

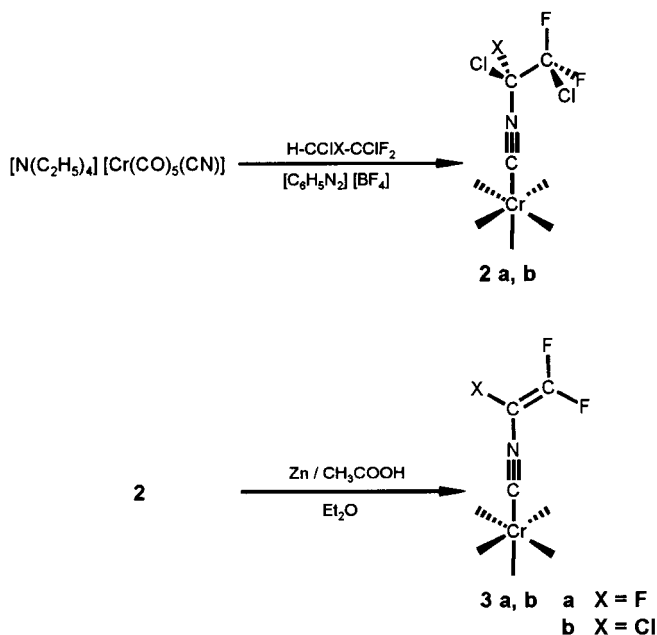
Cyanisocyanacetylen, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}^{**}$

Christoph Bartel, Peter Botschwina,* Hans Bürger,*
Antonio Guarnieri,* Änne Heyl, Aiko Huckauf,
Dieter Lentz,* Tatjana Merzliak und El Bachir Mkadmi

Mehr als 100 Jahre nach der Synthese der ersten Isocyanide, Ethylisocyanid durch Gautier^[1] und Phenylisocyanid durch Hofmann,^[2] berichteten wir über die Synthese, eine Mikrowellenstudie und die Struktur des bisher einzigen Alkynylisocyanids $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{NC}$,^[3] das wenig später von Kawaguchi et al.^[4] in der interstellaren Molekülwolke TMC1 nachgewiesen wurde. An Cyan- und Isocyanopolyinen besteht allgemein ein großes Interesse im Hinblick auf deren Vorkommen im interstellaren Raum. Der Aufbau von Alkynylisocyaniden als Liganden am Metallkomplexfragment $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})]$ ($\text{R} = \text{H}$, SiMe_3 , C_6H_5) gelang Fehlhämmer et al.^[5] Ethynylisocyanid ($\text{R} = \text{H}$) ist der Grundkörper der Isocyanopolyine, der Isomere der Cyanopolyine, die von Kroto et al. intensiv untersucht wurden.^[6] Das einfachste Cyanisocyanopolyin $\text{CN}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{CN}$ ($n=1$) konnte zwar in einer Argonmatrix bei 16 K photochemisch erhalten und IR-spektroskopisch^[7] durch Vergleich mit Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen^[8] identifiziert werden. Eine gezielte Synthese, die die Bildung ausreichender Mengen für die Aufnahme von Rotations- und hochaufgelösten IR-Spektren ermöglicht hätte, gelang bisher allerdings nicht.

Unsere Synthesestrategie zur Herstellung von $\text{CN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ **1** und $\text{CN}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{H}$ ($n=2$) geht von den in guten Ausbeuten synthetisierbaren 2,2-difluorsubstituierten Ethenylisocyanid-Komplexen **3a**^[9] und **3b** aus, deren Substituenten durch nucleophile Substitutionen variiert werden können. Das Metallkomplexfragment kann dabei zugleich mehrere Aufgaben übernehmen: Erstens ermöglicht es den Aufbau der Komplexe in zwei Stufen durch radikalische

Alkylierung von Tetraethylammoniumpentacarbonyl(cyano)-chromat(o) zu den halogenierten Ethylisocyanidkomplexen **2a** und **2b** und anschließende Dehalogenierung mit Zink in Diethylether/Essigsäure (Schema 1). Zweitens dient das $[(\text{CO})_5\text{Cr}]$ -Fragment als Schutzgruppe, welche die bei halogenierten Isocyaniden leicht eintretende Polymerisation verhindert.^[10] Drittens wird das bei der Vakuumpyrolyse freigesetzte feinverteilte Metall zur Bildung der C-C-Dreifachbindung durch Enthaloxygenierung benötigt, die wegen der Festigkeit der C-F-Bindung besonders problematisch erscheint.



Schema 1. Synthese von **2a, b** und **3a, b**.

Die nucleophile Substitution eines β -ständigen Fluoratoms gelingt unter bemerkenswert milden Bedingungen mit unterschiedlichen Nucleophilen. Umsetzungen von **3a, b** mit Kaliumcyanid und den Alkynyl-Grignard-Verbindungen $\text{RC}\equiv\text{CMgBr}$ ($\text{R} = \text{H}$, SiMe_3 , C_6H_5) liefern die Komplexe **4a, b** bzw. **5a–f**, deren für spektroskopische Untersuchungen wichtige Isotopenmarkierungen zu ^{13}CN -**4b** und C^{15}N -**4b** leicht möglich sind (Schema 2). Ausschließlich das β -Kohlenstoffatom wird nucleophil angegriffen.

Die Pyrolyse von **4b** zu Cyanisocyanacetylen (3-Isocyan-2-propinnitril) **1** verläuft weit komplexer als die von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CN}-\text{CCl}=\text{CClH})]$ zu $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{NC}$ (Schema 3).^[4] Die identifizierten Pyrolyseprodukte bestehen im wesentlichen aus nicht-umgesetztem **4b**, Kohlenmonoxid, 1-Chlor-2-cyan-2-fluorethenylisocyanid **6** und **1**. Dieses kondensiert bei der Vakuumpyrolyse in der auf -196°C gekühlten Falle und läßt sich von **6** durch fraktionierte Kondensation im Vakuum abtrennen. Die zweifelsfreie experimentelle Charakterisierung der binären Kohlenstoffstickstoffverbindung **1** gelang durch Massenspektren, hochaufgelöste IR-Spektren im Wellenzahlenbereich $2000-2400\text{ cm}^{-1}$ und vor allem durch die bei einem linearen Molekül besonders aussagekräftigen Millimeterwellen(MMW)-Spektren. MS-, IR- sowie ein- und zweidimensionale ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Spektren ermöglichten zusätzlich den Nachweis der beiden isomeren Ethenylisocyanide **6**.

[*] Prof. Dr. P. Botschwina, Ä. Heyl, T. Merzliak
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Tammannstraße 20, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3144
E-mail: pbotsch@gwdg.de

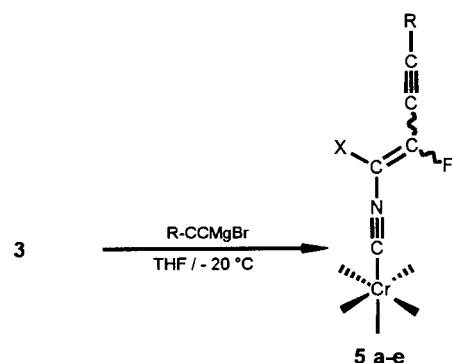
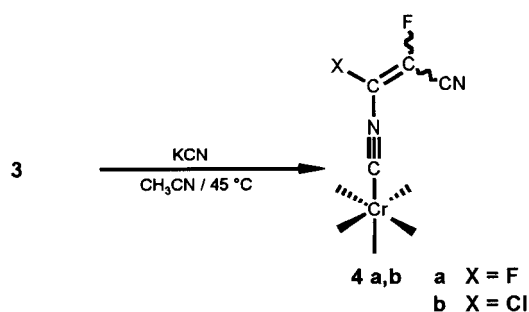
Prof. Dr. H. Bürger, Dr. El B. Mkadmi
Anorganische Chemie der Universität
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal
Fax: (+49) 202-4392901
E-mail: buerger1@uni-wuppertal.de

Prof. Dr. A. Guarnieri, A. Huckauf
Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik
Technische Fakultät der Universität
Kaiserstraße 2, D-24143 Kiel
Fax: (+49) 431-77572-453
E-mail: ag@techfak.uni-kiel.de

Priv. Doz. Dr. Dieter Lentz, C. Bartel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien
Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Fax: (+49) 30-838-2424
E-mail: lentz@chemie.fu-berlin.de

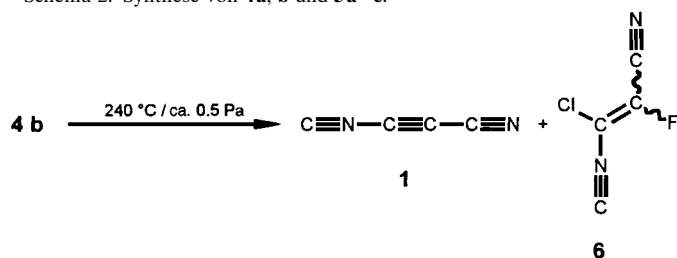
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Nach IUPAC ist die Verbindung als 3-Isocyan-2-propinnitril zu bezeichnen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



5	a	b	c	d	e
X	F	Cl	F	Cl	F
R	H	H	C ₆ H ₅	SiMe ₃	SiMe ₃

Schema 2. Synthese von 4a, b und 5a–e.



Schema 3. Synthese von 1 und 6.

Neue Ab-initio-Rechnungen (CCSD(T)-Methode^[11] unter Verwendung des Basissatzes cc-pVTZ^[12] von Dunning), über deren Ergebnisse zum Teil berichtet wurde,^[13] ergaben die in Abbildung 1 dargestellte Gleichgewichtsstruktur (a), die bezüg-

lich systematischer Fehler in Analogie zu HC₅N^[14] und HC₂NC^[15] korrigiert wurde (b). Mit der resultierenden Gleichgewichtsstruktur (b) beträgt die Gleichgewichtsrotationskonstante B_e für ¹⁴N¹²C₃¹⁴N¹²C 1408.58 MHz. Unter Verwendung des kubischen CCSD(T)-Kraftfelds läßt sich mit der Störungstheorie zweiter Ordnung im Raum der Normalkoordinaten^[16] die Differenz $B_0 - B_e$ zu 1.05 MHz berechnen und damit die Vorhersage $B_0 = 1409.63$ MHz machen, die sich als sehr nützliche Grundlage für die Suche nach 1 im MMW-Spektrum erwies.

Ausgehend von den Komplexen 4b und C¹⁵N-4b konnten insgesamt zehn Isotopomere MMW-spektroskopisch untersucht werden. Aus den gemessenen Grundzustandsrotationskonstanten B_0 (Tabelle 1) lassen sich unter Verwendung von

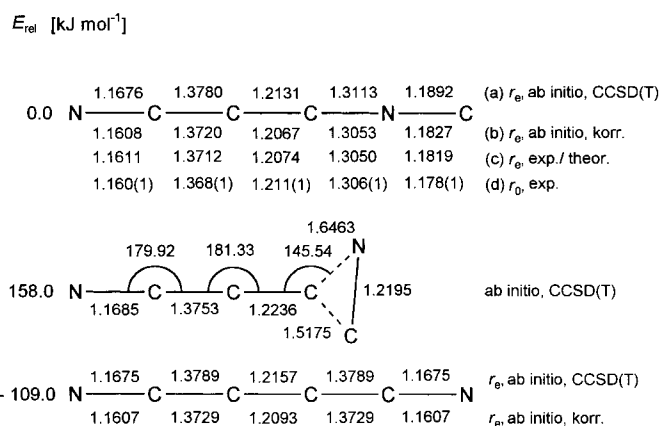


Abb. 1. Strukturdaten von 1 (oben) und von Dicyanacetylen (unten) sowie von einer planaren Übergangsstruktur, die bei der Isomerisierung auftritt und einem Sattelpunkt auf der Potentialhyperfläche entspricht (Mitte). Angegeben sind die auf 1 bezogenen Energien (links), die mit den verschiedenen Methoden (rechts) erhaltenen Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. CCSD(T) = coupled cluster single, double and triple excitations.

mit Ab-initio-Methoden berechneten Rotationsschwingungskopplungskonstanten die zugehörigen Gleichgewichtswerte B_e in sehr guter Näherung berechnen (Tabelle 1). Durch Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme wird daraus die numerisch sehr stabile Gleichgewichtsstruk-

Tabelle 1. Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten für verschiedene Isotopomere von 1.

Isotopomer	B_0 [MHz] ^[a]	B_e [MHz] ^[b]	D_0 [Hz] ^[a]	D_e [Hz] ^[c]	N	σ_{Fit} [kHz]
NCCCNC	1409.975270(26) ^[d]	1408.923	34.5472(37) ^[d]	31.8	46	6 ^[d]
N ¹³ CCCNC	1395.68724(30)	1394.655	34.20(12)	31.4	12	16
NC ¹³ CCNC	1408.75194(19)	1407.729	34.483(79)	31.8	14	11
NCC ¹³ CNC	1408.30202(19)	1407.262	34.320(86)	31.8	12	9
NCCCN ¹³ C	1372.62445(20)	1371.575	32.432(73)	30.0	12	9
¹⁵ NCCCNC	1374.080484(75)	1373.047	32.805(31)	30.2	10	3
¹⁵ N ¹³ CCCNC	1361.05560(56)	1360.042	31.93(23)	29.7	6	15
¹⁵ NC ¹³ CCNC	1373.07526(38)	1372.070	32.85(16)	30.1	8	11
¹⁵ NCC ¹³ CNC	1372.29168(41)	1371.271	32.27(16)	30.1	7	12
¹⁵ NCCCN ¹³ C	1337.69348(25)	1336.663	31.262(97)	28.4	7	7

[a] Millimeterwellenspektroskopisch erhaltene experimentelle Werte. [b] Berechnet nach $B_e \approx B_0(\text{exp.}) + \sum \alpha_i(\text{theor.})d_i/2$, wobei α_i die Rotationsschwingungskopplungskonstante und d_i der Entartungsgrad der mit dem Index i gekennzeichneten Schwingungsmoden (d_i : 1 für Streckschwingung, 2 für Knickschwingungen) sind. [c] Berechnet unter Verwendung der korrigierten Gleichgewichtsstruktur (siehe Abb. 1) und der quadratischen Kraftkonstanten für die Streckschwingungen (CCSD(T)/cc-pVTZ). [d] Die in der Tabelle aufgeführten experimentellen Konstanten des Hauptisotopomers beziehen sich auf eine Anpassung, bei dem die Zentrifugalverzerrungskonstante 6. Ordnung einbezogen wurde; aus der Anpassung ergab sich $H_0 = 2.08 \times 10^{-6}$ Hz. Bei allen übrigen Isotopomeren ließ sich H_0 aus den vorliegenden Meßdaten nicht bestimmen und wurde gleich null gesetzt. N = Zahl gemeinsamer Linien.

tur (c) erhalten, die im Rahmen der geschätzten Fehler (ca. 0.0005 Å für beide Strukturen) mit der korrigierten CCSD(T)-Gleichgewichtsstruktur (b) (Abb. 1) übereinstimmt. Neben $C_5O^{[17]}$ ist **1** bisher das größte lineare Molekül, für das eine Gleichgewichtsstruktur mit der gemischt experimentell/theoretischen Methode ermittelt werden konnte. Die allein experimentell erhaltene r_0 -Struktur (d) von **1** wurde aus den Rotationskonstanten B_0 aller zehn untersuchten Isotopomere bestimmt. Der Vergleich mit den Strukturen von $HCCNC^{[3]}$ und $HCCCN^{[18]}$ zeigt, daß sämtliche Dreifachbindungen bei **1** infolge zunehmender Konjugation etwas verlängert sind, während die Einfachbindungen verkürzt sind.

Die hochaufgelösten IR-Spektren sind wegen der Anwesenheit von bisher noch nicht analysierten „heißen“ Banden sehr dicht. Jedoch konnten die drei nach theoretischen Vorhersagen^[8] sehr intensiven Schwingungsbanden ν_1 , ν_2 und ν_3 mit abgeschätzten relativen Intensitäten von 1.5:1:2 gut aufgelöst werden. Die mit hochauflösender IR-Spektroskopie erhaltenen spektroskopischen Konstanten von **1** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Sie stimmen mit den auf Grundlage der Ab-initio-Rechnungen gemachten Vorhersagen ausgezeichnet überein.

Tabelle 2. Mit hochauflösender IR-Spektroskopie erhaltene spektroskopische Konstanten von **1**.^[a]

	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\tilde{\nu}_3$
$\tilde{\nu}_0$ [cm ⁻¹] ^[b]	2295.72337(9)	2209.62521(4)	2052.98160(7)
$(B'' - B') \times 10^4$ [cm ⁻¹] ^[c]	1.7223(13)	1.16163(13)	0.8413(9)
$(D'' - D') \times 10^{10}$ [cm ⁻¹]	6.8(3)	0.115(8)	4.95(23)
J_{\max}	67	145	66
Zahl der Daten	110	233	126
$\sigma_{\text{Fit}} \times 10^4$ [cm ⁻¹]	4.1	3.6	3.7

[a] Für B'' und D'' wurden die Millimeterwellendaten (Tabelle 1) verwendet. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichung an. [b] Ergebnisse aus Ab-initio-Rechnungen mit der CEPA-1-Methode: $\tilde{\nu}_1 = 2320.7$, $\tilde{\nu}_2 = 2231.1$, $\tilde{\nu}_3 = 2061.3$ cm⁻¹.^[8] [c] Theoretische Vorhersagen: 1.69, 1.19 bzw. 0.90×10^{-4} [cm⁻¹].^[8]

Die Energiedifferenz zwischen den Potentialminima der Isomere $N \equiv C - C \equiv C - N \equiv C$ und $N \equiv C - C \equiv C - C \equiv N$ beträgt 109.0 kJ mol⁻¹ (Abb. 1). Dieser Wert verringert sich nach Einbeziehung der Nullpunktsenergie auf 107.6 kJ mol⁻¹. Der planare Sattelpunkt der zugehörigen Isomerisierung liegt 158.0 kJ mol⁻¹ über dem Energieminimum von **1**. Auf dem energetisch günstigsten Weg der Isomerisierung bleiben die Dreifachbindungen nahezu unverändert erhalten; lediglich die N-C-Bindung im dreigliedrigen Ring des Sattelpunkts wird um 0.031 Å ein wenig aufgeweitet.^[19]

Wegen des modularen Aufbaus der Vorstufen-Komplexe aus den leicht synthetisierbaren Ausgangsverbindungen **3** erscheint auch die gezielte Synthese weiterer Alkynylisocyanide, die im interstellaren Raum vorkommen können, möglich. Diese sollten sich nach eingehenden Studien mit diversen spektroskopischen Methoden vielleicht auch radioastronomisch nachweisen lassen. Für den Chemiker wären diese multifunktionellen Alkynyl- und Alkenylisocyanide interessante Synthesebausteine und Komplexliganden, ein eingehendes Studium ihrer chemischen Eigenschaften wird allerdings dadurch eingeschränkt, daß derzeit nur geringe Mengen synthetisiert werden können.

Experimentelles

Hochaufgelöstes IR-Spektrum: Ein hochaufgelöstes IR-Spektrum von **1** wurde bei Raumtemperatur zwischen 1800 und 2400 cm⁻¹ mit einem Bruker-120HR-Interferometer aufgenommen. Dieses war mit einer Global-IR-Lichtquelle, einem KBr-Strahlenteiler und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten InSb-Detektor ausgerüstet. Ein Bandpaßfilter wurde verwendet und die Auflösung (reziproke maximale optische Wegdifferenz) auf 2.3×10^{-3} cm⁻¹ eingestellt. Zur Kalibrierung wurden die Linien von OCS genutzt.^[20] Unter Verwendung einer 28 cm langen Gas-IR-Zelle wurden bei einem Gesamtgasdruck von etwa 200 Pa insgesamt 320 Einzelmessungen addiert. Unter diesen Bedingungen hatte die stärkste Linie eine Transmission von ca. 75 %. Die Linien wurden mit dem interaktiv verwendbaren Loomis-Wood-Programm zugeordnet.^[21]

Millimeterwellenspektrum: Die Rotationsspektren wurden nach dem Quellaufbauverfahren unter Verwendung eines in Lit. [22] eingehend beschriebenen MMW-Spektrometers aufgenommen. Im Frequenzbereich von 40 bis 120 GHz wurde als Strahlungsquelle ein Ku-Band-Backward-Wave-Oszillator (BWO) (HP-8695-A) sowie ein Klystron (OKI-20V10) (jeweils in Kombination mit einem aktiven Frequenzvervielfacher) eingesetzt, während der Bereich höherer Frequenzen (240 bis 315 GHz) ohne weitere Vervielfachung von einem russischen BWO (Istok-OB-30) abgedeckt wurde. Die Messungen wurden in einer 2.40 m langen, gläsernen freien Absorptionszelle bei einer Temperatur von 28 °C und einem Druck von 1 Pa durchgeführt. Als Detektor diente ein mit flüssigem Helium gekühltes InSb-Bolometer (Putley-Detektor). Die maximalen Fehler bei den so durchgeführten Frequenzmessungen liegen in der Größenordnung von ± 5 kHz.

Zur Analyse der Spektren wurden die gemessenen Absorptionsfrequenzen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an den für einen Übergang des Typs $J+1 \leftarrow J$ gültigen Ausdruck $\nu = 2B_0(J+1) - 4D_0(J+1)^3 + H_0(J+1)^3 - [(J+2)^3 - J^3]$ angepaßt.

Ab-initio-Rechnungen: Die Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Programm MOLPRO96,^[23] dessen CCSD(T)-Implementation in Lit. [24, 25] beschrieben ist, durchgeführt.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem 400-MHz-(¹H)-Mehrkern-NMR-Spektrometer bei 22 °C durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde, falls nicht anders angegeben, CDCl₃ verwendet. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (¹H, ¹³C) und Trichlorfluormethan (¹⁹F).

2b: Tetraethylammoniumpentacarbonyl(cyano)chromat(**0**) (5.37 g, 15.4 mmol) wird in 56 g 1,1,2-Trichlor-2,2-difluorethan suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Unter Rückflußkühlung (-5 °C) und Schutzgas wird Phenylidiazoniumtetrafluorborat (3.45 g, 18.0 mmol) zugegeben und die Suspension langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 4 h wird das Lösungsmittel bei -20 °C und 0.1 Pa entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wird an Kieselgel mit Pentan gereinigt. Die erste Fraktion wird bei 30 °C und 0.1 Pa an einen Kühlfinger (-25 °C) sublimiert. Schmp. 62 °C; ¹³C-NMR: $\delta = 212.6$ (s, CO_{trans}), 212.1 (s, CO_{cis}), 202.8 (s, NC), 124.7 (t, ¹J(C,F) = 303 Hz, CClF₂), 84.9 (t, ¹J(C,F) = 38 Hz, CCl₂); ¹⁹F-NMR: $\delta = -65.07$ (s, CClF₂); IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 1986$ (vs), 1955 (m), 1899 (w) cm⁻¹; MS (80 eV): m/z : 385 [M^+], 329 [$M^+ - 2CO$], 301 [$M^+ - 3CO$], 273 [$M^+ - 4CO$], 245 [$M^+ - 5CO$], 210 [$M^+ - 5CO - Cl$], 175 [$M^+ - 5CO - 2Cl$], 78 [CrCN⁺], 52 [Cr⁺].

3b: 2b (3.8 g, 9.8 mmol) wird in 50 mL Diethylether gelöst, mit Zinkstaub (6.4 g, 98.0 mmol) und 2 mL Eisessig versetzt. Nach 12 h Rühren wird die Suspension filtriert. Das Filtrat wurde an Kieselgel mit Pentan gereinigt. Aus der zweiten Fraktion wird das Produkt isoliert. Durch Sublimation bei 35 °C und 0.1 Pa an einen Kühlfinger (-25 °C) werden 2.47 g (7.8 mmol, 80 %) eines gelben Feststoffes erhalten. Schmp. 58 °C; ¹³C-NMR: $\delta = 214.6$ (s, CO_{trans}), 213.2 (s, CO_{cis}), 191.2 (s, NC), 156.8 (dd, ¹J(C,F) = 300, ¹J(C,F) = 294 Hz, CF₂), 86.3 (dd, ²J(C,F) = 51, ²J(C,F) = 39 Hz, CCl); ¹⁹F-NMR: $\delta = -80.64$ (d, ²J(F,F) = 11.4 Hz, 1F, CF₂), -87.97 (d, ²J(F,F) = 11.4 Hz, 1F, CF₂); IR (Pentan): $\tilde{\nu} = 2116$ (w), 2029 (s), 1977 (vs), 1946 (m), 1902 (vw), 1731 (m) cm⁻¹; MS (70 eV): m/z : 315 [M^+], 287 [$M^+ - CO$], 259 [$M^+ - 2CO$], 231 [$M^+ - 3CO$], 203 [$M^+ - 4CO$], 175 [$M^+ - 5CO$], 78 [CrCN⁺], 52 [Cr⁺].

4b: 3b (966 mg, 3.1 mmol) wird in 20 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst und auf 45 °C erwärmt. Kaliumcyanid (586 mg, 9.0 mmol) wird zugegeben.

Nach 45 min Rühren wird die Suspension auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Pentan eluiert. Es werden zwei Fraktionen erhalten. Aus der ersten wird nichtumgesetztes **3b** zurückgewonnen; die zweite enthält das Produkt. Durch Sublimation bei 35 °C und 0.1 Pa an einen Kühlfinger (–25 °C) werden 706 mg (71 %) eines gelben Feststoffes erhalten. Schmp. 64 °C; ¹³C-NMR: δ [2. Isomer] = 212.8 [212.6] (s, CO_{trans}), 212.0 (s, CO_{cis}), 203.8 [202.4] (d, ¹J(C,F) = 6 [5] Hz, NC), 131.3 [131.9] (d, ¹J(C,F) = 259 [256] Hz, CF), 115.2 [117.4] (d, ²J(C,F) = 33 [46] Hz, CCl), 109.4 [108.9] (d, ²J(C,F) = 40 [40] Hz, CN); ¹⁹F-NMR: δ [2. Isomer] = –122.06 [–129.99] (s, 1F, CF); IR (Pentan): $\tilde{\nu}$ = 1987 (vs), 1977 (m), 1955 (w), 1900 (vw) cm^{–1}; MS (80 eV): *m/z*: 322 [*M*⁺], 294 [*M*⁺ – CO], 266 [*M*⁺ – 2 CO], 238 [*M*⁺ – 3 CO], 210 [*M*⁺ – 4 CO], 182 [*M*⁺ – 5 CO], 78 [CrCN⁺ – 5 CO], 52 [Cr⁺].

15N-4b: ¹⁵N-NMR (CDCl₃, CH₃NO₂ ext.): δ [2. Isomer] = –90.5 [–91.9] (s, CF-CN); ¹³C-NMR [2. Isomer]: ¹J(N,C) = 18 [17], ²J(N,C) = 3 [4] Hz; ¹³C-**4b**: ¹³C-NMR [2. Isomer]: ¹J(C,C) = 116 [113], ²J(C,C) = 13 [11] Hz.

4a: Herstellung analog zu **4b**. Schmp. 35 °C; ¹³C-NMR: δ (*E*[Z]-Isomer) = 211.6 [211.6] (s, CO_{trans}), 211.51 [211.58] (s, CO_{cis}), 209.2 (s, NC), 137.5 [135.8] (dd, ¹J(C,F) = 265 [278], ²J(C,F) = 44 [37] Hz, CNCF), 123.7 [121.3] (dd, ¹J(C,F) = 240 [251], ²J(C,F) = 62 [38] Hz, CFCN), 108.1 [109.0] (dd, ²J(C,F) = 37 [36], ³J(C,F) = 10 [3] Hz, CN); ¹⁹F-NMR: δ (*E*[Z]-Isomer) = –114.8 [–90.0] (d, ³J(F,F) = 128 [3] Hz, 1F, NCCF), –165.8 [–156.7] (d, ³J(F,F) = 128 [3] Hz, 1F, CFCN); IR (Hexan): $\tilde{\nu}$ = 2015 (w), 1999 (vw), 1986 (vs), 1964 (br) cm^{–1}; MS (70 eV): *m/z*: 306 [*M*⁺], 278 [*M*⁺ – CO], 250 [*M*⁺ – 2 CO], 222 [*M*⁺ – 3 CO], 194 [*M*⁺ – 4 CO], 166 [*M*⁺ – 5 CO], 78 [CrCN⁺], 52 [Cr⁺].

5a–d: Allgemeine Verfahrensweise: Die Grignard-Verbindungen der Ethinderivate (2 Äquiv.) werden nach Standardmethoden^[26] in THF synthetisiert und mit **2** (1 Äquiv.) versetzt. Nach 2 h wird die Suspension mit der dreifachen Menge Pentan versetzt und filtriert. Man reinigt durch Sublimation bei 0.1 Pa an einen –20 °C kalten Kühlfinger.

5a: ¹H-NMR: δ (*E*[Z]-Isomer) = 4.10 [3.92] (dd, ⁴J(H,F) = 3 [3], ⁵J(H,F) = 1 [3] Hz, 1H, CCH); ¹⁹F-NMR: δ (*E*[Z]-Isomer) = –127.4 [–108.3] (d [s], ³J(F,F) = 127 Hz, 1F, CNCF), –147.5 [–137.8] (dd [d], ³J(F,F) = 127, ⁴J(H,F) = 3 [3] Hz, 1F, CFCCH); MS (70 eV): *m/z*: 305 [*M*⁺], 277 [*M*⁺ – CO], 249 [*M*⁺ – 2 CO], 221 [*M*⁺ – 3 CO], 193 [*M*⁺ – 4 CO], 165 [*M*⁺ – 5 CO], 52 [Cr⁺].

5b: Schmp. 32 °C; ¹H-NMR: δ [2. Isomer] = 4.00 [3.97] (d, ⁴J(H,F) = 3 [4] Hz, 1H, CH); ¹³C-NMR: δ [2. Isomer] = 214.5 [214.6] (s, CO_{trans}), 213.2 [213.0] (s, CO_{cis}), 189.0 [193.8] (s, NC), 142.2 [140.4] (dd, ¹J(C,F) = 251 [254], ²J(C,H) = 5 [6] Hz, CF), 110.8 [109.9] (d, ²J(C,F) = 52 [40] Hz, CCl), 93.2 [94.2] (dd, ¹J(C,H) = 261 [261], ³J(C,F) = 5 [5] Hz, CCH), 70.9 [71.3] (dd, ²J(C,H) = 51 [51], ²J(C,F) = 27 [25] Hz, CCH); ¹⁹F-NMR: δ [2. Isomer] = –110.54 [–105.50] (d, ⁴J(F,H) = 3 [4] Hz, 1F, CF).

5c: Schmp. (*E*[Z]-Isomer): 62 [105] °C; ¹⁹F-NMR: δ (*E*[Z]-Isomer) = –128.4 [–110.7] (d [s], ³J(F,F) = 127 Hz, CNCF), –143.4 [–133.6] (d [s], ³J(F,F) = 127 Hz, CFCC); MS (70 eV): *m/z*: 381 [*M*⁺], 353 [*M*⁺ – CO], 325 [*M*⁺ – 2 CO], 297 [*M*⁺ – 3 CO], 269 [*M*⁺ – 4 CO], 241 [*M*⁺ – 5 CO], 52 [Cr⁺].

5d: Schmp. (1. Isomer) 83 °C; ¹H-NMR: δ [2. Isomer] = 0.27 [0.27] (s, 9H, CH₃); ¹³C[¹H]-NMR (1. Isomer): δ = 214.9 (CO_{trans}), 213.1 (CO_{cis}), 192.4 (NC), 140.7 (d, ¹J(C,F) = 254 Hz, CF), 115.2 (d, ²J(C,F) = 4 Hz, CCSi), 108.8 (d, ²J(C,F) = 43 Hz, CCl), 90.7 (d, ²J(C,F) = 34 Hz, CCSi), –0.8 (s, CH₃); ¹³C-NMR (2. Isomer): δ = 214.8 (s, CO_{trans}), 213.3 (s, CO_{cis}), 186.9 (s, NC), 142.2 (d, ¹J(C,F) = 250 Hz, CF), 113.8 (m, CCSi), 109.5 (d, ²J(C,F) = 56 Hz, CCl), 90.2 (d, ²J(C,F) = 35 Hz, CCSi), –1.0 (¹J(C,H) = 122, ³J(C,H) = 2 Hz, CH₃); ¹⁹F-NMR: δ [2. Isomer] = –109.63 [–104.99] (s); IR (Pentan, 2. Isomer): $\tilde{\nu}$ = 2130 (vw), 2112 (w), 2020 (s), 1974 (vs), 1945 (s), 1843 (vw), 1652 (vw) cm^{–1}; MS (70 eV): *m/z*: 393 [*M*⁺], 337 [*M*⁺ – 2 CO], 309 [*M*⁺ – 3 CO], 281 [*M*⁺ – 4 CO], 253 [*M*⁺ – 5 CO], 132 [*M*⁺ – Cr(CO)₅ – SiMe₃], 52 [Cr⁺].

5e: ¹H-NMR: δ (*E*-Isomer) = 0.24 (s, 9H, CH₃); ¹³C-NMR: δ (*E*-Isomer) = 214.1 (s, CO_{trans}), 212.7 (s, CO_{cis}), 201.6 (d, ³J(C,F) = 8 Hz, NC), 136.0 (dd, ¹J(C,F) = 254, ²J(C,F) = 54 Hz, CNCF), 132.3 (dd, ¹J(C,H) = 237, ²J(C,F) = 56 Hz, CFCC), 117.1 (m, CCSi), 88.5 (dd, ²J(C,F) = 32, ³J(C,F) = 10 Hz, CCSi), –0.9 (q, ¹J(C,H) = 121 Hz); ¹⁹F-NMR: δ (*E*[Z]-Isomer) = –128.24 [–110.13] (d [s], ³J(F,F) = 127 Hz, NCCF), –144.28 [–134.81] (d, ³J(F,F) = 127 [3] Hz, CFCC); MS (70 eV): *m/z*: 377 [*M*⁺], 321 [*M*⁺ – 2 CO], 293 [*M*⁺ – 3 CO], 265 [*M*⁺ – 4 CO], 237 [*M*⁺ – 5 CO], 52 [Cr⁺].

1,6: 4b (526 mg) wird bei 0.1 Pa durch eine 20 cm lange, auf 240 °C geheizte Pyrolysezone gepumpt und das Pyrolysegas durch ein schlifftreies

Kühlfallensystem von –78 °C und –196 °C geleitet. Während der Pyrolyse schlägt sich in der Heizzone feinverteiltes Chrom ab. Dabei werden fünf Äquivalente Kohlenmonoxid frei. Die Pyrolysegeschwindigkeit wird so eingestellt, daß in der Apparatur ein Druck von etwa 0.5 Pa herrscht.

In der –78 °C kalten Kühlfalle wird nichtumgesetztes **4b** sublimiert. Die bei –196 °C kondensierten Pyrolysegase werden durch fraktionierte Kondensation bei 0.1 Pa und –100 °C in eine –196 °C kalte Kühlfalle gereinigt. In der Vorlage verbleibt im wesentlichen **6**. ¹³C-NMR(CD₂Cl₂, –45 °C): δ [2. Isomer] = {181.1} (s, CNC), 133.2 {134.6} (d, ¹J(C,F) = 271 [261] Hz, CF), 109.1 {108.7} (d, ²J(C,F) = 39 [39] Hz, CCl); ¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂, –45 °C): δ [2. Isomer] = –114.47 [–121.13] (s). Bei –196 °C wird neben anderen, in geringen Mengen vorliegenden, noch nicht identifizierten Gasen **1** kondensiert. IR (Gas): $\tilde{\nu}_1$ = 2296, $\tilde{\nu}_2$ = 2210 und $\tilde{\nu}_3$ = 2053 cm^{–1}.

Eingegangen am 28. Mai 1998 [Z11909]

Stichwörter: Alkine • Chrom • Isocyanide • Nitrile • Strukturaufklärung

- [1] A. Gautier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 142, 289; A. Gautier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1868**, 146, 124.
- [2] A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 114; A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1868**, 146, 107.
- [3] M. Krüger, H. Dreizler, D. Preugschat, D. Lentz, *Angew. Chem.* **1991**, 113, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1644.
- [4] K. Kawaguchi, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, N. Kaifu, *Astrophys. J.* **1992**, 386, L51.
- [5] R. Kunz, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 330.
- [6] Siehe z. B.: H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 111; R. F. Curl, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1566; H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1578; R. E. Smalley, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1594, zit. Lit.
- [7] A. Smith, G. Schallmoser, A. Thoma, V. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1776.
- [8] P. Botschwina, M. Horn, J. Flügge, S. Seeger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89, 2219; M. Horn, P. Botschwina, J. Flügge, *Theoret. Chim. Acta* **1994**, 88, 1.
- [9] D. Lentz, D. Preugschat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1523.
- [10] D. Lentz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1315.
- [11] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479.
- [12] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.
- [13] P. Botschwina, Ä. Heyl, M. Horn, vorgestellt auf dem 15th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy, Glasgow, Großbritannien, **1997** (Poster F17).
- [14] P. Botschwina, Ä. Heyl, M. Oswald, T. Hirano, *Spectrochim. Acta A* **1997**, 53, 1079.
- [15] P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 195, 427, **1992**, 200, 651.
- [16] I. M. Mills in *Molecular Spectroscopy: Modern research* (Hrsg.: K. N. Rao, C. W. Matthews), Academic Press, New York, **1972**, 115.
- [17] P. Botschwina, J. Flügge, P. Sebal, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9755.
- [18] M. D. Harmony, V. W. Laurie, R. L. Kuezkowski, R. E. Schwendeman, D. A. Ramsay, F. J. Lovas, W. J. Lafferty, A. G. Maki, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1979**, 9, 619.
- [19] Eine ausführlichere Diskussion der Potentialhyperfläche im Bereich des Sattelpunktes und ein Vergleich der mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse wird an anderer Stelle gegeben: P. Botschwina, V. Dyczmons, T. Merzliak, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] „Wavenumber Calibration Tables From Heterodyne Frequency Measurements“: A. G. Maki, J. S. Wells, *NIST Spec. Publ.* **1991**, 821.
- [21] J. Dooe, A. Guarnieri, W. Neustock, R. Schwarz, F. Winther, F. Hegelund, *Z. Naturforsch. A* **1989**, 44, 538.
- [22] B. P. Winnenwiser, J. Reinstädter, K. M. T. Yamada, J. Behrend, *J. Mol. Spectrosc.* **1989**, 136, 12.

- [23] MOLPRO96 ist ein Paket von Ab-initio-Programmen von H.-J. Werner und P. J. Knowles mit Beiträgen von J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. A. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, R. Lindh, M. E. Mura und T. Thorsteinson.
- [24] C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1.
- [25] M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 321.
- [26] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1988**.

Ca₂AuN: ein Nitrid mit unendlichen Zickzack-Ketten aus Goldatomen**

Paul F. Henry und Mark T. Weller*

Bei Untersuchungen ternärer Phasen im System Calcium/Gold/Stickstoff^[1] konnte Ca₂AuN charakterisiert werden,^[2] das in der kubischen Perovskit-Struktur kristallisiert. Viele Nitride kristallisieren in diesem Strukturtyp, z. B. Ca₃XN (X = P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb).^[3] Die Stickstoffatome sind in diesen Verbindungen oktaedrisch von Calciumatomen umgeben. Diese Oktaeder weisen gemeinsame Ecken auf und sind zu einem dreidimensionalen Gerüst verbunden. Hier berichten wir über die Synthese des neuen ternären Calciumauridnitrids (Ca²⁺)₂Au⁻N³⁻, das durch eine Synthese unter hohem Druck erhalten wurde, sowie über dessen strukturelle Charakterisierung, die durch Rietveld-Verfeinerungen von Neutronen- und Röntgenpulverdaten möglich wurde. Die Details der Strukturbestimmung werden an anderer Stelle veröffentlicht.^[4]

Die Atomlageparameter sowie die thermischen Versetzungsparameter sind in Tabelle 1 bzw. 2 aufgeführt. Das

Tabelle 1. Verfeinerte Atomparameter von Ca₂AuN. Raumgruppe *Cmcm*; $a = 3.58139(4)$, $b = 18.06421(19)$, $c = 4.91905(5)$ Å.

Atom	Wyckoff-Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$(U_i/U_{eq}) \times 100 [\text{Å}^2]$
Au	4c	0	0.04026(6)	¼	2.06
Ca1	4c	0	0.39767(9)	¼	1.36
Ca2	4c	0	0.21499(8)	¼	0.95
N	4c	0	-0.19337(4)	¼	0.84

Tabelle 2. Anisotrope Versetzungsparameter [$\text{Å}^2 \times 100$].^[a]

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Au	3.96(7)	1.26(5)	0.96(5)	0	0	0
Ca1	1.39(7)	1.10(7)	1.59(8)	0	0	0
Ca2	0.90(7)	0.99(8)	0.96(7)	0	0	0
N	0.86(4)	0.66(4)	1.00(4)	0	0	0

[a] Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors hat die Form: $[h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12} + \dots]$.

[*] Prof. M. T. Weller, Dr. P. F. Henry
Department of Chemistry, University of Southampton
Highfield, Southampton, SO17 1BJ (Großbritannien).
Fax: (+44) 1703-593592
E-mail: mtw@soton.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert (GR/J27059). Wir danken S. Hull von den Rutherford Appleton Laboratories für seine Hilfe beim Aufnehmen der Pulverneutronendiffraktogramme. Dr. M. Webster danken wir für seine Hilfe bei der Erstellung der Patterson-Karten.

hervorstechendste Merkmal der verfeinerten Struktur ist das Vorhandensein unendlicher, planarer Zickzack-Ketten aus Goldatomen parallel zur kristallographischen *c*-Achse (Abb. 1).

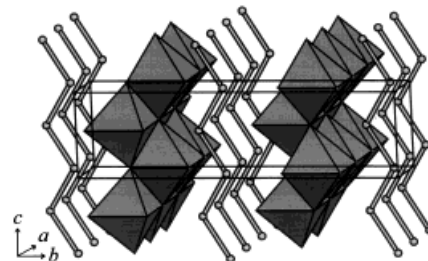


Abb. 1. Ansicht der verfeinerten Struktur von Ca₂AuN. Zu erkennen sind die Zickzack-Ketten aus Goldatomen, die parallel zur kristallographischen *c*-Achse verlaufen sowie die kantenverknüpften Ca₂N-Oktaeder.

Der anisotrope thermische Versetzungsparameter U_{11} des Goldatoms ist allerdings recht groß ($0.0396(7) \text{ Å}^2$), was auf geringe Abweichungen der Ketten von der Planarität hinweist. Alle Versuche, die Lagen der Goldatome auf fehlgeordneten Lagen zu verfeinern, mißlingen aber. Die Ketten sind regelmäßig und weisen Au-Au-Abstände von $2.857(1) \text{ Å}$ auf, die etwas kleiner sind als die in metallischem Gold (2.884 Å). Der Au-Au-Au-Bindungswinkel beträgt $118.80(7)^\circ$. Die Koordinationssphäre der Goldatome wird von jeweils sieben Calciumatomen vervollständigt, die zwischen $3.137(2)$ und $3.242(7) \text{ Å}$ entfernt sind (Abb. 2). Innerhalb einer

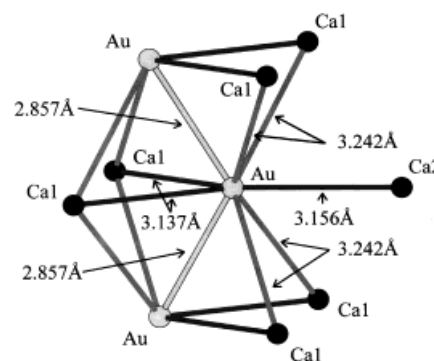


Abb. 2. Umgebung eines Goldatoms in Ca₂AuN. Zu erkennen ist die neunfache Koordination durch zwei Gold- und sieben Calciumatome.

Goldschicht liegen die einzelnen Ketten auf Deckung hintereinander, wobei der Abstand hintereinander liegender Atome die Gitterkonstante *a* ist. Die Goldketten in aufeinander folgenden Schichten sind um $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$ gegeneinander verschoben. Die Ca-N-Abstände von $2.431(1) - 2.490(1) \text{ Å}$ ähneln stark denen in $\alpha\text{-Ca}_3\text{N}_2$ ($2.451(1) - 2.482(2) \text{ Å}$).^[5]

Von Feststoffen mit aneinander gebundenen Goldatomen sind bisher folgende Strukturmodelle bekannt: lineare Ketten (z. B. KAuO₂),^[6] zweidimensionale Schichten (z. B. Au₂Th),^[7] dimere Einheiten (z. B. EuAuGe)^[8] sowie komplexe dreidimensionale Gerüste (z. B. eckenverknüpfte Doppeltetraeder in K₄Au₂Ge₂).^[9] Es ist postuliert worden, daß Zick-Zack-Ketten in der binären Legierung CaAu vorhanden sind,^[10] die Struktur wurde aber nicht vollständig charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, daß einige Au-Ionen enthaltende