

Tab. 1. ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren von $(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**3a**) und $(\text{CF}_3\text{NC})\text{W}(\text{CO})_5$ (**3b**).
 Lösung in CDCl_3 , TMS externer und CFCl_3 interner Standard

	$\delta_{\text{CO}_{\text{ax}}}$	$\delta_{\text{CO}_{\text{eq}}}$	δ_{CN}	δ_{CF_3}	$J_{^{19}\text{F}-^{13}\text{C}}$	δ_{F}
$(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$	211.5	211.7	211.1	110.5	261	-47.4
$(\text{CF}_3\text{NC})\text{W}(\text{CO})_5$	191.3	191.9	188.9	111.4	260	-48.7

Eine Isomerisierung zum Trifluoracetonitril-Komplex kann ausgeschlossen werden, da die thermische Zersetzung von **3a** ausschließlich das Isocyanid **2** ergibt. Des weiteren reagiert der THF-Komplex **1a** nicht mit Trifluoracetonitril unter Bildung eines isolierbaren Komplexes.

Die Schwingungsspektren (Tab. 2) von **3a** und **b** erlauben Rückschlüsse auf die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften des perfluorierten Isocyanidliganden.

 Tab. 2. Schwingungsspektren von $(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**3a**) im Vergleich mit $(\text{CH}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁸⁾ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ⁹⁾

	$(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ IR Ra		$(\text{CH}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ IR Ra		$\text{Cr}(\text{CO})_6$ IR Ra	
$A_1(\text{CO}_{\text{ax}})$	2123 schw	2114 m, p	2070 schw	2065 s 2071 s	A_{1g}	2110 p
$A_1(\text{CO}_{\text{eq}})$	2123 schw	2114 m, p	2000 Schw	1987 ss		
$A_1(\text{NC})$	1950 m, br		2195 schw	2194 s		
E	2000 ss		1956 ss	1954 s 1961 m	F_{1u}	2000
B_1	2020 m	2017 s, dp	1928 sschw	1920 m 1927 m	E_g	2018 dp

Ersetzt man in einem Hexacarbonylkomplex eine Carbonylgruppe durch einen anderen Liganden, z. B. Methylisocyanid, so erwartet man eine Verschiebung der Carbonylschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen, da die noch verbleibenden Carbonylliganden mehr Elektronendichte in ihre antibindenden π^* -Orbitale aufnehmen müssen¹⁰⁾. Dies trifft beim Methylisocyanidkomplex zu.

Im Gegensatz dazu stimmen die Schwingungsspektren von **3a** nahezu mit denen von Hexacarbonylchrom überein, abgesehen von einer sehr breiten Bande im IR-Spektrum bei 1950 cm^{-1} . Diese Bande muß der NC-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Verschiebung der NC-Valenzschwingung um 180 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verglichen mit dem freien Isocyanid **2** und die Tatsache, daß die Carbonylvalenzschwingungen nahezu unverändert bleiben, beweisen, daß Trifluormethylisocyanid (**2**) ein guter π -Akzeptor ist, der durchaus mit Kohlenmonoxid oder Phosphortrifluorid vergleichbar ist.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Seppelt für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Holzmann für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W.-D. Hunnius für die Aufnahme der Schwingungsspektren und der Fa. Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von N-(Trichlormethyl)chlorformimidoylchlorid.

Experimenteller Teil

^{19}F -NMR-Spektren: EM 360 L der Fa. Varian. – ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q. – Raman-Spektren: Cary 82, Krypton-Laser der Fa. Spectraphysics. – IR: IR 12 der Fa. Beckman. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 DF, 70 eV Anregungsenergie. – Elementaranalysen:

Fa. Beller, Göttingen. – Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und mit Argon gesättigt. Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. Trifluormethylisocyanid wurde nach Literatur⁵⁾ dargestellt.

Darstellung von Pentacarbonyl(trifluormethyl- und methylisocyanid)-Komplexen

Zu 1–5 mmol Hexacarbonylmetall in einem 100-ml-Einhalskolben mit Hahn werden an einer Vakuumapparatur 40 ml THF kondensiert. Der Kolben wird mit einer fokussierbaren Hochdruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Entstehendes Kohlenmonoxid wird gelegentlich abgepumpt. Nach beendeter Kohlenmonoxidentwicklung (ca. 3 h) wird der Kolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert, und an einer Glasvakuumapparatur werden 1.5–7 mmol Isocyanid aufkondensiert. Der Hahn wird geschlossen und die Reaktionsmischung 12 h bei Raumtemp. gerührt.

Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom (3a): Die Reaktionsmischung wird bei 10^{-2} mbar über ein Kühlfallensystem (-30 , -196°C) destilliert, wobei das Produkt in der auf -30°C gekühlten Falle aufgefangen wird. Reste von Hexacarbonylchrom werden durch Lösen in möglichst wenig Pentan und Zentrifugieren entfernt. Erneute Vakuumdestillation des Zentrifugats in eine auf -30°C gekühlte Falle ergibt reines **3a**. Ausb. 70–90%, gelbe Kristalle, Schmp. 26°C . – IR (gasförmig): 2123 schw, 2020 m, 2000 ss, 1950 m, br, 1244 m, 1238 m, 1219 s, 860 m, 665 m cm^{-1} . – Raman (fl.): 2114 m, p, 2017 s, dp, 1202 schw, 861 schw, p, 623 schw, p, 532 sschw, 421 schw, p, 390 Sch, 385 ss, p, 273 m, p, 97 ss, dp cm^{-1} . – ^{19}F -NMR (CFCl_3 interner Standard): $\delta = -47.4$. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS externer Standard): = 211.5 (s; CO_{ax}), 211.7 (s; CO_{aq}), 211.1 (s, br.; CN), 110.5 (q, CF_3 , $J_{19\text{F}-13\text{C}} = 261$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 287$ (38%, M^+), 259 (3, $\text{CF}_3\text{NCCr}(\text{CO})_4^+$), 240 (2, $\text{CF}_2\text{NCCr}(\text{CO})_4^+$), 231 (3, $\text{CF}_3\text{NCCr}(\text{CO})_3^+$), 220 (3, $\text{Cr}(\text{CO})_6^+$), 212 (6, $\text{CF}_2\text{NCCr}(\text{CO})_3^+$), 203 (3, $\text{CF}_3\text{NCCr}(\text{CO})_2^+$), 184 (3, $\text{CF}_2\text{NCCr}(\text{CO})_2^+$), 175 (25, $\text{CF}_3\text{NCCr}(\text{CO})^+$), 147 (100, CF_3NCCr^+), 136 (2, $\text{Cr}(\text{CO})_3^+$), 134 (3, $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CN}^+$), 108 (9, $\text{Cr}(\text{CO})_2^+$), 106 (8, $\text{Cr}(\text{CO})(\text{CN})^+$), 80 (26, CrCO^+), 78 (35, CrCN^+), 52 (100, Cr^+).

$\text{C}_7\text{CrF}_3\text{NO}_5$ (287.1) Ber. C 29.26 Cr 18.12 F 19.86 N 4.89

Gef. C 29.93 Cr 14.72 F 17.9 N 4.55

Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)wolfram (3b): Vakuumdestillation der Reaktionsmischung ergibt **3b** in der auf -30°C gekühlten Falle. Reste Hexacarbonylwolfram werden durch Lösen in möglichst wenig Pentan und Zentrifugieren entfernt. Erneute Vakuumdestillation des Zentrifugats in eine auf -30°C gekühlte Falle ergibt reines **3b** (70–94%), gelbe Kristalle, Schmp. 39°C . – IR (Nujol): 2000 schw, 1980 ss, 1950 schw, br, 1200 m, 852 sschw, 630 schw, 577 schw, 375 schw cm^{-1} . – Raman (fl.): 2117 m, p, 2007 s, dp, 1972 Sch, 1930 sschw, 1182 schw, p, 854 schw, p, 641 schw, p, 584 sschw, dp, 482 schw, p, 426 s, p, 390 schw, p, 248 schw, p, 89 ss, p cm^{-1} . – ^{19}F -NMR (CFCl_3 interner Standard): $\delta = -48.7$. – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS externer Standard): = 191.3 (s; CO_{ax}), 191.9 (s; CO_{aq}), 188.9 (q, br.; CN, $J_{19\text{F}-13\text{C}} = 8$ Hz), 111.4 (q; CF_3 , $J_{19\text{F}-13\text{C}} = 260$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 419$ (57%, M^+), 400 (4, $\text{M} - \text{F}$), 391 (6, $\text{M} - \text{CO}$), 372 (6, $\text{CF}_2\text{NCW}(\text{CO})_4^+$), 363 (8, $\text{CF}_3\text{NCW}(\text{CO})_3^+$), 352 (5, $\text{W}(\text{CO})_6^+$), 344 (9, $\text{CF}_2\text{NCW}(\text{CO})_3^+$), 335 (86, $\text{CF}_3\text{NCW}(\text{CO})_2^+$), 324 (4, $\text{W}(\text{CO})_5^+$), 316 (4, $\text{CF}_2\text{NCW}(\text{CO})_2^+$), 307 (100, $\text{CF}_3\text{NCW}(\text{CO})^+$), 296 (11, $\text{W}(\text{CO})_4^+$), 279 (100, CF_3NCW^+), 268 (17, $\text{W}(\text{CO})_3^+$), 240 (5, $\text{W}(\text{CO})_2^+$), 238 (5, $\text{W}(\text{CO})(\text{CN})^+$), 212 (6, WCO^+), 210 (7, WCN^+), 184 (3, W^+), 69 (13, CF_3^+).

$\text{C}_7\text{F}_3\text{NO}_5\text{W}$ (418.9) Ber. C 20.05 F 13.61 N 3.34 W 43.88

Gef. C 19.62 F 13.2 N 3.32 W 46.65

Versuchte Darstellung von Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)molybdän: Nach Vakuumdestillation erhält man $(\text{CF}_3\text{NC})_x\text{Mo}(\text{CO})_{6-x}$ ($x \leq 3$) in der auf -30°C gekühlten Falle in Form gelber Kristalle. Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel (Polygram SIL G/UV 254, Macherey-Nagel) mit verschiedenen Laufmitteln (n -Hexan, CH_2Cl_2 , n -Hexan/ CH_2Cl_2 1:1,

Aceton, Methanol) ergibt keine Trennung. Die R_F -Werte unterscheiden sich nicht von Hexacarbonylmolybdän. – ^{19}F -NMR (CFCl_3 interner Standard): $\delta = -48.4$ (s), -48.5 (s). – MS (70 eV): $m/e = 467$ (4%, $(\text{CF}_3\text{NC})_3\text{Mo}(\text{CO})_3^+$), 400 (48, $(\text{CF}_3\text{NC})_2\text{Mo}(\text{CO})_4^+$), 333 (41, $(\text{CF}_3\text{NC})\text{Mo}(\text{CO})_5^+$), und weitere kleinere Fragmente.

Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom: Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der Rückstand zweimal bei $30-40^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert. Man erhält $(\text{CH}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ als farblose Kristalle, Schmp. $68-69^\circ\text{C}$, $70-90\%$. – IR (Nujol): 2195 schw, 2070 schw, 2000 Sch, 1956 ss, 1928 ssschw cm^{-1} . – IR (KBr): 2200 m, 2075 m, 1942 ss, 1416 schw, 661 s, 542 ssschw, 487 schw, 450 m cm^{-1} . – Raman (fest): 3018 ssschw, 2953 m, 2875 ssschw, 2808 schw, 2370 ssschw, 2238 ssschw, 2194 s, 2163 ssschw, 2071 s, 2065 s, 1987 ss, 1961 m, 1954 s, 1927 m, 1920 m, 1906 ssschw, 1898 ssschw, 1412 m, 961 ssschw, 732 ssschw, 683 ssschw, 675 schw, 655 schw, 540 schw, 453 m, 394 ss, 367 schw, 310 schw, 179 schw, 108 ss, 92 Sch, 56 schw, 32 s cm^{-1} . – ^1H -NMR (CCl_4 , TMS interner Standard): $\delta = 3.7$ (s, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 233$ (41%, M^+), 205 (9, $\text{M} - \text{CO}$), 177 (3, $\text{M} - 2\text{CO}$), 149 (4, $\text{M} - 3\text{CO}$), 121 (34, $\text{M} - 4\text{CO}$), 93 (100, $\text{M} - 5\text{CO}$), 78 (18, CrCN^+), 52 (55, Cr^+). Die physikalischen und spektroskopischen Daten der Verbindung stimmen mit der Literatur⁸⁾ überein.

Vakuumpyrolyse von Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom (3a): 50 mg (0.17 mmol) $(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ werden bei 10^{-2} mbar durch ein auf 500°C erhitztes Pyrexglasrohr sublimiert. Die Reaktionsprodukte werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen. Das Gas-IR-Spektrum der Produkte zeigt ausschließlich die Banden von Trifluormethylisocyanid (2)⁶⁾.

- 1) Isonitrile Chemistry, *I. Ugi*, Editor, Academic Press, New York 1971.
- 2) *Y. Yamamoto*, *Coord. Chem. Rev.* **32**, 193 (1980); *F. Bonati* und *G. Minghetti*, *Inorg. Chim. Acta* **9**, 95 (1974); *L. Malatesta* und *F. Bonati*, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley, London 1969.
- 3) *S. P. Makarov*, *M. A. Englin*, *A. F. Videiko* und *T. V. Nikolaeva*, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 2781 (1967) [*Chem. Abstr.* **68**, 113 991 w (1968)]. *R. E. Banks*, *R. N. Haszeldine*, *M. J. Stevenson* und *B. G. Willoughby*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2119.
- 4) *R. E. Banks*, *R. N. Haszeldine* und *C. W. Stephens*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3699.
- 5) *D. Lentz*, *J. Fluor. Chem.*, im Druck.
- 6) *W. P. Fehlhammer* et al. haben $(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ durch Reaktion von $(\text{Cl}_3\text{CNC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ mit SbF_3 erhalten; *W. P. Fehlhammer*, private Mitteilung; *F. Degel*, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1981.
- 7) *M. Höfler* und *H. Löwenich*, *J. Organomet. Chem.* **226**, 229 (1982); *P. M. Treichel* und *D. B. Shaw*, *J. Organomet. Chem.* **139**, 21 (1977).
- 8) *J. A. Conner*, *E. M. Jones*, *G. K. McEwen*, *M. K. Lloyd* und *J. A. McCleverty*, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1972**, 1246.
- 9) *H. Siebert*, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Heidelberg 1966.
- 10) *L. E. Orgel*, *Inorg. Chem.* **1**, 25 (1962); *F. A. Cotton*, ebenda **3**, 702 (1964), und dort zitierte Literatur.

[192/83]