telluratomen und die Stabilisierung durch interionische 2^{++} - AsF_6^- -Kontakte. In CH_2Cl_2 und CHCl_3 liegen wahrscheinlich Kontaktpaare wie im Kristall vor, da keine scharfen ^{19}F -NMR-Signale von einer frisch bereiteten Lösung von **3** erhalten werden. Konzentrierte Lösungen von **3** sind bei Raumtemperatur nur metastabil, ihre blaue Farbe verschwindet nach ungefähr einer Woche.

Die Isolierung eines Te^{III} -Radikalkations und die Bestimmung seiner genauen Struktur eröffnen eine einzigartige Möglichkeit zur Untersuchung der Eigenschaften ähnlicher Spezies. Außerdem legt die unerwartete Oxidation von **1** durch $\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$ stark nahe, diese Synthesemethode auch auf andere Tellurverbindungen anzuwenden.

Experimentelles

Alle Versuche werden mit trockenem Stickstoff als Inertgas in einer Trockenbox oder einer Glasvakuumapparatur durchgeführt. Die Lösungsmittel CH_2Cl_2 und CHCl_3 werden über P_2O_{10} getrocknet, destilliert und bis zum Gebrauch über einem Molekularsieb (4 Å) gelagert. In einem typischen Experiment werden 1.13 g **1** (2.51 mmol) und 0.74 g $\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$ (2.50 mmol) in die getrennten Teile eines H-förmigen Reaktionsgefäßes aus Glas gefüllt (dieses ist mit Teflonventilen und einer Glasfritte versehen). Die Verbindungen werden in CH_2Cl_2 (30 mL) gelöst und die so entstandenen Lösungen bei -78°C zusammengegeben. Die gelbe Lösung läßt man auf Raumtemperatur kommen. Die entstandene dunkelblaue Lösung wird dann vom weiß-grauen Silbermetallpulver abfiltriert. Nach Einengen des Lösungsmittels entstehen große, schwarze, kristalline Blöcke von **3**. ^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3 , -50°C , ext. TMS): $\delta = 0.45$ ($\Delta\nu_{1,2} = 18\text{ Hz}$); ESR (CDCl_3 , 10°C): $g = 2.0$ ($\Delta\nu_{1,2} = 15\text{ G}$); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] = 615.

Eingegangen am 4. März 1991 [Z 4469]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1, 130497-87-9; **3**, 137300-30-2; $\text{Ag}^+\text{AsF}_6^-$, 12005-82-2.

- [1] G. Kirsch, L. Christiaens in S. Patai (Hrsg.): *Chemistry of Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Wiley, New York, 1987, Kap. 11, S. 421–461.
- [2] H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2183.
- [3] V. Betini, P. Dapporto, F. Lucchesini, A. Segal, A. DeMunno, *Acta Crystallogr. Sect. C* 40 (1984) 653.
- [4] R. Neidlein, D. Knecht, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 84.
- [5] J. S. Thrasher, J. B. Nielsen, S. G. Bott, D. J. McClure, S. A. Morris, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 570.
- [6] E. Hey, C. Ergezinger, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 205.
- [7] J. Münzenberg, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1915.
- [8] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1687.
- [9] A. Haas, R. Pohl, *Chimia* 43 (1989) 261.
- [10] H. W. Roesky, J. Münzenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 61.
- [11] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Polyhedron* 9 (1990) 2659.
- [12] M. Björqvinnsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5140.

[13] Kristallographische Daten für **3** (-120°C): Orthorhombisch, $a = 1137.6(2)$, $b = 1253.3(2)$, $c = 1844.1(3)$ pm, $V = 2.6292\text{ nm}^3$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.61\text{ g cm}^{-3}$, 3365 unabhängige Reflexe [$|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$], $2\theta = 8-45^\circ$, verfeinert auf $R = 0.0261$, $R_w = 0.0279$. Die fehlgeordneten Fluoratome F1–F4 und F1'–F4' mit 63 bzw. 67% Besetzung wurden mit identischen anisotropen Auslenkungsparametern für gegenüberliegende Fluoratome verfeinert. Alle As–F-Abstände in der ungeordneten Ebene wurden mit Abstandsbeschränkungen auf den gleichen Zielwert verfeinert. Eine weitere Randbedingung wurde eingeführt, um die senkrecht zur Ebene angeordneten As–F-Abstände einander anzugleichen. Außerdem wurden für alle F–F-Abstände zwischen einem fehlgeordneten und einem nicht fehlgeordneten Fluoratom Abstandsbeschränkungen eingeführt, damit sie einander gleich wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55340, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [14] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, Kap. 7; *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [15] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [16] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2428.
- [17] a) R. J. Gillespie: *Molecular Geometry*, van Nostrand, London 1972. Für eine physikalische Abhandlung über VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) siehe b) R. F. Bader, R. J. Gillespie, P. J. McDougall in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Hrsg.): *From Atoms to Polymers: Isoelectronic Analogies*, Ser. 11, VCH Publishers, New York 1989, S. 1–51.
- [18] Wie von einem Gutachter angemerkt, würde ein alternativer Ansatz so aussehen, daß ein Elektron aus einem doppelt besetzten, nicht bindenden Tellur-p-Orbital (b_2), das senkrecht zur TeN_2 -Ebene ist, entfernt wird. Dieses Modell entspricht der MO-Beschreibung eines einsamen Elektronenpaares am Sauerstoffatom in H_2O . Für eine kritische Betrachtung dieser Beschreibung siehe [17b], S. 32.

Synthese des ersten Nitridodecametall-Clusters; Kristallstrukturanalyse und ^{14}N -NMR-Untersuchungen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]^{--}$

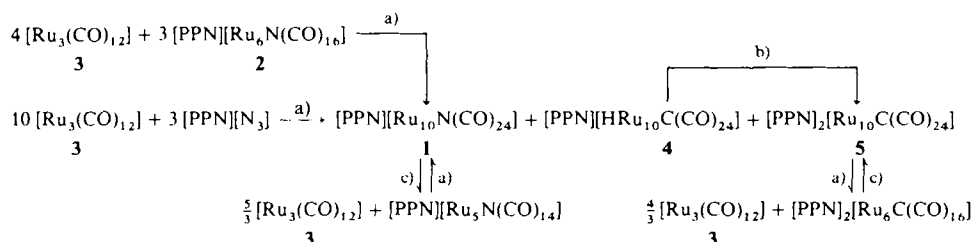
Von Philip J. Bailey, Gráinne C. Conole, Brian F. G. Johnson, Jack Lewis*, Mary McPartlin*, Adrian Moule und Della A. Wilkinson

Die Chemie von Nitrido-Clustern ist von großem Interesse, da sie Modellsysteme für die Untersuchung derjenigen Verbindungen, die bei heterogenen Katalysen bei der Chemosorption von Stickstoff und Stickstoffverbindungen an Metalloberflächen gebildet werden, liefert^[1]. Zwar wurden große Nitrido-Cluster von Cobalt und Rhodium beschrieben^[2], doch die Synthese von vielkernigen Carbonylnitrido-Clustern der Eisentriade erwies sich als schwierig, da die CO-Liganden zur Spaltung neigen und so Carbidoanaloge entstehen, die die Nitrido-Cluster verunreinigen und von ihnen auch nur schwer abzutrennen sind. Wir berichten hier über den ersten Nitridodecametall-Cluster, das Monoanion $[\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]^-$ **1**, der durch eine Redoxkondensation des sechskernigen Nitrido-Clusters $[\text{Ru}_6\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$ **2** mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ **3** sauber hergestellt werden konnte. Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigen, daß die $[\text{Ru}_6\text{N}]$ -Einheit intakt geblieben ist und ein Nitrido-Cluster mit einem vierfach überdachten oktaedrischen Metallgerüst, das man bisher nur von Carbido- oder Hydrido-Verbindungen kannte^[3–5], entstanden ist.

[*] Prof. Lord Lewis, Dr. P. J. Bailey, Prof. B. F. G. Johnson, Dr. A. Moule, Dr. D. A. Wilkinson
University Chemical Laboratories
GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Prof. M. McPartlin, Dr. G. C. Conole
School of Chemistry, The Polytechnic of North London
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)

[**] Wir danken dem Science and Engineering Research Council (SERC) für Stipendien (G. C. C., A. M., D. A. W.).

Zuerst stellten wir den zehnkernigen Nitrido-Cluster **1** durch direkte, stöchiometrische Reaktion des Azid-Salzes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{N}_3]$ mit dem Triruthenium-Cluster **3** in Diethylenglycoldimethylether unter Rückfluß bei 162 °C her (Schema 1). Dieser Weg liefert mäßige Ausbeuten an **1** und ist ungünstig, da er neben dem Carbido-Dianion $[\text{Ru}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ **5** auch das Carbido-Monoanion $[\text{HRu}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^-$ **4** in größeren Mengen ergibt, und sich **4** von **1** chromatographisch nicht leicht abtrennen läßt. Die Deprotonierung von **4** zum Dianion **5** und anschließende Dünnschichtchromatographie ermöglicht die Abtrennung des Nitrido-Clusters **1**, doch zeigte das ^1H -NMR-Spektrum dennoch ein schwaches Signal eines hydridischen Protons, das auf Verunreinigung durch verbliebene Spuren von **4** hinwies.



Schema 1. a) Diethylenglycoldimethylether, 162 °C, 3 h. Die Reaktion von **3** mit dem Azidsalz liefert die Ru_{10} -Cluster in wechselnden Verhältnissen. Die Herkunft des Hydrido-Liganden ist unklar; wahrscheinlich stammt er von Spuren von H_2O im Lösungsmittel. b) Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), CH_2Cl_2 , 5 min. c) CO, 1 atm., 5 min, CH_2Cl_2 . PPN = $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$.

Die kürzlich publizierte Synthese des Carbido-decaruthenium-Dianions **5**^[4] durch Redoxkondensation des interstitiellen Carbido-Dianions $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ **3** lieferte die Idee zu einem neuen Syntheseweg von $[\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]^-$ **1**. Der direkte Aufbau des zehnkernigen Clusters aus dem bekannten^[6] oktaedrischen Cluster $[\text{Ru}_6\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$ **2**, in dem das Stickstoffzentrum bereits vorgebildet ist, und **3** ergab nun **1** in guter Ausbeute ohne Carbido-Cluster-Verunreinigungen (Schema 1).

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salzes von **1**^[7] zeigt, daß dieser Nitrido-Cluster ein bislang nur für Carbido- und Hydrido-Cluster bekanntes, vierfach überdachtes Oktaedergerüst hat (Abb. 1). Die Gesamtstruk-

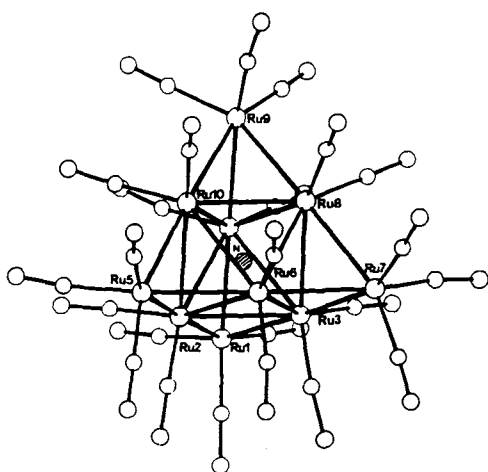


Abb. 1. Die Struktur des Nitrido-Monoanions $[\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]^-$ **1**. Wichtigste Ru-Ru-Abstände [Å] (maximale Standardabweichung 0.005 Å): Ru2-Ru3 2.884, Ru2-Ru4 2.854, Ru2-Ru6 2.849, Ru2-Ru10 2.845, Ru3-Ru4 2.846, Ru3-Ru6 2.855, Ru3-Ru8 2.862, Ru4-Ru8 2.864, Ru4-Ru10 2.861, Ru6-Ru8 2.855, Ru6-Ru10 2.856, Ru3-Ru10 2.842, Ru1-Ru2 2.761, Ru1-Ru3 2.790, Ru1-Ru4 2.767, Ru5-Ru2 2.789, Ru5-Ru6 2.774, Ru5-Ru10 2.791, Ru7-Ru3 2.773, Ru7-Ru6 2.778, Ru7-Ru8 2.781, Ru9-Ru4 2.780, Ru9-Ru8 2.787, Ru9-Ru10 2.783; ausgewählte Bindungslängen Ru-C(Carbonyl) 1.70–1.90(5), C-O 1.12–1.28(5), Ru-N(Nitrido) 1.97(3)–2.08(2).

tur ist von der in Röntgenstrukturanalysen des formal isoelektronischen Carbido-monohydrido-Clusters **4**^[2] gefundenen fast nicht unterscheidbar; es bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Bindungslängen von äquivalenten Bindungen in den beiden isomorphen Verbindungen. Zunächst war die Natur des Syntheseweges ein Anhaltspunkt dafür, daß das Reaktionsprodukt der Nitrido-Cluster **1** ist, später auch die Ergebnisse der Strukturanalyse, die bei der Verfeinerung des Zentralatoms einen unglaublich niedrigen Wert für den Temperaturfaktor ergaben, wenn Kohlenstoff anstatt Stickstoff als Zentralatom angenommen wurde.

Das ^{14}N -NMR-Spektrum von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]$ ^[8] bestätigt eindeutig das Vorliegen eines interstitiellen Stickstoffatoms. Das Singulett bei $\delta = 410$ kann dem Nitrido-Li-

ganden zugeordnet werden, das zweite bei $\delta = 310$ dem Stickstoffatom des Gegenions. Die Resonanzfrequenz des interstitiellen Stickstoffatoms ist verglichen mit der von $[\text{Ru}_6\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$ **2** ($\delta = 538$)^[6] zu niedrigerer Frequenz verschoben. Eine ähnliche Tendenz ist bei den ^{13}C -NMR-Spektren der analogen Carbido-Cluster $[\text{Ru}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ ($\delta = 362$)^[5] und $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ($\delta = 461.2$) zu beobachten^[9].

Die Reaktion von **1** mit Kohlenmonoxid (1 atm, 20 °C in CH_2Cl_2) führt innerhalb von fünf Minuten zur quantitativen Umsetzung zu $[\text{Ru}_5\text{N}(\text{CO})_{14}]^-$ und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ **3** (Schema 1). Wie bereits gezeigt wurde, zersetzt sich auch die Vorstufe $[\text{Ru}_6\text{N}(\text{CO})_{16}]^-$ **2** in Gegenwart von überschüssigem CO zu diesen Verbindungen^[6], so daß **2** wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei der Zersetzung zum Ru_5 -Cluster ist und somit die Synthese von **1** reversibel. Deshalb behandelten wir den Carbido-decaruthenium-Cluster $[\text{Ru}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ **5** unter den gleichen milden Bedingungen mit Kohlenmonoxid. **5** wurde ebenfalls vollständig zu $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ und **3** abgebaut, d.h. auch die Synthese von **5** ist reversibel. Die Tatsache, daß der Abbau von **5** nicht bis zum fünfkernigen Cluster erfolgt, ist ein Hinweis darauf, daß Carbido- im Vergleich zu Nitrido-Liganden besser den Zusammenhalt eines Clusters gewährleisten können. In diesem Zusammenhang ist von Bedeutung, daß die Umwandlung von $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ in $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$ verschärfte Bedingungen (90 atm, 100 °C) erfordert^[10]. Das Verhalten dieser Decaruthenium-Cluster steht in auffälligem Gegensatz zu dem des Decaoctium-Clusters $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$, der auch unter extremen Bedingungen nicht durch CO abgebaut wird^[11].

Es hat sich herausgestellt, daß die Reaktion eines Hexaruthenium-Clusters mit interstitiellem Atom mit **3** nicht prinzipiell zu vierfach überdachten oktaedrischen Clustern führt, da die Reaktion des oktaedrischen Hydrido-Clusters $[\text{Ru}_6\text{H}(\text{CO})_{18}]^-$ mit **3** $[\text{H}_2\text{Ru}_{10}(\text{CO})_{25}]^{2-}$ ergibt. Dessen ungewöhnliche Struktur beruht auf der Überdachung eines Polyeders, das durch Verschmelzen eines Oktaeders mit einer quadratischen Pyramide gebildet wird. Diese Struktur hängt vermutlich auch mit der Notwendigkeit zur Koordination eines weiteren Carbonyl-Liganden auf der Cluster-Oberflä-

che zusammen, da sowohl diese Struktur als auch das vierfach überdachte Oktaeder die gleiche Polyeder-Elektronenzahl von 134 aufweisen^[12].

Eingegangen am 19. Juli 1991 [Z 4808]

- [1] T. Pignet, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **40** (1975) 212; R. Eisenberg, D. E. Hendriksen, *Adv. Catal.* **28** (1979) 79; A. Czaka, K. Aika, *Catal. Sci. Technol.* **3** (1981) 87.
- [2] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 26, zit. Lit.
- [3] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 224; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2099; P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 49; D. Braga, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *ibid.* **1983**, 241.
- [4] T. Chihara, R. Komoto, H. Yamazaki, Y. Matsuura, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 964.
- [5] P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Organomet. Chem.* **337** (1989) C 17; P. J. Bailey, M. J. Duer, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. C. Conole, M. McPartlin, H. R. Powell, C. E. Anson, *ibid.* **383** (1990) 441.
- [6] M. L. Blohm, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **4** (1985) 45.
- [7] Kristalldaten für $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]$ **1**: $\text{C}_{61}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{24}\text{P}_2\text{Ru}_{10}$, $M = 2319.87$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.763(2)$, $b = 17.817(4)$, $c = 35.330(5)$ Å, $\beta = 94.33(2)^\circ$, $V = 7383.38$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.09$ g cm⁻³, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 19.72$ cm⁻¹, $F(000) = 4432$. Datensammlung auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer im Bereich $\theta = 3-25^\circ$, Scan-Breite 0.90° , Verfeinerung bis $R = 0.0613$, $R_w = 0.0582$, unter Verwendung von 2300 absorptionskorrigierten Reflexen mit $I/\sigma(I) \geq 3.0$. Das Nitrido-N-Atom und alle Atome des Monoanions, die annähernd spiegelsymmetrisch sind, liegen dicht an der ac -Fläche der Elementarzelle. Dies bedeutet, daß benachbarte Monoanionen, die durch eine Gleitspiegelung c erzeugt werden, über eine nichtkristallographische Translation von $c/2$ miteinander näherungsweise in Beziehung stehen, was dazu führt, daß alle Reflexe mit $l = 2n + 1$ schwach sind. Eine zufriedenstellende Verfeinerung wurde erreicht, indem die pseudo-symmetrie-verwandten Hälften des Monoanions in alternierenden Cycles verfeinert wurden.
- [8] ¹⁴N-NMR-Spektrum aufgenommen bei 28.90 MHz von ca. 30 mg $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ru}_{10}\text{N}(\text{CO})_{24}]$ in 0.5 mL CD_2Cl_2 . Nitromethan wurde als zweiter, interner Standard verwendet [$\delta(^{14}\text{N}, \text{NH}_3) = 0$].
- [9] J. S. Bradley, *Adv. Organometal. Chem.* **22** (1983) 1, zit. Lit.
- [10] D. F. Farrer, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. N. Nicholls, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 415.
- [11] P. F. Jackson, *PhD Thesis*, Cambridge University.
- [12] P. J. Bailey, E. Charalambous, J. Hoyle, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1443.

Synthese und Struktur von Ethynylisocyanid**

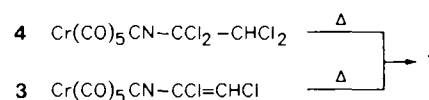
Von Michael Krüger, Helmut Dreizler*, Dagmar Preugschat und Dieter Lentz*

Die Substanzklasse der Alkynylisocyanide ist bisher experimentell nicht zugänglich gewesen. Wir berichten nun über die Synthese und Gasphasen-Struktur der Stammverbindung Ethynylisocyanid **1**^[1], die eine unerwartet hohe Stabilität bezüglich Polymerisation und Isomerisierung aufweist. Während das zu **1** konstitutionsisomere Ethynylcyanid **2** vor mehr als 70 Jahren erstmals beschrieben wurde^[2] und seit seinem

radioastronomischen Nachweis im interstellaren Raum durch Turner^[3] als „klassisches“ interstellares Molekül gilt, schlugen alle bisherigen Versuche zur Erzeugung von **1** fehl^[4]. Die Synthese eines Ethynylisocyanid-Liganden an einem Pentacarbonylchrom-Fragment durch Dehalogenierung von Pentacarbonyl(1,2-dichlorvinylisocyanid)chrom **3** oder durch Dehydrohalogenierung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{CN}-\text{CCl}=\text{CH}_2)]$ gelang ebenfalls nicht^[5].



In mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen zur Pyrolyse von partiell halogenierten (Alkylisocyanid)pentacarbonylchrom-Komplexen konnten wir **2** nachweisen. Wir vermuteten, daß es durch Isomerisierung^[6] von **1** entstanden war, und synthetisierten **3**^[5a] sowie Pentacarbonyl(1,1,2,2-tetrachlorethylisocyanid)chrom **4**^[7]. Blitz-Vakuumpyrolyse von **3** oder **4** bei 240°C liefert Ethynylisocyanid **1** (Schema 1), das durch sein Mikrowellenspektrum und Gasphasen-FT-IR-Spektrum charakterisiert wurde.



Schema 1. Synthese von **1**. Δ : Temperatur 240°C, Druck 1–10 Pa.

Ethynylisocyanid **1** kann aus **3** im 10-mg-Maßstab isomerenrein hergestellt werden, bei der Synthese aus **4** läßt sich eine partielle Isomerisierung von **1** zu **2** nicht vermeiden. **1** ist bei -196°C mehrere Wochen und bei Raumtemperatur in der Gasphase bei einem Partialdruck von wenigen Torr einige Tage haltbar. In der kondensierten Phase tritt bei langsamem Auftauen von farblosem **1** oberhalb von ca. -80°C Braunfärbung ein. Das Isocyanid ist sehr flüchtig, so passiert es bei der fraktionierenden Kondensation im Vakuum (1 Pa) eine auf -120°C gekühlte Falle. **1** weist den für Isocyanide typischen, intensiven Geruch auf.

Abbildung 1 zeigt die Gasphasen-FT-IR-Spektren von **1** und **2**. Man erkennt, daß sich die Spektren sowohl in ihrer Bandenlage als auch in der Intensität der Banden unterscheiden. Die Schwingungsfrequenzen von **1** stimmen gut mit berechneten Daten^[1a] überein.

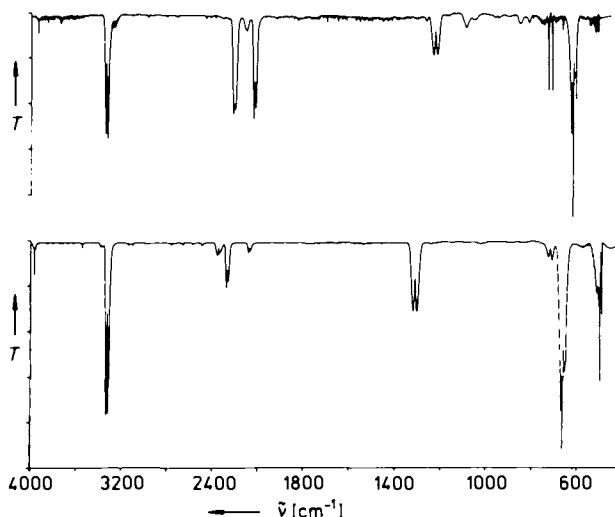


Abb. 1. Gasphasen-FT-IR-Spektren von $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}$ **1** oben und $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ **2** unten. T = Transmission.

[*] Prof. Dr. H. Dreizler, Dipl.-Chem. M. Krüger
Institut für Physikalische Chemie
Abteilung Chemische Physik der Universität
Ludewig-Meyn-Straße 8, W-2300 Kiel 1
Priv.-Doz. Dr. D. Lentz, Dipl.-Chem. D. Preugschat
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Schleswig-Holstein und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ der Freien Universität Berlin und der Technischen Universität Berlin gefördert. Wir danken Prof. Dr. H. Mäder, Dr. W. Stahl und Dr. N. Heineking, Kiel, für viele anregende Diskussionen.