

2 EINLEITUNG

„Dass die Chemie der Metallisonitrile stets im Schatten der Metallcarbonyle stand, ist nicht auf einen Mangel an interessanten Reaktionen, sondern eher auf den widerwärtigen Geruch der freien Liganden zurückzuführen.“ So begründet ELSCHENBROICH^[1] in seinem Lehrbuch „Organometallchemie“ die Tatsache, dass die Chemie der Isocyanide lange Zeit unbeachtet blieb.

Dabei sind Isocyanide hochreaktive Moleküle, die über ein großes Potential als Synthesebaustein in der organischen Chemie verfügen.^[2] Formal leiten sich Alkylisocyanide vom Kohlenmonoxid ab, in dem das Sauerstoffatom durch eine N-R-Gruppierung ersetzt ist. Diese Analogie zeigt sich auch in der Ähnlichkeit von Metallisocyanid-Komplexen und ihren entsprechenden Metallcarbonylen. Das Potential von Isocyanidliganden wurde später in der metallorganischen Chemie schnell erkannt. Ende der 60er Jahre wuchs das Interesse an Übergangsmetall-Isocyanidkomplexen rapide an. Die Zugänglichkeit zu Isocyaniden war durch neue, einfache und allgemein anwendbare Synthesemethoden^[3] gewährleistet. Wesentliche Beiträge zur Koordinationschemie von Isocyaniden lieferten MALATESTA und BONATI.^[4] Es folgten eine Reihe an Übersichtsartikeln zu diesem Thema.^[5]

Ein tiefergehender Vergleich zwischen dem Isocyanidliganden und dem Carbonyl-liganden lässt jedoch wesentliche Unterschiede erkennen. So besitzt z. B. das Isocyanid im Gegensatz zum Kohlenmonoxid ein beträchtliches Dipolmoment, auch wird dem Isocyanid ein stärkerer σ -Donor-, hervorgerufen durch das einsame Elektronenpaar am endständigen Kohlenstoffatom, und ein schwächerer π -Akzeptorcharakter, der aus den antibindenden π^* -Orbitalen des $C\equiv N$ -Mehrfachbindungssystem resultiert, zugeschrieben. Ferner ist es durch Variation des Substituenten R möglich, die Ligandeneigenschaften von Isocyaniden in weiten Bereichen zu variieren.^[4,6,7,8] Trifluormethylisocyanid z. B., ist einer der stärksten π -Akzeptor-Liganden.^[9]

Während anfangs das Interesse überwiegend den Ligand-Metall-Wechselwirkungen galt, rückten in den letzten Jahren zunehmend die in der Seitenkette funktionalisierten Isocyanide und deren Folgechemie in den Blickpunkt.^[6]

Dennoch ist es erstaunlich, dass bisher nur wenige Alkenyl-^[10,11,12,13] oder Alkynylisocyanide bekannt sind.^[14,15,16] Die Zahl der konjugiert-ungesättigten Vertreter dieser Verbindungsklasse, die bisher synthetisiert wurden, ist noch geringer.^[10,17,18]

Auch die Funktionalisierung von Isonitrilen durch die Einführung von Halogensubstituenten wurde nur vereinzelt beschrieben.^[9,12]

Ein Rückblick auf die klassischen Synthesemethoden^[3,19,20] zur Darstellung von Isonitrilen zeigt schnell, dass sie aufgrund fehlender Ausgangsstoffe ungeeignet sind, um halogenierte Isocyanide bzw. Alkenyl- oder Alkynylisocyanide darzustellen. Hierfür war es notwendig alternative Synthesemethoden zu entwickeln.

Die Verwendung eines Pentacarbonylchromfragments^[13], das den Isocyanidliganden koordinierend stabilisiert, stellt eine ganz neue Art der Schutzgruppenchemie dar und ermöglicht bisher als einziges Verfahren die Synthese von Isocyaniden mit konjugierten Mehrfachbindungssystemen in präparativen Mengen.^[17]

Durch Pyrolyse geeigneter metallorganischer Vorstufen^[14,15] gelang die Darstellung zweier bis dahin unbekannter Isocyanalkine, Isocyanacetylen und 1-Isocyanpropin, die nicht zuletzt aufgrund ihrer Eigenschaft als interstellare Moleküle vorzukommen von wissenschaftlichem Interesse sind. Auf ähnlichem Syntheseweg konnten LENTZ und Mitarbeiter in ihren Arbeiten den präparativen Zugang zum „freien“ Trifluorvinylisocyanid^[12] und Cyanisocyanacetylen^[15] schaffen.

Die erstaunliche Stabilität halogener vinyli-scher Isocyanidliganden eröffnet eine umfangreiche Folgechemie. Verschiedenste Modifikationen sind denkbar, ohne dass die empfindliche Isocyanidgruppe dabei verändert wird.

Durch Umsetzung des Trifluorvinylisocyanidkomplexes mit metallierten Acetylenen wurden erste Schritte in Richtung Isocyanopolyinen getan. Nicht nur die Verlängerung der konjugierten Kohlenstoffkette um eine bzw. zwei C₂-Einheiten wurde erreicht, auch die Synthese eines zweikernigen, Acetylen-verbrückten Diisocyanidkomplexes ist gelungen.^[17]

Die Acetyleneinheit ist ein vielseitige funktionelle Gruppe, die eine Vielzahl von nützlichen Transformationen ermöglicht.^[21] Zahlreiche C-C-Knüpfungsreaktionen, wie z. B. EGLINTON-GLASER^[22,23]-, HAY^[24]- oder CADIOT-CHODKIEWICZ^[25]-Kupplung stehen zur Verfügung, um ausgedehnte Kohlenstoffketten oder mehrkernige Komplexe darzustellen. Weitere Schritte in Richtung Funktionalisierung und Kettenverlängerung an Trifluorvinylisocyanidkomplexen sollen folgen. Die Chemie kohlenstoffreicher Systeme ist gut erforscht.^[26] Aufgabe ist es, diese Erkenntnisse zu nutzen und sie nach Möglichkeit in der Synthese kohlenstoffreicher Isocyanidkomplexe anzuwenden.

Auch die Einführung eines weiteren Metallzentrums oder eines Metallocenkomplexes in die konjugierte Kohlenstoffkette des Isonitrils kann eine Reihe von Eigenschaften (magnetische, optische, elektronische und Redoxeigenschaften) erzeugen, die solche Verbindungen von konventionellen organischen Polyinen unterscheiden. Die Eigenschaften von Polyinen beruhen hauptsächlich auf der starren Stabstruktur, der hohen Stabilität und der ausgeprägten π -Elektronenkonjugation.

Gerade in den letzten Jahren verstärkte sich auch das Interesse an Alkin-substituierten Metallocenen^[27] und entsprechenden Halbsandwichkomplexen^[28] aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten in den Materialwissenschaften.

Die C,C-Dreifachbindung bietet außerdem weitere Modifikationsmöglichkeiten, z. B. die Bildung von Clustern^[29], in denen der Alkinylligand eine Vielzahl von Metallzentren verbrückt^[30], die Umwandlung des Liganden in Vinyliden-, Allenyliden- oder Cumulenyliden-Einheiten^[31] und Kupplungs- und Abspaltungsreaktionen mit Übergangsmetallzentren^[32].

Ausgehend vom Syntheseprinzip des Aufbaus von konjugiert-ungesättigten, halogenierten Isocyaniden am schützenden Pentacarbonylchromfragment, soll die Folgechemie in Richtung kohlenstoffreicher Isocyanidkomplexe nach Art eines Baukastensystems ausgebaut werden. Kohlenstoffreiche metallorganische Verbindungen stellen ein sich schnell entwickelndes Feld an der Schnittstelle zwischen organischer und metallorganischer Chemie dar. Zunehmende Bedeutung erlangen diese Verbindungen aufgrund ihrer architektonisch und topologisch interessanten Strukturen und ihren z. T. ungewöhnlichen optischen, elektronischen und katalytischen Eigenschaften^[33]. Auch die Verknüpfung mit weiteren Metallzentren, z. B. mit Cyclopentadienylmetallkomplexen ist geplant. Deren Wechselwirkungen und Effekte als Elektronendonatoren auf die Isocyanidgruppe, die als Elektronenakzeptor fungiert, sollen untersucht werden. Der Einbau von möglichen Koordinationsstellen und Verzweigungspunkten stellt eine weitere interessante Herausforderung dar. Die erhaltenen Verbindungen bedürfen einer vollständigen spektroskopischen Charakterisierung mit modernen Methoden und nach Möglichkeit durch Röntgenstrukturanalyse.