

Aufmerksamkeit geschenkt^[15]. Im ζ -(ET)₂AuBr₂ tritt pro ET-Molekül ein S...Br-Abstand (3.699 Å) auf, der kürzer als der van-der-Waals-S-Br-Abstand von 3.8 Å ist. Die Twist-Stapel von t-(ET)₂AuBr₂^[19] weisen pro ET sogar zwei kurze S-Br-Abstände (3.541 und 3.793 Å) auf, es fehlt jedoch die offensichtlich für Supraleitung notwendige (doch nicht hinreichende) zweidimensionale Anordnung der ET-Moleküle. Diese Schwefel-Halogen-Wechselwirkungen könnten neben Größe, Form und Symmetrie des Anions den Strukturtyp und damit die elektrischen Eigenschaften bestimmen.

Wie bei α - und β -(ET)₂I₃ führen auch bei t- und ζ -(ET)₂AuBr₂ schon geringe Variationen der Herstellungsbedingungen zum Wachstum einer nicht supraleitenden und/oder einer supraleitenden Phase. Mit den linearen Anionen I₃⁻ (10.2 Å)^[5d], AuI₂⁻ (9.4 Å) und IBr₂⁻ (9.3 Å) wachsen unter normalen Elektrokristallisationsbedingungen (Stromdichte 1–5 μ A/cm²) nur α - und β -Strukturen von (ET)₂X, mit Anionen kleiner als 9.3 Å (Au(CN)₂⁻: 9.2 Å^[19], IC₂⁻: 8.7 Å^[11,15], AuBr₂⁻: 8.7 Å) nur β' -, ζ - und t-Strukturen.

Experimentelles

ET [16] und nBu₄NAuBr₂ [17] wurden wie beschrieben dargestellt. Elektrokristallisation: Neutrales ET (2·10⁻³ mol/L) wurde in Gegenwart von nBu₄NAuBr₂ (9·10⁻³ mol/L) mit 0.5 μ A/cm² Stromdichte in 25 mL Tetrahydrofuran (THF) oder 1,1,2-Trichlorethan (TCE) galvanostatisch oxidiert. Aus der TCE-Lösung wurden an Platinelektroden nach einer Woche schwarze dünne Plättchen (maximal 6×0.5×0.1 mm³) erhalten, die röntgenographisch [19] als twist-Phase identifiziert wurden. Aus der THF-Lösung wurden an Gold- oder Platinelektroden sowohl die stäbchenförmige ζ - (1×0.5×0.5 mm³) als auch (meistens) die twist-Phase („Särge“ oder Platten, 1.3×1.08×0.18 mm³) gewonnen. – Kristalle aus verschiedener Herkunft zeigten in einem supraleitenden Quantenmagnetometer (SQUID) bis 0.5 K keine Volumensupraleitung.

Eingegangen am 1. April 1986 [Z 1718]

CAS-Registry-Nummern:

ET: 66946-48-3 / (ET)₂AuBr₂: 101897-60-3 / nBu₄NAuBr₂: 50481-01-1.

- [1] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett. (Paris)* **41** (1980) L95.
- [2] K. Bechgaard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79** (1982) 1.
- [3] a) R. C. Lacoe, S. A. Wolf, P. M. Chaikin, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 1947; b) F. Gross, H. Schwenk, K. Andres, F. Wudl, S. D. Cox, J. Brennan, *ibid.* **B30** (1984) 1282.
- [4] K. Bechgaard, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2440.
- [5] a) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, L. J. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **39** (1984) 12; b) R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119** (1985) 361; c) H. Schwenk, C. P. Heidmann, F. Gross, E. Hess, K. Andres, D. Schweitzer, H. J. Keller, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 3138; d) J. M. Williams, T. J. Emge, H. Wang, M. A. Beno, P. T. Copps, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2558.
- [6] a) C. P. Heidmann, H. Veith, K. Andres, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *Solid State Commun.* **57** (1986) 161; b) J. M. Williams, H. H. Wang, M. A. Beno, T. J. Emge, L. M. Sowa, P. T. Copps, F. Behrooz, L. N. Hall, K. D. Carlson, G. W. Crabtree, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3839; c) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, R. P. Shibaeva, D. N. Fedutin, L. P. Rosenberg, E. M. Sogomonyan, R. M. Lobkovskaya, V. N. Laukhin, A. A. Ignatiev, A. V. Zvarykina, L. J. Buravov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **42** (1985) 167.
- [7] a) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* **97** (1985) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 968; b) H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nuñez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, J. E. Schirber, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2465.
- [8] a) E. B. Yagubskii, J. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko, A. V. Zvarykina, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **40** (1984) 387; b) H. Veith, C. P. Heidmann, F. Gross, A. Lerrf, K. Andres, D. Schweitzer, *Solid State Commun.* **56** (1985) 1015; c) V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sishko, J. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **41** (1985) 68; d) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajimura, T. Ishiguro, *Solid State Commun.* **54** (1985) 1031.
- [9] V. A. Merzhanov, E. E. Kostyuchenko, V. N. Laukhin, R. M. Lobkovskaya, M. M. Makova, R. P. Shibaeva, J. F. Shchegolev, E. B. Yagubskii, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **41** (1985) 146.

- [10] Übersichtsartikel zu organischen Leitern und Supraleitern: a) D. Jerome, H. Schulz, *Adv. Phys.* **31** (1982) 299; b) J. S. Miller: *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York 1982; c) K. Bechgaard, D. Jerome, *Spektrum Wiss.* **1982**, Nr. 9, S. 38; d) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227; e) J. M. Williams, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 183.
- [11] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, *Chem. Lett.* **1986**, 89.
- [12] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **107** (1984) 33.
- [13] S. S. P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119** (1985) 357.
- [14] H. Endres, M. Miller, H. J. Keller, K. Bender, E. Gogu, I. Heinen, D. Schweitzer, *Z. Naturforsch.* **B40** (1985) 1664.
- [15] P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schultz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A. Firestone, J. M. Williams, *Solid State Commun.* **57** (1986) 93.
- [16] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 18.
- [17] P. Braunstein, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1845.
- [18] Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 28°C, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -2 θ -Scans im Bereich 1.0° ≤ θ ≤ 30°, 4842 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Empirische Absorptionskorrektur (μ = 80.2 cm⁻¹), 7 ψ -Scans im θ -Bereich mit 7.51° ≤ θ ≤ 14.79° (Enraf-Nonius Structure Determination Package). Lösung mit Patterson- und Fourier-Techniken (SHELX-76), R = 0.057, R_w = 0.046 definiert durch $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{0.5}$, $w = 1.73/\sigma^2|F_o|$ für 3299 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 178 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51896, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* **98** (1986) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 8.

t-(ET)₂Au(CN)₂ und t-(ET)₂AuBr₂, organische Radikalkationen-Salze mit twist-Struktur**

Von Eberhard Amberger*, Helmut Fuchs und Kurt Polborn

Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (ET) (siehe 1 in ^[3]) ist zur Zeit der vielversprechendste organische Donor für Radikalkationen-Salze (ET)₂X mit metallischen oder supraleitenden Eigenschaften^[1,2,11]. Merkmal der Strukturen aller (ET)₂X-Salze ist die Schichtbildung der ETs, wodurch sich die π -Systeme überlappen. Die aus der Ebene ragenden Ethylengruppen verhindern eine enge „Fläche-über-Fläche-Stapelung“, die zu unerwünschter Eindimensionalität führen würde. Form und Größe des Anions X, sowie die „Pearson-Weichheit“ seiner Peripherie bestimmen die Art der zweidimensionalen ET-Schichtung und damit die Leitfähigkeitseigenschaften.

Wir berichten hier über die Synthese von t-(ET)₂Au(CN)₂ und η -(ET)₂Au(CN)₂^[7] sowie über die Strukturen der isotypen twist-Phasen t-(ET)₂Au(CN)₂ und t-(ET)₂AuBr₂. Die Längen der Anionen dieser t- und η -Phasen und von ζ -(ET)₂AuBr₂^[3] schließen sich an die der Anionen der bekannten β -(ET)₂X^{0.5 \pm} -Normaldrucksupraleiter (T_c)^[1,2,4–6] wie folgt an: X = I₃⁻: 10.2 Å (1.2–1.6 K); AuI₂⁻: 9.4 Å (3.2–4 K); IBr₂⁻: 9.3 Å (1.9–2.8 K); Au(CN)₂⁻: 9.2 Å; AuBr₂⁻: 8.7 Å.

Bei der anodischen Oxidation von ET in Anwesenheit von nBu₄NAu(CN)₂ oder nBu₄NAuBr₂ in Tetrahydrofuran (THF) oder 1,1,2-Trichlorethan kristallisieren – oft gemeinsam – folgende neue Phasen: monoklines η -(ET)₂Au(CN)₂^[7] und monoklines t-(ET)₂Au(CN)₂^[8a] bzw. monoklines t-(ET)₂AuBr₂^[8b] und triklinen ζ -(ET)₂AuBr₂^[3].

* Prof. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. H. Fuchs, Dr. K. Polborn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

** Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit danken wir Dipl.-Phys. C. P. Heidmann und Prof. Dr. K. Andres, Walther-Meißner-Institut für Tieftemperaturforschung, D-8046 Garching.

Trikline β -Phasen bilden sich mit $\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus$ und AuBr_2^\ominus nicht.

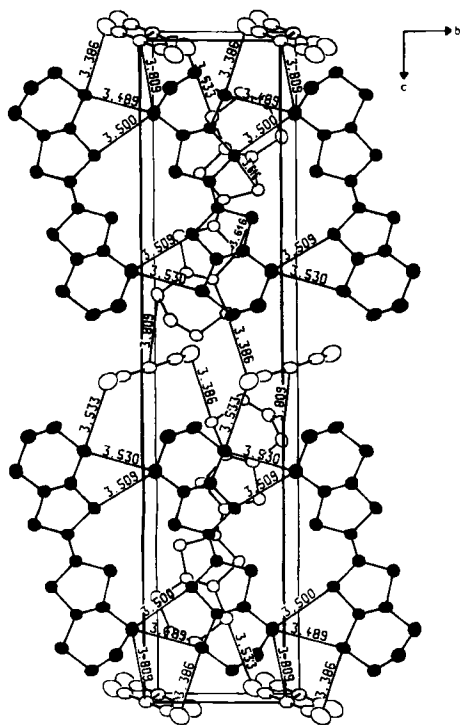


Abb. 1. Struktur von $1\text{-(ET)}_2\text{Au(CN)}_2$; Sicht senkrecht zur ET-Molekülebene. In Richtung der *b*-Achse „Seite-an-Seite-Bandanordnung“ der ET-Moleküle ($\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände $\leq 3,7 \text{ \AA}$ und $\text{Au/N} \cdots \text{S}$ -Abstände $\leq 4,0 \text{ \AA}$). Die schwarz gezeichneten Moleküle bilden das obere Band; von dem unteren sind nur die ETs in der Elementarzelle gezeichnet (weiß).

Bei den β - und ζ -Strukturen sind die ETs immer parallel und „Seite-an-Seite“ angeordnet (Stapel und Schichten); sie sind durch kurze S...S-Abstände zwischen den Stapeln, d.h. innerhalb der Schichten (≤ 3.7 Å; van-der-Waals-Abstand 3.7 Å), und größere S...S-Abstände innerhalb der Stapel (> 3.7 Å) charakterisiert. In den neuen twist-Phasen liegen dagegen die ETs paarweise um die ET-Flächennormale gegeneinander verdreht vor (Abb. 1). Diese dimeren ET-Kationen (S...S-Abstände im Paar ca. 3.6 Å, Abb. 2 oben) sind in Richtung der *a*-Achse parallel gestapelt (S...S-Abstände zwischen den Paaren ca. 3.7 Å). Kurze S...S-Abstände zwischen den Stapeln (ca. 3.5 Å) der in Richtung der *b*-Achse parallel „Seite-an-Seite“-liegenden ET-Moleküle führen zu einer ET-Doppelbandstruktur (Abb. 2 oben) in den twist-Phasen. Die wenigen bekannten twist-Strukturen, δ -(ET)₂I₃^[4], (ET)₂ClO₄(C₆H₈O₂)^[9] und (ET)PF₆^[10], weisen nur die Verdrehung der ET-Moleküle in der Stapelrichtung auf. In t-(ET)₂Au(CN)₂ und t-(ET)₂AuBr₂ sind die ETs zusätzlich etwa längs der langen ET-Achse gegeneinander verschoben (Abb. 1, schwarze und weiße ETs). Ebenen von Au(CN)₂^β- und AuBr₂^β-Ionen verbinden die ET-Bänder.

Abbildung 2 zeigt vergleichend, etwa längs der *c*-Achse gesehen, die unterschiedlichen S...S-Abstände des halbleitenden t-(ET)₂AuBr₂ (oben) und des supraleitenden β-(ET)₂AuI₂ (unten). Die für Supraleitung notwendige (doch nicht hinreichende) zweidimensionale Struktur ist in t-(ET)₂Au(CN)₂ und t-(ET)₂AuBr₂ nicht gegeben.

Im höchsten besetzten Molekülorbital dominieren die p_z -Orbitale des Schwefels^[9, 10]. Das Überlappungsintegral der Zustandsfunktionen von S-Atomen benachbarter ET-Moleküle ist daher viel größer, wenn die S-Atome der

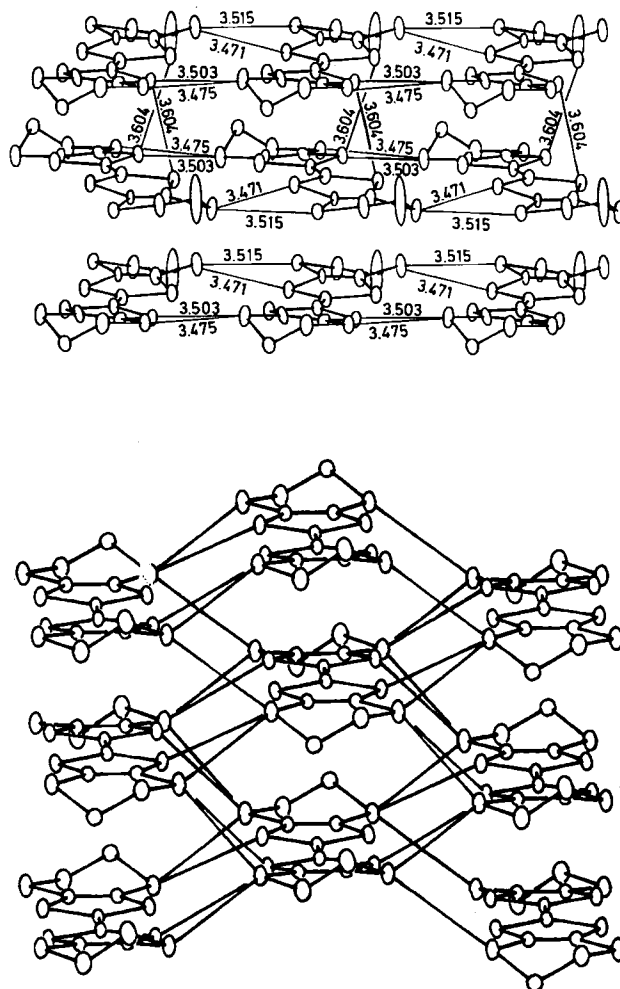


Abb. 2. Vergleich der quasi-eindimensionalen Doppelbandanordnung in $t\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ (oben) mit der „gestuften“ zweidimensionalen ET-Schichtung (zweidimensionales Netzwerk von S-Atomen) in $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ (unten). Sicht jeweils in Richtung der c -Achse (die $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände $\leq 3.7 \text{ \AA}$ sind eingezeichnet).

„Seite-an-Seite“ liegenden ETs in einer σ - statt in einer π -Konfiguration angeordnet sind. Am größten sollte die Überlappung in Stapelrichtung (σ -Konfiguration) sein, würde sie nicht durch die stark aus der ET-Molekülebene ragenden Ethylengruppen verhindert. Die geringste Überlappung tritt in der „Seite-an-Seite-Anordnung“ (π -Konfiguration) der ET-Moleküle auf, wie man sie in $t\text{-(ET)}_2\text{Au(CN)}_2$ und $t\text{-(ET)}_2\text{AuBr}_2$ antrifft (Abb. 2 oben). Die „Dimerisierung“ in Stapelrichtung, die twist-Stapelung und die trotz kurzer $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände schwache Überlappung der S-Orbitale der in π -Konfiguration angeordneten ET-Bänder sind somit für den Nichtmetall-Charakter^[12] der twist-Strukturen verantwortlich. Im $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2$ führt die „gestufte“ (diagonale) Abfolge der ET-Moleküle (Abb. 2 unten) zu einem zweidimensionalen $\text{S} \cdots \text{S}$ -Netzwerk und zu Supraleitung.

In den β -Phasen steigt die Sprungtemperatur T_c (Übergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand) von $\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ zu $\beta\text{-(ET)}_2\text{AuI}_2^{[1,11]}$, dessen Anion 0.1 \AA länger ist. Der Ersatz von IBr_2^\ominus in $\beta\text{-(ET)}_2\text{IBr}_2$ durch das nur 0.1 \AA kürzere Au(CN)_2^\ominus führt nicht zu „ $\beta\text{-(ET)}_2\text{Au(CN)}_2$ “ mit kleinerer T_c . Neben der Anionenlänge könnte deshalb bei Au(CN)_2^\ominus und AuBr_2^\ominus auch deren geringere „Pearson-Weichheit“ für die Bildung des neuen Strukturtyps wichtig sein. Mit den Interhalogenid-Ionen

IBrCl[⊖] (9.0 Å) und ICl₂[⊖] (8.7 Å, gleiche Länge wie AuBr₂[⊖]) entstehen keine t-, η- oder ζ-Strukturen, sondern α- und β'-Phasen^[5]. Der kleinste Au...S-Abstand in t-(ET)₂Au(CN)₂ ist mit 3.809 Å wesentlich kürzer als in β-(ET)₂AuI₂ (> 4.1 Å; van-der-Waals-Abstand 4.0 Å). In t-(ET)₂AuBr₂ ist der kleinste S...Br-Abstand (3.541 Å) erheblich kürzer als der van-der-Waals-Abstand (3.8 Å). Das Zellvolumen der twist-Phasen ist – anders als bei den β-Phasen – keine Funktion der Anionenlänge. t-(ET)₂AuBr₂ hat ein um 17 Å³ größeres Zellvolumen als t-(ET)₂Au(CN)₂, obwohl das Anion AuBr₂[⊖] ca. 5% kürzer ist als Au(CN)₂[⊖]. Die nur gelegentlich wachsende η-Phase mit vier ET-Molekülen in der Elementarzelle und einer ebenfalls gestuften ET-Abfolge in Richtung der b-Achse ist nicht supraleitend^[7].

Experimentelles

Et₄NAu(CN)₂ wurde aus AuCN und Et₄NCN (Molverhältnis 1:1) in THF dargestellt und (mit Et₂O) als farblose Kristalle (Fp = 89°C) gefällt (Ausbeute 92%). Elektrokristallisation: In Gegenwart von neutralem ET (2·10⁻³ mol/L) und Et₄NAu(CN)₂ (13·10⁻³ mol/L) wurde mit 0.5 µA/cm² Stromdichte (Elektrodenpotential 0.5 V) in 30 mL THF an Platinelektroden galvanostatisch oxidiert. Stromausbeute 90%. Nach 5 d wurden verzerrt sechseckige Plättchen der η-Phase gemeinsam mit sägähnlichen Stäbchen (maximal 2.45 × 0.43 × 0.25 mm³) der t-Phase erhalten.

Eingegangen am 30. April,
ergänzte Fassung am 27. Mai 1986 [Z 1753]

CAS-Registry-Nummern:

ET: 66946-48-3 / t-(ET)₂Au(CN)₂: 101897-58-9 / t-(ET)₂AuBr₂: 101897-60-3 / nBu₄NAu(CN)₂: 42523-89-7 / nBu₄NAuBr₂: 50481-01-1.

- [1] E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 968.
- [2] C. P. Heidmann, H. Veith, K. Andres, H. Fuchs, K. Polborn, E. Amberger, *Solid State Commun.* 57 (1986) 161.
- [3] E. Amberger, K. Polborn, H. Fuchs, *Angew. Chem.* 98 (1986) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 8.
- [4] R. P. Shibaeva, V. F. Kaminskii, E. B. Yagubskii, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 361.
- [5] P. C. W. Leung, T. J. Emge, A. J. Schulz, M. A. Beno, K. D. Carlson, H. H. Wang, M. A. Firestone, J. M. Williams, *Solid State Commun.* 57 (1986) 93.
- [6] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, G. Saito, M. Tokumoto, H. Anzai, T. Ishiguro, *Chem. Lett.* 1986, 89.

[7] Kristalldaten (27°C) von η-(ET)₂Au(CN)₂: Raumgruppe C2/c, Z=4, a=36.517(7), b=4.254(1), c=22.117(4) Å, α=90.00(2), β=111.38(2), γ=90.00(2)°, V=3199.3 Å³. E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, unveröffentlicht.

[8] Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 27°C, MoKα-Strahlung, Graphit-Monochromator. a) Kristalldaten von t-(ET)₂Au(CN)₂: Raumgruppe P2/n, Z=2, a=7.912(3), b=6.714(1), c=30.919(4) Å, α=90.00(1), β=91.20(3), γ=90.00(3)°, V=1642.1 Å³, ρ_{ber.}=2.060 g cm⁻³, ω-2θ-Scans im Bereich 1.0° ≤ θ ≤ 30°, 2955 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Empirische Absorptionskorrektur (μ=54.72 cm⁻¹), R=0.038, R_w=0.047 definiert durch R_w=[Σw(|F_o|-|F_c|)²/Σw|F_o|²]^{0.5}, w=1, für 2094 beobachtete Reflexe I ≥ 3σ(I) und 190 verfeinerte Parameter. - b) Kristalldaten von t-(ET)₂AuBr₂: Raumgruppe P2/n, Nichtstandardaufstellung von P2/c, Z=2, a=7.816(3), b=6.708(2), c=31.708(5) Å, α=90.01(2), β=93.48(2), γ=90.00(3)°, V=1659.4 Å³, ρ_{ber.}=2.254 g cm⁻³, ω-2θ-Scans im Bereich 1 ≤ θ ≤ 25°, 2496 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur (μ=77.97 cm⁻¹), 8ψ-Scans im θ-Bereich mit 5.23 ≤ θ ≤ 13.2°. R=0.050 und R_w=0.067 (R_w=[Σw(|F_o|-|F_c|)²/Σw|F_o|²]^{0.5}, w=1 für F < Threshold, w=(Threshold/F)² für F ≥ Threshold; Threshold=479.9) für 1903 beobachtete

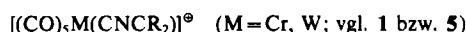
Reflexe I ≥ 3σ(I) und 181 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51944, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [9] H. Kobayashi, R. Kato, T. Mori, A. Kobayashi, Y. Sasaki, G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 107 (1984) 33.
- [10] S. S. P. Parkin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 357.
- [11] H. H. Wang, M. A. Beno, U. Geiser, M. A. Firestone, K. S. Webb, L. Nuñez, G. W. Crabtree, K. D. Carlson, J. M. Williams, L. J. Azevedo, J. F. Kwak, J. E. Schirber, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2465.
- [12] Elektrische Leitfähigkeit von t-(ET)₂Au(CN)₂ bei Raumtemperatur: σ=0.005–0.006 (Ω cm)⁻¹, Energielücke Δ=1825 K=0.16 eV.

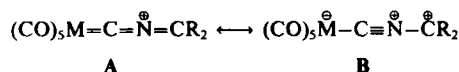
Ein Isocyanid-Radikal als Komplexligand**

Von Friedrich Seitz, Helmut Fischer*, Jürgen Riede, Thomas Schöttle und Wolfgang Kaim

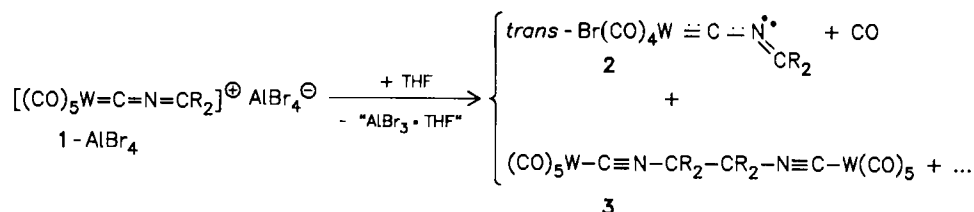
Der CNCR₂-Ligand in Komplexen des Typs [L_nM(CNCR₂)][⊖] ist strukturell außergewöhnlich flexibel. In den Pentacarbonyl-Kationen



ist das M–C–N–C-Fragment nahezu linear^[1]; diese Kationen lassen sich am besten als Hybride der Grenzstrukturen A und B beschreiben.



Die Erhöhung der Rückbindungsfähigkeit des Carbonylmetallfragments bei M=W durch Austausch der trans-CO-Gruppe gegen den schwachen π-Donor Br[⊖] führt zu einer drastischen Veränderung der Bindungsverhältnisse. Bei 2 ist der CNCR₂-Ligand stark gewinkelt (C–N–C-Winkel: 135.4° für CR₂=9-Xanthenyliden=C(C₆H₄)₂O), und der W–C-Abstand liegt in dem für Komplexe mit einer formalen W–C-Dreifachbindung typischen Bereich^[2].



Bei der Darstellung von 2 entstehen als Produkte einer reduktiven Dimerisierung von 1 zusätzlich die zweikernigen Diisocyanid-Komplexe 3. Die Produktverteilung 2/3 ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig – ein erster Hinweis auf paramagnetische Zwischenstufen. Für den Fall R=Mesityl gelang es uns nun, eine solche radikalische Zwischenstufe zu isolieren und zu charakterisieren.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, Dr. F. Seitz, J. Riede, Dr. T. Schöttle
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Priv.-Doz. Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Metallheterocumulene, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: [9].