

1 Einleitung

Verglichen mit der Stoffklasse der Cyanide und Nitrile scheinen viele Aspekte der isomeren Isocyanide geradezu einen Dornröschenschlaf zu halten. Die Giftigkeit der in Prunusarten (Kirsche, Aprikose, Mandel) enthaltenen Glykoside, aus denen Cyanwasserstoff durch Hydrolyse freigesetzt wird, war ägyptischen Priestern bereits lange vor der Zeitwende bekannt [1].

Erst in den 60ern des letzten Jahrhunderts beschrieben die Chemiker Gautier [2] und Hoffmann [3] mit Methylisocyanid und Phenylisocyanid die ersten Isocyanide. Dies anscheinend nur, um diese Stoffklasse weitere 100 Jahre dem Schattendasein zu überlassen. Erst die nach ihrem Entdecker benannte Ugi-Synthese [4] überwand die bis dahin schlechte Zugänglichkeit und ermöglichte eine breite Verwendung dieses wichtigen Synthesebausteins.

In der metallorganischen Chemie wurde das Potential von Isocyanidliganden schnell erkannt. Innerhalb kürzester Zeit wurde eine reichhaltige Koordinationschemie entwickelt [5]. Die Möglichkeit, durch die Wahl geeigneter Substituenten am Isocyanidstickstoffatom die σ -Donor-, π -Akzeptor-Eigenschaften einzustellen, sowie die Möglichkeit weitere, um Koordinationsstellen am Metall konkurrierende Funktionalitäten, einzuführen, läßt heute den Isocyanidliganden als einen im Variantenreichtum kaum zu übertreffenden erscheinen.

Dies kann aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß gerade bei den kleinen freien Isocyaniden ein erheblicher Nachholbedarf besteht. Schon 1920 beschrieben Moureu und Bongrand [6] die Synthese von Cyanacetylen (Propinnitril), die noch heute verwendet wird. Obwohl es an Versuchen zur Darstellung des isomeren Isocyanacetylen (Isocyanethin) nicht fehlte [7], war die gesamte Klasse der Isocyanalkine bis vor kurzem völlig unbekannt [8]. Dabei besteht gerade an den Isocyanalkinen ein außerordentliches Interesse von Theoretikern, Molekülspektroskopikern und Astrophysikern, da doch schon seit langen bekannt ist, daß

die isomeren Cyanpolyine $H-(C\equiv C)_n-CN$ potentiell interstellare Moleküle darstellen und die Vertreter dieser Stoffklasse bis $n = 5$ auch als solche in kalten Molekülwolken detektiert werden konnten [9].

Die Synthese von Isocyanacetylen, des kleinsten Homologen dieser Stoffklasse, gelang erst 1991 durch Vakuumpyrolyse eines am Pentacarbonylchromfragment synthetisierten Precursors [8]. Die mikrowellenspektroskopische Charakterisierung [8] der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung ermöglichte es kurz darauf einer japanischen Arbeitsgruppe, dieses Molekül tatsächlich in der Molekülwolke TMC-1 (*Taurus Molecule Cloud 1*) nachzuweisen [10]. Auf ähnlichem Wege erfolgte 1993 die Synthese von 1-Isocyanpropin und Trideutero-1-isocyanpropin [11]. Die direkte Synthese von Alkynylisocyanidkomplexen $(CO)_5Cr(CN-C\equiv C-R)$ ($R = H, SiMe_3, C_6H_5$) gelang Fehlhammer *et al.* 1994 aus Pentacarbonylcyanochromat und den entsprechenden Alkynyl(phenyl)iodoniumtrifluormethylsulfonaten [12]. Versuche zur Freisetzung der komplexierten Isocyanide wurden allerdings nicht unternommen.

In den letzten Jahren fehlte es nicht an Versuchen, Isocyanalkine auf gänzlich anderen Wegen zu generieren. So berichten Smith *et al.* über die Photoisomerisierung von Dicyanacetylen (Butindinitril) zu Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropinnitril) in einer Argonmatrix. Diese Darstellung ermöglichte den ersten infrarotspektroskopischen Nachweis dieses äußerst vielversprechenden Kandidaten für ein weiteres interstellares Molekül [13]. Der Arbeitsgruppe um Thaddeus am Havard-Smithsonian Center for Astrophysics gelang es in einem Molekularstrahlversuch durch eine elektrische Entladung in einem Diacetylen-Dicyan-Neon-Gemisch (1 : 1 : 98), Spuren des zum Isocyanacetylen nächsthöheren Homologen Isocyanbutadiin millimeterwellenspektroskopisch nachzuweisen [14]. Beide Verfahren liefern zwar wichtige spektroskopische Daten, sind aber für den Syntheschemiker unbefriedigend, da sie für die Generierung präparativer Mengen, die eine eingehende Untersuchung der Produkte ermöglicht, ungeeignet sind.

Es bleibt festzuhalten, daß ein interdisziplinäres Interesse an weiteren linearen Isocyanalkinen besteht, von deren Anwesenheit im interstellaren Raum auszugehen ist. Die Vakuumpyrolyse geeigneter Precursorkomplexe, die einen am

Pentacarbonylchromfragment koordinierten Isocyanidliganden enthalten, stellt bisher das einzige Verfahren dar, das die Generierung präparativer Mengen ermöglicht. Wie eigene Vorarbeiten gezeigt haben, kann die erstaunliche Stabilität vinyli-scher Isocyanidliganden ausgenutzt werden, um diese weiter zu modifizieren [15].

Diesem Synthesekonzept folgend soll gezeigt werden, daß perhalogenierte vinyli-sche Isocyanidkomplexe verwendet werden können, um systematisch geeignete Precursor für Isocyanalkine aufzubauen. Schließlich müssen günstige Pyrolysebedingungen zur Freisetzung der vinyli-schen Isocyanide und vor allem der durch Dehalogenierung entstehenden Isocyanalkine gefunden werden. Sowohl die entstehenden Pyrolyseprodukte als auch die metallorganischen Vorstufen sollen mit allen Mitteln der modernen Spektroskopie charakterisiert werden. Besonderes Augenmerk muß dabei der millimeterwellenspektroskopischen Untersuchung möglicher Isocyanalkine gelten, da nur die daraus erhaltenen Rotationskonstanten eine Identifizierung als interstellare Moleküle ermöglichen kann.