

Preliminary communication

SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNG VON BIS[DICARBONYL(μ -TRIFLUORMETHYLISOCYANID)- (η -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)MOLYBDÄN], [Mo(CO)₂(μ -CNCF₃)(η -Cp[★])]₂ UND DESSEN ISOMERISIERUNG ZU Cp[★](CO)₂Mo(μ -F₃C-N=C=C=N-CF₃)Mo(CO)₂Cp[★]

D. LENTZ*, I. BRÜDGAM und H. HARTL

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freie Universität Berlin,
 Fabeckstr. 34-36, D-1000 Berlin 33*

(Eingegangen den 17. Oktober 1985)

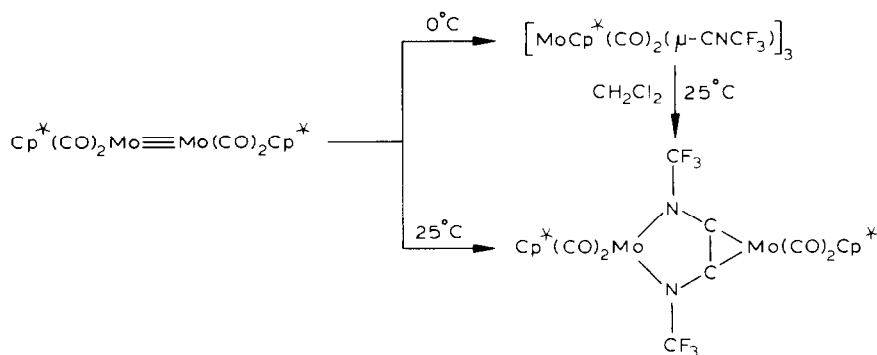
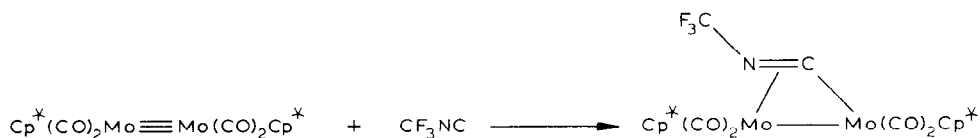
Summary

Trifluoromethyl isocyanide adds to the metal–metal triple bond of bis-[dicarbonyl(η -pentamethylcyclopentadienyl)molybdenum] forming Mo₂Cp[★](CO)₄(η^2 - μ -CNCF₃) as the first isolated product. Further addition of trifluoromethyl isocyanide at 0°C leads to the formation of [Mo(CO)₂(μ -CNCF₃)(η -Cp[★])]₂, which according to crystal structure analysis contains two bridging CF₃NC ligands. During the isomerization of this compound in dichloromethane solution at room temperature or in the solid state above 110°C molybdenum–molybdenum bond cleavage and carbon–carbon bond formation occurs, leading to Cp[★](CO)₂Mo(μ -F₃C-N=C=C=N-CF₃)-Mo(CO)₂Cp[★], which contains 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,5-diaza-2,3,4-hexatriene as bridging ligand.

Trifluoromethylisocyanid [1] ist ein starker π -Akzeptorligand [2]. In Konkurrenz zum Carbonylliganden nimmt er, wie z.B. in Fe₃(μ -CNCF₃)(CO)₁₁ [3], bevorzugt die Brückenposition ein und bildet eine sehr stabile Isocyanidbrücke aus, die auch in Lösung nicht an Ligandenaustauschprozessen beteiligt ist [4]. In Mo₂Cp₂(CO)₅CNCH₃ [5] und Mo₂Cp₂(CO)₄(*t*-BuNC)₂ [6] befindet sich der Isocyanidligand in terminaler Position, Brückenliganden treten hierbei wie auch in [MoCp(CO)₃]₂ [7] nicht auf. Um festzustellen, ob der Trifluoromethylisocyanidligand auch in diesen sehr wenig zur Brückenbildung neigenden Systemen die Brückenposition einnimmt oder wie der Methylisocyanidligand terminal vorliegt, versuchten wir [MoCp(CO)₂(CNCF₃)]₂ (Cp = C₅H₅, C₅(CH₃)₅) durch Addition von Trifluormethylisocyanid an die Dreifach-

bindung von $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$ zu erhalten. Bei der Reaktion des Cyclopentadienylkomplexes mit einem Überschuss an Trifluormethylisocyanid isolierten wir den ungewöhnlichen 1,1,1,6,6,6-hexafluoro-2,5-diaza-2,3,4-hexatrien-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-F}_3\text{C-N=C=C=N-CF}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$, als stabiles Endprodukt [8].

Im Falle der pentamethylsubstituierten Verbindung ist es uns nun gelungen zwei Isomere der Zusammensetzung $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_2(\text{CNCF}_3)]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$) zu isolieren. $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ reagiert mit Trifluormethylisocyanid im Molverhältnis 1/1 zu einem zweikernigen Molybdänkomplex der Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{Cp}_2^*(\text{CO})_4(\eta^2\text{-}\mu\text{-CNCF}_3)$. Dieser Komplex enthält nach seinen spektroskopischen Daten den Isocyanidliganden als η^2 gebundenen Liganden und besitzt eine dem entsprechenden Phenylisocyanidkomplex [9] analoge Struktur. Bei Verwendung eines Ligandüberschusses isoliert man je nach Reaktionsbedingungen zwei Verbindungen gleicher Summenformel, jedoch unterschiedlicher spektroskopischer Daten: eine rote und eine violette Verbindung.



In Dichlormethan bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen der Kristalle über 110°C wandelt sich die rote Verbindung vollständig in die violette um. Der Vergleich der spektroskopischen Daten (Tabelle 1) des violetten Isomeren mit denen des bereits bekannten 1,1,1,6,6,6-Hexafluoro-2,5-diaza-2,3,4-hexatrien-Komplexes, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\mu\text{-F}_3\text{C-N=C=C=N-CF}_3)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ [8], lässt den Schluss zu, dass beide Verbindungen die gleiche Struktur besitzen.

Das IR-Spektrum des roten Isomeren (Tabelle 1) zeigt zwei Banden für terminale Carbonylliganden und eine Bande bei 1610 cm^{-1} , die der Isocyanidvalenzschwingung überbrückender Isocyanidliganden zugeordnet werden kann. Im $^1\text{H NMR}$ Spektrum findet man nur ein Signal für die äquivalenten Methylprotonen der Pentamethylcyclopentadienylliganden, während das violette Isomere zwei Signale für die beiden unterschiedlichen Pentamethylcyclopentadienylliganden aufweist.

TABELLE 1

IR ^a UND NMR ^b DATEN DER CF₃NC MOLYBDÄN KOMPLEXE

Verbindung	(CO) (cm ⁻¹)	(CN) (cm ⁻¹)	δ(¹ H) (ppm)	δ(¹⁹ F) (ppm)	δ(¹³ C) (ppm), J(Hz)
Mo ₂ Cp* ₂ (CO) ₄ (η ² -μ-CNCF ₃)	1968 (m)	1550 (m)	1.82	-48.7	10.6 (qua. CH ₃)
	1915 (vs)		1.92		¹ J(HC) 128
	1892 (s)				10.8 (qua. CH ₃)
	1835 (s)				¹ J(HC) 128
					105.8 (Cp)
				107.7 (Cp)	
				125.3 (CF ₃)	
				¹ J(CF) 259	
				231.2 (CO)	
				233.5 (CO)	
				247.0 (CO)	
				247.8 (CN)	
[MoCp*(CO) ₂ (μ-CNCF ₃) ₂]	1945 (vs)	1610 (m)	1.71	-54.7	
	1909 (s)				
	1951 (s, KBr)	1604 (m, KBr)			
	1920 (vs, KBr)				
Mo ₂ Cp* ₂ (CO) ₄ (μ-F ₁ CN= C=C=NCF ₃)	2009	1536	1.77	-50.2	10.4
	1939		2.01		¹ J(CH) 128
	1845				10.9
					¹ J(CH) 128
					107.2 (Cp)
				108.4 (Cp)	
				126.5 (CF ₃)	
				¹ J(CF) 260	
				226.0	
				232.6	

^a In CH₂Cl₂ Lösung. ^b In CDCl₃, Standard: ¹H-NMR TMS, CHCl₃ = 7.23 ppm, ¹³C-NMR TMS CDCl₃ = 77.1 ppm, ¹⁹F-NMR CFCl₃ extern.

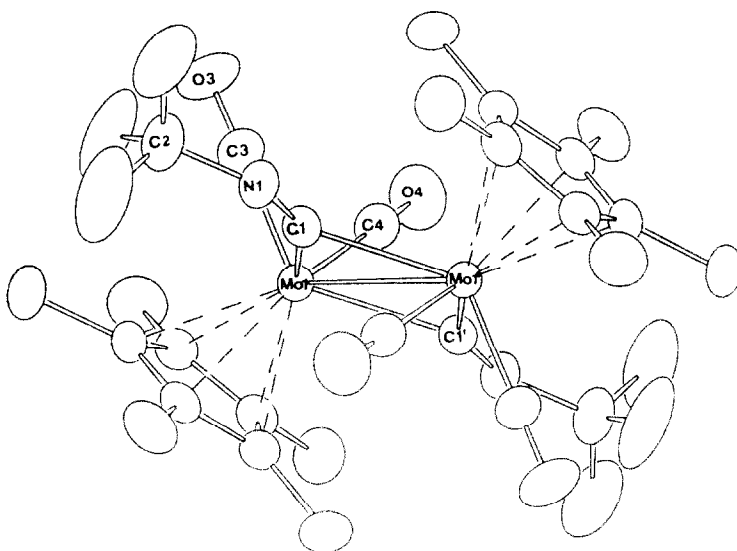
Fig. 1. Molekülstruktur von [MoCp*(CO)₂(μ-CNCF₃)₂].

TABELLE 2

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) VON
 $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_2(\mu\text{-CNCF}_3)_2]$

Mo(1)—Mo(1')	309.1(4)	Mo(1)—C(1)—N(1)	150.1(4)
Mo(1)—C(1)	207.9(5)	Mo(1')—C(1)—N(1)	120.3(4)
Mo(1')—C(1)	230.8(6)	Mo(1)—C(1)—Mo(1')	89.4(2)
C(1)—N(1)	126.8(7)	C(1)—N(1)—C(2)	129.3(5)
C(2)—N(1)	138.3(8)		
Mo(1)—C(3)	197.9(8)		
Mo(1)—C(4)	197.2(6)		
C(3)—O(3)	114(2)		
C(4)—O(4)	114.8(7)		
Mo—Cp*	231.1(5)—240.4(7)		

Nach der Kristallstrukturanalyse (Tabelle 2) [10] erweist sich das rote Isomere als ein zweikerniger, zentrosymmetrischer Molybdänkomplex mit zwei Trifluoromethylisocyanidbrücken. Diese sind allerdings nicht symmetrisch. So findet man wie in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\mu\text{-CNCF}_3)$ [3] zwei unterschiedliche Metall—Isocyanidkohlenstoff-Abstände. Der Abstand zum zur Trifluormethylgruppe *cis*-ständigen Metallatom (Mo(1)—C(1) 207.9(5) pm) ist kürzer als der zum *trans*-ständigen Metallatom Mo(1')—C(1) 230.8(6) pm. Infolge sterischer Gründe ist der zur Trifluoromethylgruppe *cis*-ständige Mo(1)—C(1)—N(1) Winkel (150.1(4)°) grösser als der *trans*-ständige Mo(1')—C(1)—N(1) (120.3(4)°). Der Mo—Mo Abstand 309.1(4) pm ist kürzer als in den vergleichbaren Verbindungen $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ 325.5(1) [7] und $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_5(\text{CNCH}_3)$ 323.0(1) pm [5] mit terminalem Isocyanidliganden und etwas länger als in dem Nitren-überbrückten Komplex, $\text{Mo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_2(\text{NAr})(\mu\text{-CON}_3\text{Ar})$ [11]. Die beiden Metallatome und die Isocyanidkohlenstoffatome liegen in einer Ebene, die mit der Ebene C(1)—N(1)—C(2) einen Diederwinkel von 56.7° bildet. Abgesehen von den beiden im Mo—Mo-Systemen bisher nicht bekannten Isocyanidbrücken, die die hohe Tendenz des Trifluormethylisocyanidliganden, die Brückenposition einzunehmen, bestätigt, zeigt die Struktur der Verbindung keine Merkmale, die die leichte Isomerisierung zum 1,1,1,6,6,6-Hexafluor-2,5-diaza-2,3,4-hexatrien-Komplex erklären.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 D. Lentz, J. Fluor. Chem., 24 (1984) 523.
- 2 D. Lentz, Chem. Ber., 117 (1984) 415; D. Lentz, Chem. Ber., 118 (1985) 560; H. Oberhammer und D. Lentz, Inorg. Chem., 24 (1985) 1271; D.B. Beach, W.L. Jolly und D. Lentz, *ibid.*, 24 (1985) 1892.
- 3 I. Brüdgam, H. Hartl und D. Lentz, Z. Naturforsch., B, 39 (1984) 721.
- 4 D. Lentz unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 R.D. Adams, M. Brice und F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 6594.
- 6 N.J. Coville, J. Organomet. Chem., 218 (1981) 337.
- 7 R.D. Adams, R.M. Collins und F.A. Cotton, Inorg. Chem., 13 (1974) 1086.
- 8 D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, Angew. Chem., 96 (1984) 511.
- 9 R.D. Adams, D.A. Katahira und L.W. Yang, Organometallics, 1 (1982) 231.

- 10 $[\text{MoCp}^*(\text{CO})_2(\mu\text{-CNCf}_3)_2]$ bildet rote blättchenförmige Kristalle; Raumgruppe $P\bar{1}$, a 841.0(7), b 1012.7(10), c 1056.4(9) pm, α 65.02(1), β 69.97(1), γ 67.74(1) $^\circ$, $Z = 1$. STOE-Diffraktometer, Mo- K_α , $2\theta \leq 25^\circ$, ω -Abtastung, 2777 Reflexe, 2544 mit $I \geq 2\sigma(I)$. Direkte Methoden, Differenzfouriersynthesen, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome ausser H, $R = 3.6\%$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51673, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 11 J.J. D'Errico, L. Messerle und M.D. Curtis, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 849.