

**Synthese, Struktur und Reaktivität von geminal funktionalisierten
Isocyaniden**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl. Chem. Matthias Röttger

aus Berlin

1998

Erstgutachter: PD Dr. D. Lentz

Zweitgutachter: Prof. Dr. P. Luger

Tag der Disputation : 19.02.1999

Für Tina

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn PD Dr. Dieter Lentz am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr. Lentz für die Überlassung des Themas, für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und für seine Einsatzbereitschaft bei der Beschaffung von finanziellen Mitteln bedanken, die mir ein unbesorgteres Forschen ermöglichten. Auch möchte ich mich bei ihm für seine Diskussionsbereitschaft bedanken, die mir bei der Bewältigung von Problemen stets hilfreich war.

Für die Datensammlung der Kristallstrukturanalysen und für die Hilfestellung bei deren Lösung gebührt ebenfalls Dr. Lentz Dank. Für die Messung der Tieftemperaturkristallstrukturanalysen möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Luger und insbesondere bei Dr. Jürgen Buschmann bedanken. Für die im Institut für Anorganische und Analytische Chemie durchgeführte Datensammlung möchte ich mich bei Frau Brüdgam bedanken.

Für die Messung der Festkörper NMR-Spektren möchte ich mich bei der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Limbach bedanken.

Publikationsliste:

J. Buschmann, T. Bartolmäs, D. Lentz, P. Luger, I. Neubert, M. Röttger, *Angew. Chem*, **1997**, 109, 2466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2372.

D. Lentz, M. Röttger, *Acta Cryst. Sect. C*, Manuskript eingereicht, **1998**.

Posterbeiträge:

M. Röttger, D. Scharn, I. Neubert, D. Lentz, *Synthese, Struktur und Koordinationschemie von Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril*, Chemie in Berlin und Potsdam, **1995**.

D. Lentz, M. Röttger, *Fluorinated α -Isocyanonitriles*, 8th Int. Symp. Fluorine Chem., Vancouver, Canada, **1997**.

D. Lentz, M. Röttger, S. Willemsen, *[2+1] Cycloadditionsreaktionen von Isocyaniden an Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diphosphen*, Chemie in Berlin und Potsdam, **1997**.

Lebenslauf

Name : Matthias Röttger

Geburtstag/-ort : 22.09.66 in Berlin

Familienstand : verheiratet, seit dem 04.06.92 mit
Bettina Röttger, geb. Herms

Schulbildung : 1973 – 1979 1. Grundschule Berlin-Neukölln
1979 – 1985 Albert-Einstein-Gymnasium Berlin-Neukölln

Abitur : 11.10.1985

Universitätsstudium : seit dem Sommersemester 86 an der Freien Universität Berlin

Diplom : 11.04.95 an der FU Berlin

Beschäftigung : seit dem 01.08.1995 im DfG-Projekt LE 423/7-1 und 7-2
“Polyisocyanide”

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
Allgemeiner Teil	5
Geminal Polyisocyanide und Nitrile	5
Diisocyanmethan (1)	6
Isocyanacetnitril (2)	11
Triisocyanmethan	13
Isomere Verbindungen von Triisocyanmethan	15
Koordinationschemische Aspekte	17
Koordinationsverbindungen von Diisocyanmethan	17
Koordinationsverbindungen von Isocyanacetnitril	29
Reaktionen mit $p\pi-p\pi$ Doppelbindungssystemen	32
Polymerverbindungen	41
Fluorierte Isocyanide	44
Difluoracetnitril (19)	45
Pentacarbonyl(tetrafluorisocyanpropionitril)chrom (20)	48
Pentacarbonyl(fluorisocyanacetnitril)chrom (21)	52
Difluor(diisocyanato)methan (23)	56
Synthesestrategien zur Darstellung von Difluordiisocyanmethan	64
Difluormalonodinitril (25)	67
Experimentelles	70
Geräteverzeichnis	70
Röntgenkristallstrukturanalyse	70
Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel und sonstige Materialien	71
Nichtkonventionelle Abkürzungen	72
Synthesen	72
Diisocyanmethan (1)	72
Isocyanacetnitril (2)	73
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan (3)	74
Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom (5)	75
μ -Diisocyanmethan{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] [(pentacarbonyl)chrom]} (7)	75
μ -Diisocyanmethan[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] [(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I))] (8)	76
μ -(Diisocyanmethan)[pentacarbonylchrom] [(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I))] (9)	77
μ -(Diisocyanmethan)bis[tris(3,5-dimethylpyrazolyl) hydroborato)kupfer(I)] (10)	77
[Tetrakis{Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom}kupfer(+1)][Hexafluorophosphat] (11)	78
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(isocyanacetnitril)mangan (12)	79

[Tetra(isocyanacetonitril)kupfer(I)][Hexafluorophosphat] (13).....	80
1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl-N-[pentacarbonylisocyanomethyl]-3-diphosphiranimin (14)...	80
1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl-N-[cyanomethyl]-3-diphosphiranimin (15).....	81
Polymer aus Diisocyanmethan (16).....	82
Polymer aus Isocyanacetonitril (17)	83
Difluoracetamid (18).....	84
Difluoracetonitril (19)	84
Pentacarbonyl(tetrafluorisocyanpropionitril)chrom (20).....	85
Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom (21).....	85
Difluormalonsäuredichlorid (22)	86
Difluordiisocyanatomethan (23).....	87
Difluormalonsäurediamid (24)	88
Difluormalonodinitril (25)	88
Zusammenfassung	89
Summary	90
Kristallographischer Anhang.....	91
Diisocyanmethan (1).....	91
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan (3).....	93
μ -Diisocyanmethan{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] [(pentacarbonyl)chrom]} (7)	96
μ -Diisocyanmethan[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] [(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I))] (8).....	99
Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(isocyanacetonitril)mangan (13)	104
1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl-N-[cyanomethyl]-3-diphosphiranimin (15).....	107
Difluoracetonitril (19)	113
Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom (21)	117
Difluordiisocyanatomethan (23).....	120
Difluormalonodinitril (25)	125
Literaturverzeichnis.....	129