

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 μA/cm²) nur α - und β -Strukturen von (ET)₂X, mit Anionen kleiner als 9.3 Å (Au(CN)₂[⊖]: 9.2 Å^[19], ICl₂[⊖]: 8.7 Å^[11,15], AuBr₂[⊖]: 8.7 Å) nur β' -, ζ - und t-Strukturen.

Experimentelles

ET [16] und n Bu₄NAuBr₂ [17] wurden wie beschrieben dargestellt. Elektrokristallisation: Neutrales ET (2 · 10⁻³ mol/L) wurde in Gegenwart von n Bu₄NAuBr₂ (9 · 10⁻³ mol/L) mit 0.5 μA/cm² Stromdichte in 25 mL Tetrahydrofuran (THF) oder 1,1,2-Trichlorethan (TCE) galvanostatisch oxidiert. Aus der TCE-Lösung wurden an Platinalektroden 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 Platinalektroden 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 / n Bu₄NAuBr₂: 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. Lacoé, S. A. Wolf, P. M. Chaikin, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, *Phys. Rev. B27* (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. B31* (1985) 3138; d) J. M. Williams, T. J. Emge, H. H. Wang, M. A. Beno, P. T. Coppers, 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. Coppers, F. Behroozli, 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, I. P. Rosenberg, E. M. Sogomonyan, R. M. Lobkovskaya, V. N. Laukhin, A. A. Ignat'ev, 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. Lerf, K. Andres, D. Schweitzer, *Solid State Commun.* **56** (1985) 1015; c) V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, 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. Jérôme, H. Schulz, *Adv. Phys.* **31** (1982) 299; b) J. S. Miller: *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum Press, New York 1982; c) K. Bechgaard, D. Jérôme, *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, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, ω - 2θ -Scans im Bereich $1.0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, 4842 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 80.2 \text{ cm}^{-1}$), 7 ψ-Scans im θ -Bereich mit $7.51^\circ \leq \theta \leq 14.79^\circ$ (Enraf-Nonius Structure Determination Package). Lösung mit Patterson- und Fourier-Techniken (SHELX-76), $R = 0.057$, $R_w = 0.046$ definiert durch $R_w = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{0.5}$, $w = 1.73/\sigma^2|F_0|$ für 3299 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 178 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung 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 isotopen 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^{0.5+})₂X[⊖]-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 n Bu₄NAu(CN)₂ oder n Bu₄NAuBr₂ 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 triklines 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.

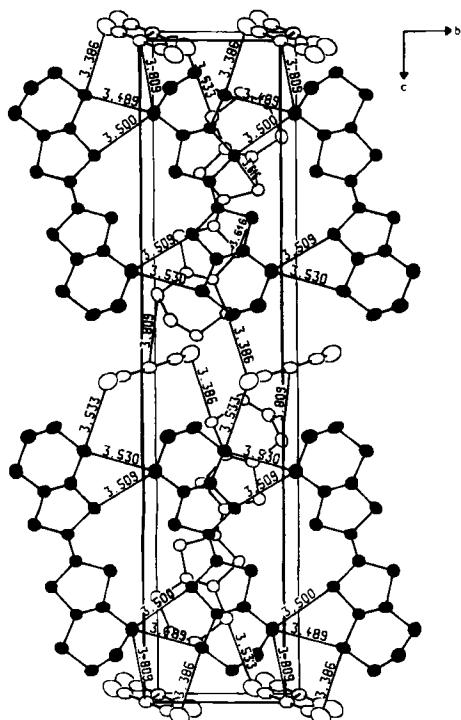


Abb. 1. Struktur von $t\text{-}(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$; Sicht senkrecht zur ET-Molekülebene. In Richtung der b -Achse „Seite-an-Seite“-Bandanordnung“ der ET-Moleküle ($S \cdots S$ -Abstände $\leq 3.7 \text{ \AA}$ und $\text{Au}/\text{N} \cdots S$ -Abstände $\leq 4.0 \text{ \AA}$). Die schwarz 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 $S \cdots S$ -Abstände zwischen den Stapeln, d.h. innerhalb der Schichten ($\leq 3.7 \text{ \AA}$; van-der-Waals-Abstand 3.7 \AA), und größere $S \cdots S$ -Abstände innerhalb der Stapel ($> 3.7 \text{ \AA}$) charakterisiert. In den neuen twist-Phasen liegen dagegen die ETs paarweise um die ET-Flächennormale gegeneinander verdreht vor (Abb. 1). Diese dimeren ET-Kationen ($S \cdots S$ -Abstände im Paar ca. 3.6 \AA , Abb. 2 oben) sind in Richtung der a -Achse parallel gestapelt ($S \cdots S$ -Abstände zwischen den Paaren ca. 3.7 \AA). Kurze $S \cdots S$ -Abstände zwischen den Stapeln (ca. 3.5 \AA) 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, $\delta\text{-}(\text{ET})_2\text{I}_3^{[4]}$, $(\text{ET})_2\text{ClO}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)^{[9]}$ und $(\text{ET})\text{PF}_6^{[10]}$, weisen nur die Verdrehung der ET-Moleküle in der Stapelrichtung auf. In $t\text{-}(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und $t\text{-}(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ sind die ETs zusätzlich etwa längs der langen ET-Achse gegeneinander verschoben (Abb. 1, schwarze und weiße ETs). Ebenen von $\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus$ - und AuBr_2^\ominus -Ionen verbinden die ET-Bänder.

Abbildung 2 zeigt vergleichend, etwa längs der c -Achse gesehen, die unterschiedlichen $S \cdots S$ -Abstände des halbleitenden $t\text{-}(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ (oben) und des supraleitenden $\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ (unten). Die für Supraleitung notwendige (doch nicht hinreichende) zweidimensionale Struktur ist in $t\text{-}(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und $t\text{-}(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ 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

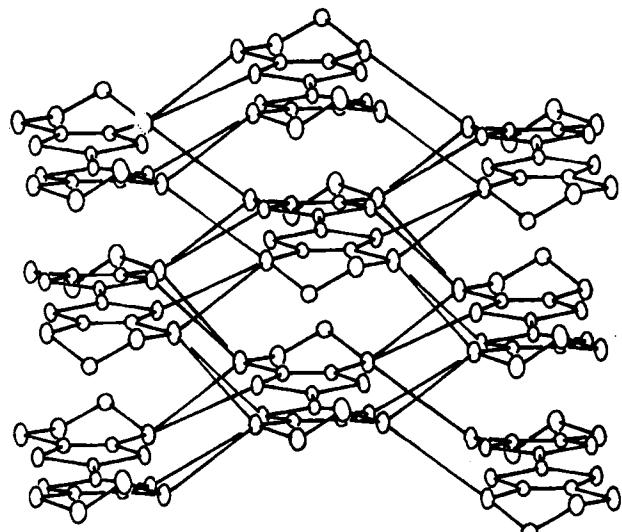
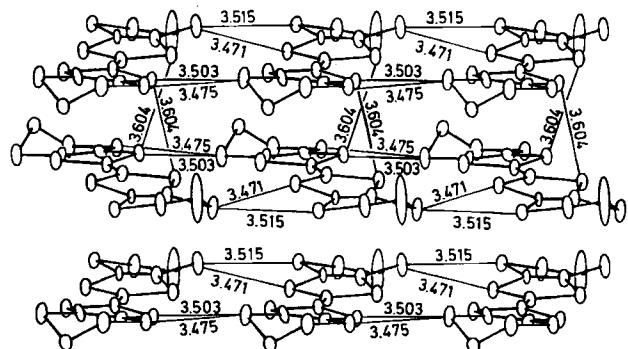


Abb. 2. Vergleich der quasi-eindimensionalen Doppelbandanordnung in $t\text{-}(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ (oben) mit der „gestuften“ zweidimensionalen ET-Schichtung (zweidimensionales Netzwerk von S-Atomen) in $\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ (unten). Sicht jeweils in Richtung der c -Achse (die $S \cdots S$ -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 $t\text{-}(\text{ET})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ und $t\text{-}(\text{ET})_2\text{AuBr}_2$ antrifft (Abb. 2 oben). Die „Dimerisierung“ in Stapelrichtung, die twist-Stapelung und die trotz kurzer $S \cdots S$ -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 $\beta\text{-}(\text{ET})_2\text{AuI}_2$ führt die „gestufte“ (diagonale) Abfolge der ET-Moleküle (Abb. 2 unten) zu einem zweidimensionalen $S \cdots S$ -Netzwerk und zu Supraleitung.

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

IBrCl^\ominus (9.0 Å) und ICl_2^\ominus (8.7 Å, gleiche Länge wie AuBr_2^\ominus) entstehen keine τ -, η - oder ζ -Strukturen, sondern α - und β' -Phasen^[5]. Der kleinste $\text{Au}\cdots\text{S}$ -Abstand in τ -(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 τ -(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. τ -(ET)₂AuBr₂ hat ein um 17 Å³ größeres Zellvolumen als τ -(ET)₂Au(CN)₂, obwohl das Anion AuBr_2^\ominus ca. 5% kürzer ist als $\text{Au}(\text{CN})_2^\ominus$. 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

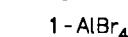
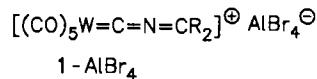
$\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$ wurde aus AuCN und Et_4NCN (Molverhältnis 1:1) in THF dargestellt und (mit Et_2O) als farblose Kristalle ($F_p = 89^\circ\text{C}$) gefällt (Ausbeute 92%). Elektrokristallisation: In Gegenwart von neutralem ET ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/L) und $\text{Et}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$ ($13 \cdot 10^{-3}$ mol/L) wurde mit 0.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ Stromdichte (Elektrodenspannung 0.5 V) in 30 mL THF an Platinelktroden galvanostatisch oxidiert. Stromausbeute 90%. Nach 5 d wurden verzerrt sechseckige Plättchen der η -Phase gemeinsam mit sargähnlichen Stäbchen (maximal $2.45 \times 0.43 \times 0.25$ mm³) der τ -Phase erhalten.

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

CAS-Registry-Nummern:

ET: 66946-48-3 / τ -(ET)₂Au(CN)₂: 101897-58-9 / τ -(ET)₂AuBr₂: 101897-60-3 / $n\text{Bu}_4\text{NAu}(\text{CN})_2$: 42523-89-7 / $n\text{Bu}_4\text{NAuBr}_2$: 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.



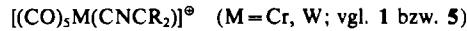
Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 181 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51944, der Autoren und des Zeitschriftenzitats 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 τ -(ET)₂Au(CN)₂ bei Raumtemperatur: $\sigma = 0.005\text{--}0.006 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, Energiedichte $\Delta = 1825 \text{ K} = 0.16 \text{ eV}$.

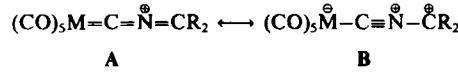
Ein Isocyanid-Radikal als Komplexligand**

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

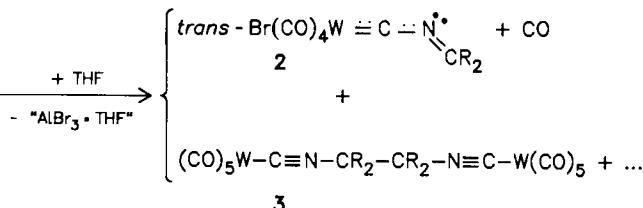
Der CNCR₂-Ligand in Komplexen des Typs $[\text{L}_n\text{M}(\text{CNCR}_2)]^\oplus$ ist strukturell außergewöhnlich flexibel. In den Pentacarbonyl-Kationen



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 Rückbindungsgröße des Carbonylmethallfragments bei $\text{M} = \text{W}$ 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= $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$), 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

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

[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, $\alpha=90.00(2)$, $\beta=111.38(2)$, $\gamma=90.00(2)$, $V=3199.3$ Å³. E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, unveröffentlicht.

[8] Vierkreisdiffraktometer CAD4, Enraf-Nonius, 27°C, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator. a) Kristalldaten von τ -(ET)₂Au(CN)₂: Raumgruppe $P2/n$, $Z=2$, $a=7.912(3)$, $b=6.714(1)$, $c=30.919(4)$ Å, $\alpha=90.00(1)$, $\beta=91.20(3)$, $\gamma=90.00(3)$, $V=1642.1$ Å³, $\rho_{\text{ber.}}=2.060$ g cm⁻³, ω -2θ-Scans im Bereich $1.0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, 2955 unabhängige Intensitäten. Datenreduktion mit Lorentz- und Polarisationskorrektur. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu=54.72$ cm⁻¹), $R=0.038$, $R_{\text{w}}=0.047$ definiert durch $R_{\text{w}}=[\sum w(|F_0|-|F_c|)^2/\sum w|F_0|^2]^{0.5}$, $w=1$, für 2094 beobachtete Reflexe $I \geq 3\sigma(I)$ und 190 verfeinerte Parameter. b) Kristalldaten von τ -(ET)₂AuBr₂: Raumgruppe $P2/n$, Nichtstandardaufstellung von $P2/c$, $Z=2$, $a=7.816(3)$, $b=6.708(2)$, $c=31.708(5)$ Å, $\alpha=90.01(2)$, $\beta=93.48(2)$, $\gamma=90.00(3)$, $V=1659.4$ Å³, $\rho_{\text{ber.}}=2.254$ g cm⁻³, ω -2θ-Scans im Bereich $1 \leq \theta \leq 25^\circ$, 2496 unabhängige Intensitäten. Empirische Absorptionskorrektur ($\mu=77.97$ cm⁻¹), 8 ψ -Scans im θ -Bereich mit $5.23 \leq \theta \leq 13.2^\circ$, $R=0.050$ und $R_{\text{w}}=0.067$ ($R_{\text{w}}=[\sum w(|F_0|-|F_c|)^2/\sum w|F_0|^2]^{0.5}$, $w=1$ für $F < \text{Threshold}$, $w=(\text{Threshold}/F)^2$ für $F \geq \text{Threshold}$; $\text{Threshold}=479.9$) für 1903 beobachtete