

## Einleitung

Isocyanide, bei der Erwähnung dieser Verbindungen erhält man meist nur ein Naserümpfen als Reaktion auf diese eigentümliche Substanzklasse. Dieses mag aus olfaktorischen Beweggründen durchaus berechtigt sein. So beschreibt A. W. Hofmann [1] Ethylisocyanid als „einen Körper, dessen Geruch alles überbietet, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat.“ Als Wertschätzung der Forschungsaktualität ist sie jedoch keineswegs angebracht.

Obwohl schon seit dem 19. Jahrhundert durch die Arbeiten von Lieke [2], Hofmann [3] und Gautier [4] bekannt, üben Isocyanide auch heute noch eine große Anziehungskraft auf Chemiker aus. Was ist es aber, das diese Faszination ausübt? In der Organischen Chemie besteht ein beträchtliches Interesse an Isocyaniden, da sie hier mehrfach als wertvoller Synthesebaustein eingesetzt werden konnten. [5]

Auf dem Gebiet der anorganischen Koordinationschemie sind Isocyanide Liganden, die in ihrem Variantenreichtum kaum durch andere zu übertreffen sind. Bedingt durch den Substituenten am Isocyanidstickstoffatom kann ein erheblicher Einfluß auf den  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor Synergismus genommen werden. Alkylisocyaniden wird, im Vergleich mit CO, ein stärkerer  $\sigma$ -Donor und schwächerer  $\pi$ -Akzeptor-Charakter zugeschrieben, [6] wobei letzteres durch die Natur des Substituenten stark beeinflusst wird. So ist z. B. Trifluormethylisocyanid einer der stärksten  $\pi$ -Akzeptor-Liganden. [7] Betrachtet man Isocyanide, die neben der Isocyanid-Einheit weitere funktionelle Gruppen wie Halogene oder eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung enthalten, eröffnet sich ein weiteres Betätigungsfeld, das durch Arbeiten von Fehlhammer et al. [8] an einigen Beispielen beschrieben wurde.

Isocyanide, die als weitere Funktionalisierung eine Isocyanidgruppe tragen, sind mehrfach in der Literatur beschrieben. [9] Bei diesen Beispielen handelt es sich jedoch nicht um  $\alpha$ -funktionalisierte Isocyanide. Gibt es aber Isocyanide, die geminal eine Nitril- oder eine weitere Isocyanidgruppe tragen? Schöllkopf et al. [10] beschrieben 1975 2-Isocyanitrile. Isocyanide, die eine Nitrilgruppe als weitere Funktionalisierung tragen. Von den drei von Schöllkopf beschriebenen Isocyaniden Isocyanpropionitril, Isocyanisobutyronitril und Isocyanacetoneitril wurde letzteres in mehreren Patenten erwähnt, [11] eine eingehendere Charakterisierung erfolgte jedoch nicht. Erst Lentz et al. [12] gelang es,

Isocyanacetonitril als Reinsubstanz zu isolieren und näher zu untersuchen. Ein Isocyanid, das zwei  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Gruppierungen an einem Kohlenstoffatom trägt, ist bisher nur Diisocyanmethan bekannt. 1964 von Neidlein [13] erstmals beschrieben, konnte dieses thermisch sehr instabile Isocyanid damals jedoch nicht als Reinsubstanz isoliert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Handhabung des ebenfalls thermolabilen Isocyanacetonitrils, ließ auf die Reindarstellung und Charakterisierung des noch instabileren Isomer Diisocyanmethan hoffen. Nachdem erste Versuche zeigten, daß Diisocyanmethan durchaus als Reinsubstanz isolierbar ist, [14] sollen nun die systematische Ermittlung der physikalischen Daten vorangetrieben, die Struktur und das chemische Reaktionsverhalten näher untersucht werden. Da die Charakterisierung von Isocyanacetonitril bei weitem noch nicht abgeschlossen ist, und die Koordinationschemie weitere interessante Aspekte vermuten läßt, sollen diese Punkte im Rahmen dieser Arbeit weiter vertieft werden. Der ambidente Charakter von Isocyanacetonitril, der Aufschlüsse darüber geben kann, welches Metallfragment bevorzugt an der Isocyanid-Terminalen und welches an der Nitril-Terminalen koordiniert, könnte durch dieses Ligandensystem beleuchtet werden. Diisocyanmethan wiederum kann, bedingt durch seine spezielle Geometrie, als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen dienen. Konsequenter Weise schließt sich hier natürlich die Frage an, wieviel Isocyan- bzw. Nitrilgruppen sich an einem Kohlenstoffatom kumulieren lassen? Auch auf diese Frage versucht diese Arbeit eine Antwort zu geben.

Substituiert man in einem Molekül die Wasserstoffatome durch Fluoratome, so ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen zumeist drastisch. [15] Dieser Fluorsubstitutionseffekt wird auch bei Isocyaniden beobachtet. Einen Überblick über die spezielle Thematik bei Isocyaniden liefert hier ein Artikel von D. Lentz. [16] Von den isomeren Verbindungen Malonodinitril, Isocyanacetonitril und Diisocyanmethan ist über die teil- oder perfluorierten Derivate nur sehr wenig bekannt. Einzig Difluormalonodinitril konnte bisher synthetisiert werden. [17]

Da sich aber auch für die Isomere von Difluormalonodinitril interessante Eigenschaften erwarten lassen, soll versucht werden, die Isomere als teil- und perfluorierte Verbindungen zu synthetisieren, zu charakterisieren und den Kenntnisstand über Fluorsubstitutionseffekte weiter zu vertiefen.