

## Additionsreaktionen von 1,1-Dicyan-2,2-bis(trifluormethyl)ethen

Herbert W. Roesky\*, Herbert Plenio, Klaus Keller, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 2. Juni 1986

Die Titelverbindung  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  reagiert mit  $PCl_5$  zu dem (Phosphoranylidienamino)-ethen 1. Daraus entsteht 2 durch Reaktion mit  $Me_3SiNMe_2$ . Umsetzungen von  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  mit  $WCl_6$  und  $MoCl_5$  ergeben die acyclischen Nitrenkomplexe 3 und 4. Von 3a, einem Acetonitriladdukt von 3, wird eine Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt.

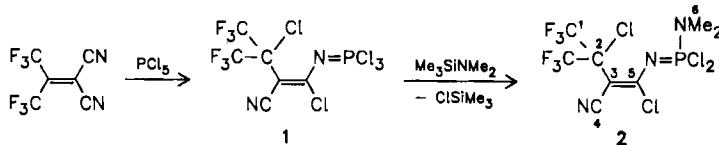
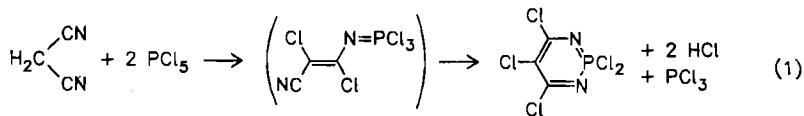
### Addition Reactions of 1,1-Dicyano-2,2-bis(trifluoromethyl)ethene

By the reaction of the title compound  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  with  $PCl_5$ , the (phosphoranylidienamino)-ethene 1 is obtained. The phosphorane 1 reacts with  $Me_3SiNMe_2$  to form 2.  $WCl_6$  and  $MoCl_5$  react with  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  to give the acyclic nitrenes 3 and 4. The X-ray structure analysis of 3a, an acetonitrile adduct of 3, is reported.

Bei der von Middleton<sup>1)</sup> 1965 dargestellten Verbindung  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  wurden bisher Reaktionen mit carbenanalogen  $PtL_2$ -Fragmenten von Stone et al.<sup>2)</sup> und Additionsreaktionen unter Bildung von Keteniminen von Abel et al.<sup>3)</sup> untersucht.

Die Untersuchung der Additionsreaktionen von chloraktiven Spezies erschien uns besonders im Hinblick auf mögliche Cyclisierungen mit Metallhalogeniden interessant.

In Anlehnung an die von Shevchenko publizierte Reaktion (1) von Malononitril und  $PCl_5$ <sup>4)</sup> erhofften wir uns eine analoge Umsetzung am substituierten Malononitril. Wie sich NMR-spektroskopisch zeigen lässt, reagiert  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  nicht auf die oben beschriebene Weise zu einem Cyclus, sondern unter Bildung eines ungesättigten, acyclischen Phosphoranylidens 1.

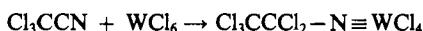


1 entspricht der von *Shevchenko* angegebenen Zwischenstufe mit der Ausnahme, daß ein Cl-Atom durch  $(CF_3)_2C(Cl)$  ersetzt ist. Diese Zwischenstufe kann unter Einwirkung von HCl quantitativ in einen Cyclus übergeführt werden. Eine entsprechende Reaktion ist mit 1 nicht möglich, vermutlich weil durch den stark elektronenziehenden Rest die Nucleophilie des Nitritstickstoffs zu stark herabgesetzt ist.

Durch Reaktion von 1 mit  $Me_3SiNMe_2$  kann man ein Chloratom am Phosphor substituieren und anhand der NMR-Spektren das Vorliegen einer acyclischen Struktur 2 bestätigen.

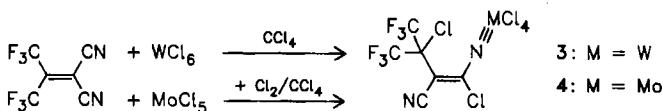
In 2 lassen sich zwei Isomere NMR-spektroskopisch unterscheiden. Das Mengenverhältnis beträgt etwa 2:1 ( $^1H$ -NMR-Integrale).

Bereits 1973 beschrieben *Fowles et al.*<sup>5,6)</sup> die Additionsreaktionen von  $WCl_6$  und  $MoCl_5$  an  $Cl_3CCN$ , die zu sogenannten Nitrenen führen:



Zusammenfassend wurde das Gebiet der Übergangsmetall-Stickstoffverbindung von *Nugent* und *Haymore*<sup>7)</sup> und das der Nitrene und Nitride von *Dehnicke* und *Strähle*<sup>8)</sup> beschrieben.

Uns interessierte, ob eine Reaktion von Dinitrilen mit  $WCl_6$  oder  $MoCl_5$  zu ungesättigten Kohlenstoff-Stickstoff-Metallacyclen möglich ist. Die Umsetzungen mit diesen beiden Metallhalogeniden liefern jedoch acyclische Nitrenkomplexe 3, 4, die, da sie als Monomere koordinativ ungesättigt sind, als Koordinationspolymere vorliegen.



In 3 und 4 liegt ein Stickstoffatom vor, dessen Elektronenverteilung man als ein sp-Hybrid beschreiben kann, so daß in der linearen Anordnung der C—N—W-Einheit offensichtlich keine Möglichkeit besteht, mit der anderen Nitrilgruppe einen Cyclus zu bilden.

In weiteren Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die Reaktivität der Chloratome am Metall in einem Nitrenkomplex stark herabgesetzt ist, so daß ein Ringschluß mit Dinitrilen nicht möglich scheint<sup>9)</sup>.

Wie die Röntgenstrukturanalyse des Acetonitriladduktes 3a zeigt, liegt keine Wechselwirkung zwischen der Nitrilgruppe und dem Wolfram-Atom vor.

Faßt man 3 als Ethen-Derivat auf, erscheinen etwas überraschend die beiden voluminösen Substituenten auf der gleichen Seite der Kohlenstoffdoppelbindung. Die zum Wolfram *trans*-ständige Nitrilgruppe ist in einer Ebene mit den anderen Mehrfachbindungen angeordnet, so daß ein über die sechs Atome der  $N \equiv C - C = C - N \equiv W$ -Einheit delokalisiertes Mehrfachbindungssystem vorliegt.

## Spektroskopische Untersuchungen

Beide phosphorhaltigen Verbindungen **1** und **2** zeigen im EI-MS (70 eV) die Molekül-Ionen (**1**  $m/z = 422$ , 10%, **2**  $m/z = 431$ , 10%); wesentlich intensiver erscheinen jedoch die einfach dechlorierten Fragmente (**1**  $m/z = 387$ , 80%, und **2**  $m/z = 396$ , 45%).

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Nitrenkomplexe **3** und **4** liefert als einzige massenspektrometrische Methode lediglich die Elektronenstoß-Ionisation teilweise befriedigende Ergebnisse. **3** zeigt einen Molekülpeak geringer Intensität ( $m/z = 610$ , < 1%) und ein etwas stärkeres Signal für  $M^+ - Cl$  ( $m/z = 575$ , 6%). Neben großen Mengen von Wolframoxidchloriden treten weitere charakteristische Fragmente wie  $WCl_4^+$  ( $m/z = 326$ , 32%) und  $M^+ - WCl_4$  ( $m/z = 214$ , 60%) auf.

Bei **4** konnte kein Molekülpeak unter den angegebenen Bedingungen beobachtet werden. Neben  $M^+ - MoCl_4$  ( $m/z = 284$ , 15%) und  $CF_3$  ( $m/z = 69$ , 100%) treten als intensivere Signale nur die Molybdänoxidchloride auf.

Als besonders wertvolle Methode zur Charakterisierung von Nitrenkomplexen hat sich die Infrarotspektroskopie erwiesen, da die lineare  $W \equiv N - R$ -Einheit intensive Absorptionen im Bereich  $1260 - 1330 \text{ cm}^{-1}$  zeigt<sup>7,10</sup>. Die sehr starke Absorption bei  $1330 \text{ cm}^{-1}$  in **3** ordnen wir daher der  $W \equiv N$ -Valenzschwingung zu, die infolge der Schwingungskopplung in der linearen  $W \equiv N - C$ -Einheit zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ist. Die entsprechende  $Mo \equiv N$ -Schwingung, die etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$  tiefer liegen sollte, kann nicht zugeordnet werden, da in diesem Bereich die sehr starken Absorptionen der  $CF_3$ -Gruppe erscheinen. Ansonsten stimmen die Spektren von **3** und **4** nahezu überein, was für **4** die gleiche Struktur wie für den Wolframkomplex sehr wahrscheinlich macht.

Interessante Banden sind die gegenüber **3a** um mehr als  $50 \text{ cm}^{-1}$  kurzwellig verschobenen  $C \equiv N$ -Valenzschwingungen im Koordinationspolymeren **3**.

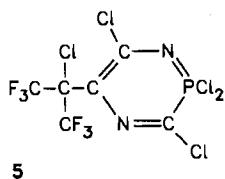
Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **1** und **2** ( $\text{CDCl}_3$ )

	$\delta/\text{ppm}$	<b>1</b> $J_{\text{CF}}/\text{Hz}$	<b>1</b> $J_{\text{CF}}/\text{Hz}$		$\delta/\text{ppm}$	<b>2</b> $J_{\text{CF}}/\text{Hz}$	<b>2</b> $J_{\text{CF}}/\text{Hz}$
C-1	121.35		288	C-1	122.0		290
C-2	67.17		32.5	C-2	67.9		32.0
					67.5		
C-3	114.8	3.6		C-3	116.5	3.2	
					115.5	$\approx 3$	
C-4	147.3	8.5		C-4	151.1	6.5	
					154.7	3.7	
C-5	86.70	31.7		C-5	82.2	26.5	
					83.1	32.0	
				C-6	37.3	4	
					34.9	4	

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt Signale für fünf verschiedene Kohlenstoffe und eine P-C-Kopplung von 31.7 Hz. Das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **1** ergibt zwei nicht äquivalente Stickstoffatome und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $-6.9 \text{ ppm}$ .

Tab. 1 gibt einen Überblick über die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von 1 und 2 und ihre Kopplungskonstanten.

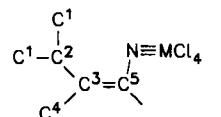
In Analogie zu den Ergebnissen von Shevchenko<sup>4)</sup> hatten wir ein cyclisches Produkt erwartet. Da das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum zwei nicht äquivalente Stickstoffatome aufweist, käme nur die cyclische Struktur 5 in Betracht, die jedoch sehr unwahrscheinlich ist. Im Verlauf der Addition von  $\text{PCl}_5$  müßte eine Isonitrilgruppe entstehen, außerdem sind verwandte ungesättigte, sechsgliedrige Ringe gewöhnlich planar, so daß die Substitution von Chlor am tetraedrisch koordinierten Phosphor – wie an 2 gezeigt – keine Isomeren ergeben kann. Erfolgt die Addition wie bei  $\text{WCl}_6$  und  $\text{MoCl}_5$ , lassen sich bei 3 die doppelten Signale zwangsläufig *EZ*-Isomeren zuordnen. Interessanterweise findet man bei den unsubstituierten Verbindungen 1, 3 und 4 keine Hinweise auf derartige Isomere.



Ein daraufhin aufgenommenes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der von Shevchenko dargestellten Verbindung bestätigt die angegebene Struktur. Die größte dort auftretende Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung,  $^2J_{\text{CP}}$ , beträgt 39 Hz. Deshalb handelt es sich bei der Kopplungskonstante von 31.7 Hz in 1 wahrscheinlich ebenfalls um eine  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 3 und 4 sind – wie die IR-Spektren – sehr ähnlich und mit 1 vergleichbar:

	3	4
C-1	123.1	121.0
C-2	66.0	66.3
C-3	155.2	156.2
C-4	110.0	110.0
C-5	107.9	107.6



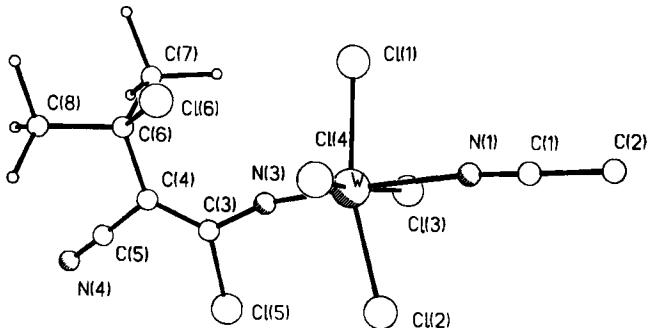
### Kristallstrukturuntersuchung von 3a

In 3a ( $\approx 3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ) ist das Wolframatom oktaedrisch von sechs Liganden derart umgeben, daß lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie resultiert (Abb. 1). Die vier in einem mittleren Abstand von 230.7 pm liegenden  $\text{Cl}(1-4)$  bilden eine Ebene, aus der das Wolfram 29 pm in Richtung zu  $\text{N}(3)$  erhoben ist.

Die  $\text{W}-\text{N}(3)$ -Bindung ist wegen der Konjugation mit den anderen Mehrfachbindungen etwas länger als normal, wohingegen die  $\text{C}(3)-\text{N}(3)$ - und die  $\text{C}(4)-\text{C}(5)$ -Bindungen stark in Richtung auf eine Doppelbindung verkürzt sind.

Bindungslängenvergleich von  $R - N \equiv WCl_4$ 

$R =$	$CCl_3^{10)}$	$C_2Cl_5^{10)}$	<b>3a</b>
W—N	168.4	171.7	174.8 (pm)
N—C	146.5	151.3	134.9 (pm)
WNC	168	165.7	165.7 (°)

Abb. 1. Struktur des Moleküls von **3a** im KristallTab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-4}$ ) für **3a**

	x	y	z	$U^*$
W	2726(1)	2134(1)	4225(1)	36(1)
Cl(1)	-303(3)	1826(2)	4047(2)	61(1)
Cl(2)	5745(3)	2916(2)	4772(2)	60(1)
Cl(3)	2001(3)	3636(2)	3048(2)	67(1)
Cl(4)	3418(3)	1051(2)	5758(2)	58(1)
N(1)	2787(9)	3803(6)	5718(6)	57(3)
C(1)	2954(12)	4618(8)	6507(8)	61(3)
C(2)	3189(15)	5696(9)	7504(9)	87(5)
N(3)	2804(7)	880(5)	3070(5)	38(2)
C(3)	3222(8)	102(6)	2185(5)	36(2)
Cl(5)	4942(3)	758(2)	1805(2)	54(1)
C(4)	2354(9)	-1081(6)	1561(5)	37(2)
C(5)	2966(10)	-1689(7)	573(7)	55(3)
N(4)	3391(12)	-2173(8)	-202(8)	89(4)
C(6)	810(10)	-1780(7)	1766(6)	46(3)
Cl(6)	901(3)	-1450(2)	3286(2)	62(1)
C(7)	-996(11)	-1371(10)	1022(8)	76(4)
F(1)	-1090(7)	-169(5)	1414(5)	85(2)
F(2)	-2432(7)	-2034(7)	1052(7)	124(4)
F(3)	-1083(7)	-1575(7)	-147(5)	103(3)
C(8)	837(15)	-3259(8)	1422(10)	78(5)
F(4)	-335(11)	-3882(5)	1751(7)	127(4)
F(5)	408(9)	-3667(5)	208(5)	101(3)
F(6)	2446(10)	-3571(5)	1939(6)	107(3)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) für 3a

W-C1(1)	230.4(3)	W-C1(2)	230.6(3)
W-C1(3)	232.0(3)	W-C1(4)	229.9(3)
W-N(1)	225.6(7)	W-N(3)	174.8(6)
N(1)-C(1)	112.4(10)	C(1)-C(2)	144.9(12)
N(3)-C(3)	134.7(9)	C(3)-C1(5)	170.9(8)
C(3)-C(4)	136.7(8)	C(4)-C(5)	145.7(11)
C(4)-C(6)	149.9(11)	C(5)-N(4)	112.1(13)
C(6)-C1(6)	176.2(8)	C(6)-C(7)	154.6(11)
C(6)-C(8)	156.3(11)		
C1(1)-W-C1(2)	164.8(1)	C1(1)-W-C1(3)	88.3(1)
C1(2)-W-C1(3)	88.6(1)	C1(1)-W-C1(4)	89.3(1)
C1(2)-W-C1(4)	90.2(1)	C1(3)-W-C1(4)	166.0(1)
C1(1)-W-N(1)	83.4(2)	C1(2)-W-N(1)	81.5(2)
C1(3)-W-N(1)	82.8(2)	C1(4)-W-N(1)	83.2(2)
C1(1)-W-N(3)	99.9(2)	C1(2)-W-N(3)	95.2(2)
C1(3)-W-N(3)	96.3(2)	C1(4)-W-N(3)	97.7(2)
N(1)-W-N(3)	176.6(3)	W-N(1)-C(1)	174.5(7)
N(1)-C(1)-C(2)	178.2(11)	W-N(3)-C(3)	165.7(5)
N(3)-C(3)-C1(5)	113.7(5)	N(3)-C(3)-C(4)	126.4(7)
C1(5)-C(3)-C(4)	119.8(6)	C(3)-C(4)-C(5)	115.9(7)
C(3)-C(4)-C(6)	126.5(7)	C(5)-C(4)-C(6)	117.6(6)
C(4)-C(5)-N(4)	178.2(8)	C(4)-C(6)-C1(6)	113.2(4)
C(4)-C(6)-C(7)	108.7(7)	C1(6)-C(6)-C(7)	107.6(6)
C(4)-C(6)-C(8)	111.2(7)	C1(6)-C(6)-C(8)	105.0(6)
C(7)-C(6)-C(8)	111.2(6)		

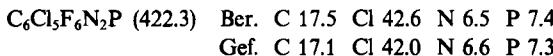
Beachtenswert ist, daß die aus neun Atomen bestehende Einheit N(4)-C(5)-C(4)-C(3)-N(3)-W-N(1)-C(1)-C(2) nahezu in einer Ebene liegt; sie stellt somit ein konjugiertes System dar. Die Tatsache, daß ein Metallatom mit hoher formaler Oxidationsstufe an einem konjugierten System beteiligt sein kann, dürfte für weitere Untersuchungen im Hinblick auf ähnliche cyclische Verbindungen interessante Konsequenzen haben.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$  und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — NMR: Bruker AM 250 und WP 80 SY. — MS: Finnigan MAT 8230. — IR: Perkin Elmer 180 und 325. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

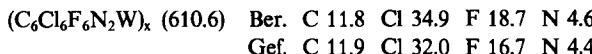
*3-Chlor-2-[1-chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-3-(trichlorphosphoranylidenaamino)propennitril (1):* 11.8 g (55 mmol)  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  und 10.5 g (50 mmol)  $PCl_5$  werden 1 h auf 120°C, dann 1 h auf 140°C erhitzt. Man entfernt anschließend bei  $10^{-2}$  Torr überschüssiges  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$ . Durch Sublimation bei 60°C/ $10^{-2}$  Torr erhält man das hydrolyseempfindliche Produkt als farblosen, kristallisierten Feststoff. Ausb. 20.0 g (95%), Schmp. 51°C. — IR (Nujol/KBr): 1720 s, 1580 st, 1335 s, 1270 st, 1220 sst, 990 m, 960 s, 940 m, 885 s, 770 m, 725 m, 695 m, 785 m, 450  $cm^{-1}$  s. — FI-MS  $m/z = 422$  (M). — EI-MS:  $m/z = 422$  (M, 10%), 387 (M — Cl, 80), 353 (M — 2 Cl, 20), 101 ( $PCl_2$ , 95), 69 ( $CF_3$ , 100). —  $^{14}N$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -107$  (breit),  $-199$  (breit). —  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -69.9$  (s). —  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -6.3$  (s).



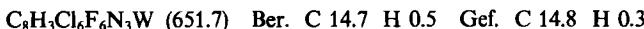
*3-Chlor-2-[1-chlor-2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]-3-dichlor(dimethylamino)phosphoranylidenaamino]propennitril (2):* 1.45 g (12.5 mmol)  $Me_3SiNMe_2$  und 4.2 g (10 mmol) 1 werden in 20 ml  $CH_2Cl_2$  6 h bei Raumtemp. gerührt. In einer exothermen Reaktion färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Die flüchtigen Flüssigkeiten werden vom Reaktionsgemisch abdestilliert. Das Produkt destilliert bei 90°C/0.1 Torr. Ausb. 2.7 g (51%). — IR (KBr): 2940 s, 1570 sst, 1535 m, 1390 m, 1275 st, 1225 st, 1205 sst, 1070 s, 1025 m, 995 s, 980 s, 945 s, 920 s, 775 s, 735 s, 695 s, 560  $cm^{-1}$  s. — EI-MS:  $m/z = 431$  (M, 10%), 396 (M — Cl, 45), 362 (M — 2 Cl, 10), 110 [ $PCl(N(CH_3)_2$ , 100], 69 ( $CF_3$ , 50), 42 ( $N(CH_3)_2$ , 75). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.99$  (d,  $^2J_{CP} = 16.5$  Hz), 3.03 (d,  $^2J_{HCP} = 16.3$  Hz). —  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.8$  (s), 7.51 (s) ('H-entkoppelt).



*Tetrachloro{/1,3-dichlor-2-cyan-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1-butenyliden}imino}-wolfram (3):* 3.69 g (10 mmol)  $WCl_6$  werden in 100 ml siedendem  $CCl_4$  gelöst und 2.41 g (10 mmol)  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  in 15 ml  $CCl_4$  zugetropft. Nach 15 h Rückflußkochen wird ein brauner Feststoff abfiltriert und dreimal mit je 25 ml  $CCl_4$  gewaschen. Ausb. 4.8 g (79%), Zers.-P. 290°C. — IR (Nujol, KBr): 2270 st, 1510 sst, 1330 sst, 1293 st, 1265 sst, 1240 st, 1220 sst, 1195 st, 1165 m, 1002 m, 945 st, 858 m, 770 m, 740 st, 700 st, 470 s, 420 m, 395 m, 343  $cm^{-1}$  sst. — EI-MS:  $m/z = 610$  (M, < 1%), 575 (M — Cl, 6), 326 ( $WCl_4$ , 32), 214 (M —  $WCl_4$ , 60).

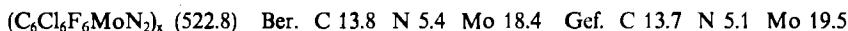


*Addukt 3a von 3 und  $CH_3CN$ :* 3 wird bei Raumtemp. in  $CH_3CN$  gelöst. Aus einer gesättigten Lösung entstehen bei 0°C grüne Einkristalle. Zers.-P. 160°C. — IR (Nujol, KBr): 2320 st, 2300 st, 2210 s, 1520 m, 1510 st, 1365 m, 1340 sst, 1260 sst, 1240 sst, 1220 sst, 1200 sst, 1000 m, 980 st, 940 st, 920 st, 850 s, 775 s, 760 m, 745 m, 725 st, 710 m, 680 m, 600 s, 460 s, 340  $cm^{-1}$  sst. —  $^{13}C$ -NMR ( $CH_3CN$ ):  $\delta = 155.2$  (s), 124.5 (s), 123.1 (q,  $^1J_{CF} = 289$  Hz), 110.0 (s), 107.9 (s), 66.0 (h,  $^2J_{CCF} = 32.7$  Hz).



*Tetrachloro{/1,3-dichlor-2-cyan-4,4,4-trifluor-3-(trifluormethyl)-1-butenyliden}imino}-molybdän (4):* 2.73 g (10 mmol)  $MoCl_5$  und 2.14 g (10 mmol)  $(CF_3)_2C=C(CN)_2$  werden in

30 ml  $\text{CCl}_4$  zum Sieden erhitzt. Während 6 h wird dabei  $\text{Cl}_2$  durch die Lösung geleitet. Von der abgekühlten Lösung wird eine geringe Menge Feststoff abfiltriert. Vom roten Filtrat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der schwarze Rückstand aus  $\text{CCl}_4/\text{Hexan}$  umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (72%), Zers.-P. 210°C. — IR (Nujol, KBr): 2270 st, 1495 st, 1380 s, 1300 st, 1270 sst, 1240 sst, 1225 sst, 1195 st, 1170 st, 1005 st, 945 st, 850 m, 790 s, 775 m, 745 st, 705 st, 475 s, 435 m, 350  $\text{cm}^{-1}$  sst. — EI-MS:  $m/z = 284$  ( $M - \text{MoCl}_4$ , 15%), 249 ( $M - \text{MoCl}_4$ , — Cl, 50), 200 ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , 50), 165 ( $\text{MoO}_2\text{Cl}$ , 35), 69 ( $\text{CF}_3$ , 100). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{POCl}_3$ ):  $\delta = 156.2$  (s), 121.0 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 289$  Hz), 110.0 (s), 107.6 (s), 66.3 (h,  $^2J_{\text{CCF}} = 33$  Hz).



*Kristallstrukturanalyse von 3a*<sup>11)</sup>: Intensitäten wurden mit einem Kristall  $0.3 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$  und graphitmonochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ) bei Raumtemperatur auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer vermessen.  $\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_6\text{F}_6\text{N}_3\text{W}$ ,  $M = 651.69$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 778.5(1)$ ,  $b = 1074.1(2)$ ,  $c = 1196.5(2) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 101.33(2)$ ,  $\beta = 108.10(2)$ ,  $\gamma = 92.46(2)^\circ$ ,  $V = 0.9266 \text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{ber}} = 2.335 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 72.9 \text{ cm}^{-1}$ . Aus 2522 gemessenen Daten ( $2\Theta < 45^\circ$ ) wurden nach einer semi-empirischen Absorptionskorrektur 2310 unabhängige Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$  für die Strukturlösung durch Patterson-Methoden und die Verfeinerung verwendet. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert mit dem Gewichtsschema  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008(F)^2$ .  $R = 0.030$ ,  $R_w = 0.032$ . Die Atomkoordinaten, äquivalente isotrope Temperaturparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabellen 2 und 3.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 104014-74-6 / 2: 104014-75-7 / 3: 104014-76-8 / 3a: 104033-89-8 / 4: 104014-77-9 /  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ : 1113-69-5

<sup>1)</sup> W. J. Middleton, J. Org. Chem. **30**, 1402 (1965).

<sup>2)</sup> J. Fornies, M. Green, A. Laguna, M. Murray, J. Spencer und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1515.

<sup>3)</sup> E. W. Abel, J. P. Crow und J. N. Wingfield, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 787.

<sup>4)</sup> V. J. Shevchenko und V. P. Kuklar, Zh. Obshch. Khim. **36**, 735 (1966).

<sup>5)</sup> G. W. A. Fowles, K. C. Moss, D. A. Rice und N. Rolfe, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1871.

<sup>6)</sup> G. W. A. Fowles, D. A. Rice und K. J. Shanton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1212.

<sup>7)</sup> W. A. Nugent und B. L. Haymore, Coord. Chem. Rev. **31**, 123 (1980).

<sup>8)</sup> K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 413 (1981).

<sup>9)</sup> H. Plenio, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1986.

<sup>10)</sup> K. Dehnicke und U. Weiher, Z. Anorg. Allg. Chem. **457**, 105 (1979).

<sup>11)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52079, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[107/86]