

Experimentelles

Geräteverzeichnis

NMR: Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Jeol Modell Lambda 400 vorgenommen. Die in ppm angegebenen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (extern) oder auf das Lösungsmittelsignal des deuterierten Lösungsmittels (intern) für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Für die ^{19}F -NMR-Spektroskopie diente CFCl_3 als externe Referenz. Die Verschiebungen der ppm-Werte in den ^{31}P -NMR-Spektren beziehen sich auf ortho-Phosphorsäure als externe Referenz.

IR/Raman: Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Der Fa. Perkin-Elmer, Modell 883 und 983, aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Modell RFS 100 FT-Raman-Spektrometer der Fa. Bruker angefertigt.

Massenspektrometrie: Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden im Institut für Organische Chemie der FU Berlin mit einem Spektrometer der Fa. Varian, Typ MAT 711, vorgenommen.

GC/MS: GC/MS-Analytik wurde mit einem Gerät der Fa. Varian durchgeführt.

Gaschromatograph analytisch/präparativ: Carlo Erba Strumentazione FTV 2450 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD 230.

Schmelzpunktbestimmung: Die Schmelzpunkte wurden mit einer elektronischen Schmelzpunktapparatur der Fa. Gallenkamp gemessen und sind bezüglich des herrschenden Luftdrucks unkorrigiert.

Elementaranalyse: wurde mit einem Gerät der Fa. Heraeus CHN-Rapid durchgeführt.

Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Datensammlung der in dieser Arbeit beschriebenen Kristallstrukturanalysen erfolgte mit folgenden Diffraktometern:

- Stoe-Vierkeisdiffraktometer
- Nonius-Enraf CAD4
- Siemens-Vierkeisdiffraktometer

Die Strukturlösung erfolgte mit dem Programm SHELXS-97 [103], die Strukturverfeinerungen mit dem Programm SHELXL-97 [104]. Die Erstellung der Ortep-Plots erfolgte mit den Programmen XPLOR und ZORTEP [105].

Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel und sonstige Materialien

-Kommerziell erhältliche und gespendete Chemikalien :

Ammoniak	Materialverwaltung IAAC FU Berlin
Bis-Natrium(difluoromalonat)	Spende der Fa. Dupont (Dr. P. R. Resnick)
Deuterierte Lösungsmittel	Fa. ICB und Fa. Chemotrade
Difluoressigsäureethylester	Fa. Avocado
Hexacarbonylchrom	Fa. Strem Chemicals
Kaliumhydroxyd	Fa. Merck
Kupferchlorid	Fa. Merck
Phosphorpentaoxid	Fa. Merck
Phosphorsäuretrichlorid	Fa. Merck
Trimethylsilylazid	Fa. Merck-Schuchardt

Alle als Lösungsmittel verwendeten Chemikalien wurden von der Materialausgabe des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Absoluierte Lösungsmittel wurden über P_2O_5 oder über Natrium getrocknet.

- Über literaturbekannte Synthesen dargestellte Ausgangsverbindungen:

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diphosphen	F-Praktikum IAAC FU Berlin
Tetrafluorpropionitril	wurde über in [54] beschriebene Synthese dargestellt
Kalium[Tris(3,5-Dimethylpyrazolyl)hydroborat]	wurde über in [42] beschriebene Synthese dargestellt
Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom	C. Bartel, FU Berlin
Phenyldiazoniumtetrafluorborat	C. Bartel, FU Berlin
Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan	F-Praktikum IAAC, FU Berlin

- Sonstiges:

Als Trägermaterial der präparativen und analytischen Gaschromatographie-Säulen diente Chromosorb P/AW 80-100 mesh der Fa. Merck. Dotierung durch Squalan mit 5 %.

Kieselgel	Fa. ICN, 63-200 mesh
Dünnschichtchromatographie Platten:	
analytisch	Fa. Macherey-Nagel, Fa. Merck

präparativ	Fa Merck, Schichtdicke 1mm
Röntgenkapillaren	Fa. Müller, Berlin
Hg-Lampen 125 W	Hg-Kurzbogenlampe Fa. Osram, Tauchlampe Phillips Typ HPK

Nichtkonventionelle Abkürzungen

DC	Dünnschicht Chromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
Et	Ethyl
HV	Hochvakuum
Me	Methyl
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran

Synthesen

Diisocyanmethan (1)

1.02 g Bis(formylamino)methan (10 mmol) wird in einem Schlenkkolben vorgelegt. Der Kolben wird im HV evakuiert und mit Argon belüftet. Das Formamid wird in 20 ml Dichlormethan suspendiert und mit 7 ml (50 mmol) frischdestilliertem Triethylamin versetzt. Der Reaktionsansatz wird auf -50 °C gekühlt, und 2 ml (20 mmol) POCl₃ werden langsam zutropft. Es wird langsam auf -10 °C erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch gelblich färbt. Es wird wieder auf -40 °C gekühlt und die Reaktion durch Zugabe von ges. Natriumcarbonat-Lösung abgebrochen. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, über KOH getrocknet und anschließend einer fraktionierten Kondensation (-196 °C/ -55 °C/ RT/ 10⁻³ mbar) unterworfen. In der auf -55 °C gekühlten Falle werden 550 mg (83.4 %) farblose Kristalle erhalten, die ab -14 °C unter Braunfärbung schmelzen.

¹H-NMR (CDCl₃/ -50 °C): δ = 5.00 (s, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃/ -50 °C): δ = 47.2 (s, CH₂), 162.6 (s, NC) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃/ -50 °C, noe): δ = 47.2 (t, CH₂, ¹J_{CH} = 163 Hz), 162.6 (s, NC) ppm.

¹⁵N{¹H}-NMR (CDCl₃/ -50 °C): δ = -219.5 (s, NC) ppm.

¹H-¹⁵N-Korrelationsexperiment (CDCl₃/ -50 °C/ hmqc_bird): δ = -219.5 (s, NC) ppm.

IR (g): $\nu = 2134$ s, 1387 m, 1380 m, 1373 m, 1003 m, 989 m, 712 m cm^{-1} .

Raman (f, -50 °C): $\nu = 2998$ m, 2956 m, 2874 w, 2862 w, 2183 vw, 2173 s, 2166 sh, 2157 m, 1444 m, 1361 w, 1263 w, 984 vw, 932 w, 275 m, 161 m, 144 m cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 66$ [M^+], 40 [(CH_2NC) $^+$], 28 [(CH_2N) $^+$].

Hochaufgelöstes Massenspektrum, peak-match-Methode, 80 eV:

gefundene Masse: 66.021798

berechnete Masse: 66.021798

Isocyanacetonitril (2)

840 mg (10 mmol) (Formylamino)acetonitril werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 3.5 ml Triethylamin versetzt. Der Reaktionsansatz wird auf -40 °C gekühlt und mit 1 ml POCl_3 (10 mmol) versetzt. Es wird langsam auf -10 °C erwärmt, wobei sich das Reaktionsgemisch gelbbraun verfärbt. Man läßt für 30 min bei dieser Temperatur reagieren und kühlt anschließend wieder auf -40 °C. Die Reaktion wird durch Zugabe von 20 ml ges. Natriumcarbonatlösung abgebrochen und zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird jeweils abgetrennt und nach dem letzten Waschvorgang über KOH getrocknet. Anschließende fraktionierte Kondensation (-196 °C/ -45 °C/ RT/ 10^{-3} mbar) liefert in der auf -45 °C gekühlten Falle 500 mg (75.8 %) farblose Kristalle, die bei -14 °C unter Braunfärbung schmelzen.

Auf eine Wiederholung der bereits ermittelten physikalischen Daten von Isocyanacetonitril **2** wurde an dieser Stelle verzichtet. Diese Daten können gegebenenfalls aus [12] entnommen werden. Im folgenden sind nur neu ermittelte Daten aufgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 / -50 °C): $\delta = 4.51$ (s, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 / -50 °C): $\delta = 30.0$ (CH_2), 110.6 (CN), 162.0 (NC) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 / -50 °C, noe): $\delta = 30.0$ (t, CH_2 , $^1J_{\text{CH}} = 153$ Hz), 110.6 (t, CN, $^2J_{\text{CH}} = 10$ Hz), 162.0 (s, NC) ppm.

$^1\text{H-}^{15}\text{N}$ -Korrelationsexperiment (CDCl_3 / -50 °C/ hmqc_fg): $\delta = -110$ (s, CN), -230 (s, NC) ppm.

Raman (f, -50 °C): $\nu = 2981, 2943, 2271, 2168, 1420, 1337, 988, 903, 789, 564, 304, 273, 153, \text{cm}^{-1}$.

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan (**3**)

780 mg Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (3.8 mmol) wird in 80 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und 6 h mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Es wird mehrmals das entstandene CO im Hochvakuum entfernt. Zu dieser Reaktionslösung wird **1** (250 mg, 3.8 mmol) in 10 ml absol. Dichlormethan bei -40 °C gegeben. Man erwärmt auf Raumtemperatur, läßt 30 min rühren und chromatographiert das Produktgemisch an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 1:1 als Laufmittel. Aus der ersten Fraktion werden 60 mg (3.8%) gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 85 °C isoliert. Hierbei handelt es sich um μ -Diisocyanmethan-bis[(dicarbonyl)(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] **4**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.65$ (s, C_5H_5 , 10H), 4.98 (s, CH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 52.6$ (CH_2), 82.6 (C_5H_5), 206.9 (NC), 228.2 (CO) ppm.

IR (Pentan): $\nu = 2028$ vs, 1942 vs, 1919 m cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 418$ [M^+], 362 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 216 [$\{(\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{CNCH}_2)^+\}$], 160 [$(\text{CpMnCNCH}_2)^+$], 120 [$(\text{CpMn})^+$], 55 [Mn^+].

Aus der zweiten Fraktion werden 180 mg (19.6%) gelbe Kristalle **3** erhalten. Schmelzpunkt 76 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.71$ (s, C_5H_5 , 5H), 5.01 (s, CH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 50.1$ (CH_2), 83.4 (C_5H_5), 162.0 (NC), 210.5 (NC), 228.1 (CO) ppm.

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2147$ m, 2086 m, 2010 m, 1903 vs cm^{-1} .

IR (KBr): $\nu = 3393$ w, 3111 w, 2926 w, 2154 sh, 2098 m, 2035 m, 1937 s, 1877 s, 1593 w, 1504 w, 1439 w, 1423 w, 1363 m, 1251 w, 1113 w, 1055 w, 1028 w, 1008 w, 920 m, 823 w, 725 w, 703 w, 660 m, 643 m, 610 m, 545 w, 525 w, 490 w, 453 w, 402 w cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 242$ [M^+], 186 [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 120 [$(\text{CpMn})^+$], 55 [Mn^+].

Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom (5)

770 mg Cr(CO)₆ (3.5 mmol) werden in 50 ml wasserfreiem THF gelöst und 6h mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Das entstandene CO wird mehrmals im Vakuum entfernt. Zu dieser Reaktionslösung wird **1** (500 mg, 7.6 mmol) in 10 ml trockenem THF bei -40 °C gegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 30 min an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan 3:1 chromatographisch gereinigt. Aus der ersten Fraktion werden 200 mg (12.7 %) farblose Kristalle isoliert. Schmp.: 162 °C. Es handelt sich hierbei um μ -(Diisocyanmethan)[bis(pentacarbonylchrom)] **6**, dessen Charakterisierung bereits in [25] beschrieben wurde.

Aus der zweiten Fraktion werden 580 mg (64.2 %) hellgelbe Kristalle **5** erhalten. Schmp. 101 °C.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 5.17 (s, CH₂, 2H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 49.3 (CH₂), 165.1 (NC, unkoordiniert), 176.6 (NC, koordiniert), 214.4 (CO_{cis}), 215.9 (CO_{trans}) ppm.

¹H-¹⁵N-Korrelationsexperiment (CDCl₃, hmqc_fg): δ = -212.5, -218.0 ppm.

IR (CH₂Cl₂): ν = 2160 w, 2136 m, 2059 m, 1962 vs cm⁻¹.

IR (KBr) : ν = 3853 w, 3417 w, 3007 w, 2961 w, 2929 w, 2860 w, 2170 m, 2149 m, 2065 s, 1979 s, 1934 vs, 1726 w, 1647 w, 1486 w, 1440 w, 1370 m, 1291w, 1262 w, 1202 w, 1124 w, 1010 w, 934 m, 874 w, 801 w, 654 s, 569 w, 538 w, 483 w, 446 w, 355 w cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z = 258 [M⁺], 230 [M⁺ -CO], 204 [M⁺ -2 CO], 174 [M⁺ -3 CO], 146 [M⁺ -4 CO], 118 [M⁺ -5 CO], 52 [Cr⁺].

μ -Diisocyanmethan{[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]}[(pentacarbonyl)chrom]} (7)

154 mg (0.64 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan werden in 30 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend werden 193 mg (0.64 mmol) Pentacarbonyl(cis-cycloocten)chrom in 20 ml absol. THF zugetropft. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, und der Reaktionsverlauf über Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Die Reaktionslösung wird eingeeengt und über eine 30 cm Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Pentan 2:1 chromatographiert. Aus der ersten Fraktion werden 100 mg (60 %) **7** erhalten.

hellgelbe Kristalle μ -(Diisocyanmethan)[Dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] [(Pentacarbonyl)chrom] vom Schmelzpunkt 90 °C isoliert. Bei der zweiten und dritten Fraktion handelt es sich jeweils um die μ -Diisocyanmethan Komplexe **6** und **4**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.72$ (s, C_5H_5 , 5H), 5.09 (s, CH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 51.9$ (CH_2), 83.2 (C_5H_5), 172.2 (NC-Cr), 213.7 (NC-Mn), 214 (CO_{cis}), 215.7 (CO_{trans}), 226 (CO) ppm.

MS (70 eV): $m/z = 434$ [M^+], 294 [$\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$], 238 [$\text{M}^+ - 7 \text{ CO}$], 216 [$\text{M}^+ - \{\text{NC-Cr}(\text{CO})_5\}$], 160 [$(\text{CpMnCN-CH}_2)^+$], 120 [$(\text{MnCp})^+$].

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2306$ m, 2146 m, 2058 s, 2004 m, 1962 s cm^{-1} .

μ -Diisocyanmethan[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan][[(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I)] (8**)**

50 mg (0.2 mmol) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3** werden in 10 ml absol. Dichlormethan gelöst und mit 0.2 mmol (67 mg) Kalium(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroboranat versetzt. Unter Argon werden 20 mg (0.2 mmol) CuCl zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten ist. Das entstandene Kaliumchlorid wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und die Reaktionslösung zur Kristallisation auf -30 °C gekühlt. Die Kristalle werden abgetrennt, die Mutterlösung eingeeengt und nochmals zum Zweck der Kristallisation gekühlt. Es werden 63 mg (53 %) gelbgrüne Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 178 °C unter Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.25$ (s, CH_3 , 9H), 2.29 (s, CH_3 , 9H), 4.68 (s, C_5H_5 , 5H), 5.17 (s, CH_2 , 2H), 5.68 (s, Pyrazolyl, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 12.5$ (CH_3), 13.9 (CH_3), 51.2 (CH_2), 83.3 (C_5H_5), 104.1 (Pyrazol), 143.8 (Pyrazol), 147.6 (Pyrazol), 175.4 (NC), 210.1 ppm (NC) 227.4 (CO) ppm

IR (KBr): $\nu = 3940$ vw, 3435 vw, 3114 vw, 2955 w, 2924 w, 2859 w, 2734 vw, 2512 w, 2365 vw, 2362 vw, 2324 vw, 2145 s, 2065 m, 2001 m, 1902 s, 1653 vw, 1541 m, 1484 vw, 1444 m, 1417 m, 1384 m, 1371 m, 1357 m, 1263 vw, 1193 m, 1148 vw, 1062 m, 1042 m, 1011 w, 980 w, 952 w, 846 w, 826 w, 805 m, 781 m, 732 vw, 711 vw, 696 w, 659 m, 636 m, 620 m, 557 m, 538 m, 461 w, 407 vw, 353 vw, 303 vw cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 602 [M^+]$, $546 [M^+ - 2 CO]$, $507 [M^+ - C_5H_7N_2]$, $411 [CpMn(CO)_2CN-CH_2-NCCu(C_5H_7N_2)B]^+$, $360 [Cu(C_5H_7N_2)_3BH]^+$, $305 [CpMn(CO)_2CN-CH_2-NCCu]^+$, $265 [Cu(C_5H_7N_2)_2BH]^+$, $216 [CpMn(CO)_2CN-CH_2]^+$, $160 [(CpMnCN-CH_2)^+]$, $120 [(CpMn)^+]$.

μ -(Diisocyanmethan)[pentacarbonylchrom][tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroboratokupfer(I)] (9)

50 mg (0.2 mmol) Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** werden in 10 ml absol. Dichlormethan gelöst, mit 67 mg (0.2 mmol) Kalium(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroboranat versetzt. Unter Argon werden 20 mg (0.2 mmol) CuCl zugegeben. Der Reaktionsansatz wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Bildung eines farblosen Niederschlags zu beobachten ist. Das entstandene Kaliumchlorid wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und die Reaktionslösung zur Kristallisation auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es werden 42 mg (34.1 %) gelbgrüne Kristalle erhalten. Schmelzpunkt $201\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.26$ (s, CH_3 , 9H), 3.0 (s, CH_3 , 9H), 5.18 (s, CH_2 , 2H), 5.66 (s, Pyrazolyl, 3H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.4$ (CH_3), 13.9 (CH_3), 50.0 (CH_2), 104.0 (Pyrazol), 143.2 (Pyrazol), 147.0 (Pyrazol), 177.2 (NC), 179.0 (NC), 213.7 (CO_{cis}), 214.9 (CO_{trans}) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3429$ m, 3124 w, 2949 m, 2921 m, 2858 w, 2730 w, 2511 m, 2361 w, 2340 w, 2322 w, 2159 s, 2130 s, 2059 vs, 1946 vs, 1629 w, 1572 w, 1539 m, 1445 m, 1418 m, 1380 m, 1363 m, 1262 w, 1192 m, 1063 m, 1043 m, 981 w, 847 w, 781 w, 694 w, 653 s, 571 w, 540 w, 484 w, 444 m, 344 w, cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 720 [HB(C_5H_7N_2)_3Cu-Cu(C_5H_7N_2)_3BH; M^+_{\text{Dimer}}]$, $657 [M^+_{\text{Dimer}} - Cu]$, $618 [M^+]$, $562 [M^+ - 2 CO]$, $518 [Cr(CO)_2CrCN-CH_2-NCCu(C_5H_7N_2)_2(C_4H_4N_2)B]^+$, $467 [Cu(C_5H_7N_2)_4B_2H_2]^+$, $466 [CrCN-CH_2NCCu(C_5H_7N_2)_3]^+$, $371 [CrCN-CH_2NCCu(C_5H_7N_2)_2]^+$, $265 [(CO)_3CrCN-CH_2NC-Cu]^+$, $95 [(C_5H_7N_2)^+]$, $28 [(CO)^+]$.

μ -(Diisocyanmethan)bis[tris(3,5-dimethylpyrazolyl) hydroboratokupfer(I)] (10)

250 mg Diisocyanmethan (3.8 mmol) werden in 20 ml absol. Dichlormethan gelöst. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ werden 2.0 g (6 mmol) Kalium[Tris(3,5-Dimethylpyrazolyl)hydroborat] und 750 mg (6 mmol) Kupfer(I)chlorid zum Reaktionsansatz gegeben. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Reaktionslösung leicht grünlich färbt. Das entstan-

dene Kaliumchlorid wird über eine Fritte abgetrennt. Das Solvenz wird im HV entfernt und der Rückstand erneut in absol. Dichlormethan aufgenommen, um überschüssiges polymerisiertes Diisocyanmethan abzutrennen. Bei -25 °C wird die Probe umkristallisiert. Es werden 1.13 g (38 %) farblose Kristalle erhalten, die sich ab 210 °C zersetzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.27$ (s, CH_3 , 18H), 2.32 (s, CH_3 , 18H), 5.12 (s, BH, 2H), 5.27 (s, CH_2 , 2H), 5.67 (s, CH (Pyrazol), 6H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 12.4$ (CH_3), 13.9 (CH_3), 49.9 (CH_2), 104.1 (Pyrazolyl), 143.9 (Pyrazolyl), 147.6 (Pyrazolyl), 151.3 (NC) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3431$ w, 3116 w, 2957 m, 2923 m, 2861 w, 2729 w, 2510 m, 2361 w, 2341 w, 2324 w, 2238 w, 2141 s, 2109 s, 1955 w, 1539 m, 1444 m, 1415 m, 1383 m, 1351 m, 1268 w, 1195 m, 1145 w, 1111 w, 1063 m, 1043 m, 999 w, 981 w, 847 w, 807 m, 781 m, 774 m, 732 w, 696 w, 648 m, 566 w, 461 w, 346 w cm^{-1} .

IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2520$ m, 2410 m, 2305 s, 2152 m, 2114 s cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 720$ [$\text{M}^+ - (\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)/ \text{M}^+_{\text{Dimer}}$], 657 [$\text{M}^+_{\text{Dimer}} - \text{Cu}$], 562 [$\{\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_5\text{B}_2\text{H}_2\}^+$], 518 [$\{\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_4\text{BH}\}^+$], 467 [$\{\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_4\text{B}_2\text{H}_2\}^+$], 265 [$\{\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_2\text{BH}\}^+$], 158 [$\{\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)\}^+$], 95 [$(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^+$].

[Tetrakis{Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom}kupfer(+1)][Hexafluorophosphat] (11)

50 mg (0.2 mmol) Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom werden in 10 ml absol. Dichlormethan gelöst und unter Argon mit 19 mg (0.05 mmol) [Tetra(acetonitril)kupfer][hexafluorophosphat] versetzt. Der Reaktionsansatz wird 10h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird in Acetonitril gelöst, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel anschließend entfernt. Es werden 85 mg (34.2 %) einer farblosen Substanz isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 5.42$ (s, CH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 52.6$ (CH_2), 175.5 (NC), 215.3 (NC), 215.2 (CO_{cis}), 217.0 (CO_{trans}) ppm.

MS (DMSO, FAB⁺): $m/z = 837$ [{{{(CO)}₅CrCN-CH₂-NC}₃Cu}⁺], 669 [$M^+_{837} - 6 \text{ CO}$], 579 [{{{(CO)}₅CrCN-CH₂-NC}₂Cu}⁺], 439 [$M^+_{579} - 5 \text{ CO}$], 258 [{{(CO)}₅CrCN-CH₂-NC}⁺], 232 [$M^+_{258} - \text{NC}$], 204 [$M^+_{258} - 2 \text{ CO}$], 52 [Cr^+].

IR (KBr): $\nu = 2957 \text{ w}$, 2921 w , 2855 w , 2360 vw , 2339 vw , 2319 vw , 2197 m , 2151 m , 2065 s , 1930 vs , 1634 vw , 1442 w , 1364 m , 1292 w , 1143 vw , 1083 vw , 1021 w , 939 w , 851 m , 742 vw , 653 s , 559 w , 487 w , 446 w , 396 vw , cm^{-1} .

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(isocyanacetonitril)mangan (12)

600 mg (2.9 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan werden in 50 ml absol. THF gelöst und 6 Stunden mit einer Hg-Lampe bestrahlt. Das entstandene CO wird mehrmals im Hochvakuum entfernt. Bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ werden 350 mg Isocyanacetonitril in 15 ml absol. THF zugetropft. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Es wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird über Kieselgel filtriert. Das Solvenz wird entfernt und der Rückstand mit möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen. Es wird nochmals über Kieselgel filtriert, wobei das Edukt Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan zuerst mit Pentan eluiert wird. Das Produkt wird danach mit Dichlormethan vom Kieselgel chromatographiert. Die Dichlormethan-Fraktion wird eingeeengt und das Produkt mittels Zugabe von Pentan bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ auskristallisiert. Es werden 46 mg (7%) gelbe Kristalle vom Schmp. $96 \text{ }^\circ\text{C}$ isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.47$ (s, CH₂, 2H), 4.67 (s, C₅H₅, 5H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): $\delta = 40.7$ (CH₂), 83.2 (C₅H₅), 113.0 (CN), 207.7 (NC), 227.4 (CO) ppm.

IR (KBr): $\nu = 2115 \text{ s}$, 2052 m , 1938 vs , 1872 vs , cm^{-1} .

IR (CH₂Cl₂): $\nu = 2155 \text{ m}$, 2024 m , 1937 s , cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 242$ [M^+], 186 [$M^+ - \text{CO}$], 146 [{{CpMn(CN)}}⁺], 120 [(CpMn)⁺], 93 [{{Mn(CNC)}}⁺], 81 [(MnCN)⁺], 55 [Mn^+].

Hochaufgelöstes Massenspektrum, peak-match-Methode, 80 eV:

gefundene Masse: 241.9884

berechnete Masse: 241.9888

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	49.58	11.77	3.15
berechnet	49.61	11.57	2.91

[Tetra(isocyanacetonitril)kupfer(I)][Hexafluorophosphat] (13)

400 mg (6 mmol) Isocyanacetonitril **2** werden bei -30 °C in 20 ml absol. Dichlormethan gelöst. 305 mg (0.8 mmol) [Tetra(acetonitril)kupfer][hexafluorophosphat] werden zugegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dort 2 Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird vom Rückstand abgetrennt, das Solvenz entfernt und nochmals in Aceton aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Es werden 280 mg (72.6 %) farblose Kristalle isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 4.76$ (s, CH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 32.8$ (CH_2), 112.5 (CN), 189.5 (NC) ppm.

IR (KBr): $\nu = 3746$ w, 3421 w, 2980 w, 2946 w, 2515 w, 2342w, 2220 s, 2011 w, 1624 w, 1543 w, 1408 m, 1341 m, 1115 w, 1006 w, 916 m, 880 m, 843 s, 743 w, 559 s, 354 w, 283 w cm^{-1} .

MS (CH_5DF , DMSO/Glycerol, FAB^+): $m/z = 221$ [$\{\text{NC-Cu}(\text{CN-CH}_2\text{-CN})_2\}^+$], 207 [$\{\text{C-Cu}(\text{CN-CH}_2\text{-CN})_2\}^+$], 155 [$\{\text{NC-Cu}(\text{CN-CH}_2\text{-CN})\}^+$], 102 [$\{\text{CuCN}\}^+$], 63 [Cu^+]

1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl-N-[pentacarbonylisocyanomethyl]-3-diphosphanimin (14)

70 mg (0.3 mmol) Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** werden in 5 ml absol. Diethylether gelöst und zu einer Lösung aus 130 mg (0.2 mmol) 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diphosphen in 10 ml absol. Diethylether getropft. Es wird 48 Stunden gerührt und der Reaktionsverlauf $^{31}\text{P-NMR}$ spektroskopisch verfolgt. Wenn der größte Teil an Diphosphen umgesetzt ist, wird die Reaktion abgebrochen. Das Solvenz wird entfernt, der Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen und über präparative Dünnschichtchromatographie aufgearbeitet. Als Laufmittel dient ein Lösungsmittelgemisch aus

Pentan/Diethylether 3:1. Aus der ersten Fraktion wird unumgesetztes Diphosphen isoliert, aus der zweiten das gewünschte Produkt **12**. Bei der dritten Fraktion handelt es sich um Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5**. Aus der zweiten Fraktion konnten 35 mg (22.3 %) gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 196 °C isoliert werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) : $\delta = -100.9$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 59$ Hz), -131.5 (d, $^1J_{\text{PP}} = 59$ Hz) ppm.

^1H -NMR (C_6D_6) : $\delta = 0.30$ (s, CH_3 , 27 H), 0.36 (s, CH_3 , 27 H), 4.44 (d, CH_2 , 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz), 4.80 (d, CH_2 , 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) : $\delta = 4.7$ (CH_3), 51.4 (CH_2), 194.6 (dd, $\text{C}=\text{N}$, $^1J_{\text{CP}} = 93$ Hz, 158 Hz), 215.1 (CO_{cis}), 216.6 (CO_{trans}) ppm.

IR (KBr) : $\nu = 3418$ w, 3198 m, 2955 m, 2852 m, 2323 w, 2154 m, 2063 m, 2003 m, 1967 s, 1949 s, 1922 s, 1729 w, 1632 w, 1456 w, 1384 w, 1356 w, 1333 w, 1262 m, 1196 w, 1117 m, 1036 w, 1000 w, 938 w, 851 s, 722 w, 662 s, 576 w, 544 w, 480 w, 445 w, 404 w, cm^{-1} .

Raman : $\nu = 2955$ w, 2901 m, 2152 m, 2063 m, 1997 s, 1967 w, 1923 w, 1633 w cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/z = 642$ [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 627 [$642 - \text{CH}_3$], 564 [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{CrCN}$], 550 [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5\text{CrCNCH}_2$], 524 [$\text{M}^+ - ((\text{CO})_5\text{CrCNCH}_2\text{NC})$ / Masse Diphosphen ($\text{M}_{\text{Diphos}}^+$)], 509 [$(\text{M}_{\text{Diphos}}^+) - \text{CH}_3$], 451 [$(\text{M}_{\text{Diphos}}^+) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 293 [$(\text{M}_{\text{Diphos}}^+) - \text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$], 261 [$(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{PSi})^+$], 174 [$(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PSi}_2)^+$] 73 [$\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}^+$].

1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]methyl-N-[cyanomethyl]-3-diphosphiranimin (15)

Zu einer Lösung von 130 mg (0.2 mmol) 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]methyl]diphosphen in 5 ml absol. Diethylether werden 250 mg (3.8 mmol) Isocyanacetonitril **2** in 10 ml absol. Diethylether getropft und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn das Diphosphen nahezu vollständig umgesetzt ist. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Pentan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (5 cm Länge, 3 cm \varnothing) chromatografiert. Mit Pentan wird unumgesetztes Edukt eluiert, anschließend mit Diethylether die Produktfraktion von der Kieselgelsäule chromatographiert. Es werden 55 mg (46.6 %) gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 161 °C isoliert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) : $\delta = -98.4$ (d, $^1J_{\text{PP}} = 62$ Hz), -120.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 62$ Hz) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) : $\delta = 0.24$ (s, CH_3 , 27 H), 0.35 (s, CH_3 , 27 H), 4.26 (dd, CH_2 , 1H, $^2J_{\text{HH}} = 17$ Hz; $^4J_{\text{HP}} = 2$ Hz), 4.44 (dd, CH_2 , 1H, $^2J_{\text{HH}} = 17$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 2$ Hz), 0.86 (t, CH_3 , n-Hexan), 1.2 (m, CH_2 , n-Hexan) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) : $\delta = 4.7$ (CH_3), 7.95 ($\underline{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_3$, dd, $^1J_{\text{CP}} = 95$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 8$ Hz), 10.76 ($\underline{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_3$, dd, $^1J_{\text{CP}} = 96$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 15$ Hz), 51.0 (CH_2 , dd, $^3J_{\text{CP}} = 7$ Hz, 12 Hz), 116.0 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 199.5 (dd, $\text{C}=\text{N}$, $^1J_{\text{CP}} = 68$ Hz, 103 Hz), 14.3, 22.7, 34.4 (s, Hexan) ppm.

IR (KBr) : $\nu = 3427$ w, 2956 s, 2898 m, 2361 w, 2322 w, 2252 w, 1926 w, 1678 m, 1617 m, 1521 m, 1410 m, 1309 m, 1263 s, 1097 s, 1022 s, 846 s, 723 m, 707 m, 679 m, 659 s, 638 m, 614 m, 598 m, 397 w, 311 w, 274 w, cm^{-1} .

Raman : $\nu = 2956$ m, 2899 s, 2252 m, 1619 w, 1413 m, 1266 w, 1243 w, 1214 w cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/z = 524$ [$\text{M}^+ - \text{CH}_2(\text{CN})(\text{NC})$] / M^+ Diphosphen ($\text{M}_{\text{Diphos}}^+$), 509 [$(\text{M}_{\text{Diphos}}^+) - \text{CH}_3$], 451 [$(\text{M}_{\text{Diphos}}^+) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 293 [$(\text{M}_{\text{Diphos}}^+) - \text{C}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$], 261 [$(\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{PSi})^+$], 174 [$(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PSi}_2)^+$], 73 [$(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)^+$].

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	48.30	4.72	9.40
berechnet	46.62	4.73	9.46

Polymer aus Diisocyanmethan (16)

500 mg Diisocyanmethan werden bei -40 °C in 20 ml Dichlormethan gelöst und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Reaktionsansatz wird 10 h gerührt, bis kein Isocyanidgeruch mehr wahrnehmbar ist. Das Lösungsmittel und alle übrigen leichtflüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Es werden 420 mg eines braunschwarzen Feststoffs erhalten. Auch bei 360 °C ist keine Veränderung der Morphologie dieses Feststoffs erkennbar. In den gängigen Lösungsmitteln ist das erhaltene Polymer nicht löslich. Einzig in DMSO kann wenig **16** gelöst werden.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^6\text{-DMSO}$) : $\delta = 5.45$ (s, CH_2 , 2H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d^6 -DMSO) : $\delta = 45.7$ (CH_2), 162.9 ($\text{N}=\text{C}$), 171.8 ($\text{N}\equiv\text{C}$) ppm.

^{13}C -NMR (Feststoff): $\delta = 51.7$ (CH_2), 166.6 ($\text{N}=\text{C}$) ppm.

IR (s): $\nu = 3317$ m, 2977 m, 2201 m, 1610 ssb, 1521 w, 1399 w, 1347 w, 1265 m, 914 w, 799 w, 731 w, 647 w cm^{-1} .

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	48.19	33.40	4.30
berechnet	54.54	42.42	3.03

Polymer aus Isocyanacetonitril (17)

300 mg Isocyanacetonitril werden bei -40 °C in 25 ml Dichlormethan gelöst und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Reaktionsansatz wird so lange gerührt, bis kein Isocyanidgeruch mehr wahrgenommen werden kann. Im Verlauf der Reaktion verfärbt sich der Ansatz rotbraun bis schwarz. Nach Beendigung der Reaktion werden alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Es werden 180 mg eines schwarzen unlöslichen Polymers erhalten, das in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist. Einzig in DMSO kann wenig **17** gelöst werden. Der Schmelzpunkt liegt über 360 °C.

^1H -NMR (d^6 -DMSO) : $\delta = 5.75$ (s, CH_2 , 2H) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d^6 -DMSO) : $\delta = 54.9$ (CH_2), 113.4 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 152.3 ($\text{N}=\text{C}$) ppm.

^{13}C -NMR (Feststoff): $\delta = 51.3$ (CH_2), 120.5 ($-\text{C}\equiv\text{N}$), 163.8 ($\text{N}=\text{C}$) ppm.

IR (s): $\nu = 3329$ s, 2976 s, 2361 w, 2340 w, 2233 m, 2203 m, 2157 m, 2061 w, 1958 m, 1636 s, 1537 s, 1436 s, 1261 s, 1210 s, 1160 s, 1100 m, 1029 w, 984 w, 901 w, 852 w, 803 m, 733 w, 645 w, cm^{-1} .

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	50.73	31.80	4.49
berechnet	54.54	42.42	3.03

Difluoracetamid (18)

13 g (105 mmol) Difluoressigsäureethylester werden bei 0 °C innerhalb 1 Stunde in eine 25 %-Ammoniaklösung getropft. Man läßt den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt alle leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Der kristalline Rückstand wird in Chloroform umkristallisiert. Es werden 9.9 g (99.2 %) farblose Kristalle vom Schmp. : 48 °C erhalten.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -123.9$ (d, CHF_2 , $^1J_{\text{HF}} = 55$ Hz) ppm.

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	25.06	14.41	4.42
berechnet	25.26	14.73	3.16

Difluoracetonitril (19)

11 g Difluoracetamid (120 mmol) werden mit 42.6 g (300 mmol) P_2O_5 verrieben und in einem Kolben auf 130 °C, später auf 200 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden in zwei hintereinander geschalteten -110 °C Kühlfallen gesammelt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile aus dem Kolben im Hochvakuum entfernt. Durch fraktionierte Kondensation (-196 °C/ -30 °C/ 10^{-3} mbar) werden in der -196 °C Kühlfalle 2.5 g (27%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = -115.7$ (d, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 50$ Hz) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : $\delta = 7.37$ (t, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}} = 50$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3) : $\delta = 100.9$ (t, CHF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 243$ Hz), 112.1 (t, CN, $^2J_{\text{CF}} = 39$ Hz) ppm.

IR (g): $\nu = 2990$ m, 2262 s, 1369 vs, 1360 vs, 1110 vs, 940 s, 741 m, 634 m cm^{-1} .

Pentacarbonyl(tetrafluorisocyanpropionitril)chrom (20)

2g (5.8 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][(\text{CO})_5\text{CrCN}]$ werden in einem Schlenkkolben vorgelegt und 9 g $\text{CF}_3\text{CHF-CN}$ aufkondensiert. Es entsteht eine farblose Reaktionslösung, die sich schnell leicht gelblich färbt. Bei -78 °C werden unter Argon 930 mg (5.7 mmol) Phenyldiazonium-tetrafluoroborat zugegeben und der Reaktionsansatz langsam erwärmt. Ab -30 °C ist eine leichte Gasentwicklung zu erkennen, die sich bei -10 °C intensiviert. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur vervollständigt. Während der Reaktion schlägt die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach rotbraun um. Das Lösungsmittel wird bei -10 °C entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, und das so gewonnene Produktgemisch einer Säulenchromatografie unterworfen. Als Laufmittel dient Pentan/Dichlormethan 2:1. Aus der ersten Fraktion werden 210 mg (10.5 %) gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 18 °C erhalten. Im ^{19}F -NMR der zweiten Fraktion kann kein Signal registriert werden, daher fand keine nähere Charakterisierung statt. Die dritte Fraktion zeigt im ^{19}F -NMR Signale einer CHF-Gruppierung, wurde aber nicht näher charakterisiert.

Physikalische Daten der Produktfraktion (1. Fraktion):

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -81.2$ (d, CF_3 , $J = 10$ Hz), -117.8 (q, CF, $J = 10\text{Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 82.8$ (dq, CF, $^1J_{\text{CF}} = 227$ Hz; $^2J_{\text{CF}} = 42$ Hz), 108.2 (d, CN, $^2J_{\text{CF}} = 41$ Hz), 117.5 (dq, CF_3 , $^1J_{\text{CF}} = 289$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 210.5 (CO_{trans} oder NC), 211.1 (CO_{cis}), 217.8 (CO_{trans} oder NC) ppm

IR (Pentan) : $\nu = 2053$ m, 2019 s, 1991 vs, 1960 s, 1913 m cm^{-1} .

MS (70 eV) $m/z = 344$ [M^+], 232 [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 204 [$\{\text{CrCN-CF}(\text{CF}_3)\text{-CN}\}^+$], 52 [Cr^+].

Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom (21)

In einem Schlenkkolben werden 299 mg (1 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom vorgelegt. 15 ml absol. Diethylether werden aufkondensiert und der Chromkomplex darin gelöst. Anschließend werden 3 mmol NH_3 aufkondensiert und der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt, dabei ist eine Verfärbung nach dunkel-

braun zu erkennen. Nach 1 Stunde ist die Reaktion beendet (^{19}F -NMR-Kontrolle). Es wird über Kieselgel filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Das Rohprodukt wird bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum an einen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ temperierten Kühlfinger sublimiert. Es werden 220 mg (79.7%) hellgelbe Kristalle erhalten, die bei $87\text{ }^\circ\text{C}$ unter Zersetzung schmelzen.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -137.2$ (d, CHF, $^1J_{\text{HF}} = 48\text{ Hz}$) ppm.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 6.19$ (d, CHF, $^1J_{\text{HF}} = 48\text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 75.2$ (d, CHF, $^1J_{\text{CF}} = 215\text{ Hz}$), 110.0 (d, CN, $^2J_{\text{CF}} = 38\text{ Hz}$), 196.3 (NC), 212.6 (CO_{cis}), 213.0 (CO_{trans}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 75.2$ (d, CHF, $^1J_{\text{CH}} = 189\text{ Hz}$), 110.0 (s, CN), 196.3 (NC), 212.6 (CO_{cis}), 213.0 (CO_{trans}) ppm.

IR (KBr): $\nu = 2922\text{ w}$, 2855 w , 2266 w , 2140 m , 1936 s , 1331 m , 1317 m , 1189 w , 1065 m , 1044 m , 900 m , 673 s , 651 s , 598 w , 563 w , 536 w , 490 w , 473 w , 444 m , 353 w cm^{-1} .

IR (Pentan): $\nu = 2130\text{ w}$, 2023 w , 1971 s cm^{-1} .

MS (70 eV): $m/z = 276$ [M^+], 164 [$\text{M}^+ - 4\text{ CO}$], 136 [$(\text{CrCNCHF}\text{CN})^+$], 78 [$(\text{CrCN})^+$], 52 [Cr^+].

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	35.45	10.24	1.01
berechnet	34.78	10.14	0.36

Difluormalonsäuredichlorid (22)

21 g Bis-natrium(difluoromalonat) werden mit 35 ml POCl_3 versetzt und auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Ab $40\text{ }^\circ\text{C}$ löst sich das Natriumsalz und eine heftige Reaktion setzt ein. Es beginnt sich ein farbloser Feststoff abzuscheiden. Der Reaktionsansatz wird 2 Stunden bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Anschließend werden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum abgetrennt. Das so gewonnene Reaktionsgemisch wird einer Drehbandkolonnendestillation unterworfen, wobei **22** bei einem Siedepunkt von $66\text{ }^\circ\text{C}$ vom überschüssigen POCl_3

abgetrennt wird. Es werden 12.4 g (65.6 %) einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit erhalten.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -102.3$ (s, CF_2) ppm.

MS (70 eV): $m/z = 141$ [M^+], 113 [$(\text{CF}_2\text{COCl})^+$], 78 [$(\text{CF}_2\text{CO})^+$], 63 [$(\text{COCl})^+$], 50 [$(\text{CF}_2)^+$].

Difluordiisocyanatomethan (23)

4.5 g (33.6 mmol) Difluormalonsäuredichlorid werden mit 3 ml absol. Toluol versetzt und auf 60 °C erhitzt. Es werden innerhalb von 45 min 7.8 g (67 mmol) Trimethylsilylazid zugetropft, und der Reaktionsansatz 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Es wird auf 100 °C erhitzt, wobei eine leichte Gasentwicklung zu erkennen ist. Das Fortschreiten der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 16 Stunden ist die Reaktion beendet. Der gelbliche Reaktionsansatz wird einer Drehbandkolonnendestillation unterworfen. Es wird eine Fraktion vom Siedepunkt 41 °C erhalten. NMR-spektroskopische und schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß das gewünschte Produkt durch ca. 5% Fluortrimethylsilan und durch ca. 10% Chlortrimethylsilan verunreinigt ist. Durch präparative Gaschromatographie können diese Verunreinigungen entfernt werden. Zur analytischen Dedektion diente eine Squalan-Chromosorb-Säule mit 4m Länge und einem Durchmesser von 0.5 cm. Zur präparativen Trennung wurde eine Squalan-Chromosorb-Säule mit 4m Länge und einem Durchmesser von 1 cm verwendet. Es werden 2.1 g (46.6 %) analysenreines **23** erhalten.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -34.9$ (s, CF_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 112.6$ (s, CF_2), 128.6 (s, NCO) ppm.

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 ; noe): $\delta = 112.6$ (t, CF_2 , $^1J_{\text{CF}} = 250$ Hz), 128.6 (s, NCO) ppm.

^{19}F - ^{15}N Korrelationsexperiment (CDCl_3 , hmqc_bird): $\delta = -318.0$ (s, NCO) ppm

^{19}F - ^{15}N Korrelationsexperiment (CDCl_3 , hmqc_bird, IRRPW = 0.5 μsec): $\delta = -318.0$ (d, NCO , $^2J_{\text{NF}} = 6$ Hz) ppm.

IR (g): $\nu = 3686$ w, 3379 w, 2513 w, 2414 w, 2273 vs, 1850 w, 1774 m, 1449 sb, 1383 sh, 1132 s, 1089 s, 1023 w, 755 w, 611 w, 521 w cm^{-1} .

MS (70 eV) : $m/z = 134 [M^+]$, $115 [M^+ - F]$, $108 [M^+ - CN]$, $92 [M^+ - NCO]$, $64 [(CF_2N)^+]$, $50 [(CF_2)^+]$, $42 [(NCO)^+]$.

Difluormalonsäurediamid (24)

2 g (11.3 mmol) Difluormalonsäuredichlorid **22** werden in 20 ml absol. Diethylether gelöst. 45 mmol Ammoniak werden über pV/T-Techniken zukondensiert und der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wird abgebrochen, wenn kein Edukt mehr vorhanden ist. Kontrolle über ^{19}F -NMR-Spektroskopie. Das Solvenz wird entfernt und der Rückstand 5 Mal mit je 20 ml Aceton extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, eingengt und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Es werden 1.1 g (70.5 %) farblose Kristalle erhalten.

Elementaranalyse

	C	N	H
gefunden	26.42	19.71	3.37
berechnet	26.08	20.29	2.90

Difluormalonodinitril (25)

1.1 g **24** werden mit 4 g Phosphorpentoxid verrieben und in einen Kolben mit Teflonhahn gegeben. Anschließend wird der Kolben evakuiert und eine Stunde auf $150\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt und in einer Kühlfalle gesammelt. Der Kolben wird nochmals eine Stunden auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und alle leichtflüchtigen Bestandteile in die Kühlfalle kondensiert. Die Kühlfalleninhalte werden vereinigt. Eine Reinigung mittels fraktionierter Kondensation ist nicht nötig. Es werden 200 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -82.8$ (s, CF_2) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 91.4$ (t, CF_2 , $^1\text{J} = 250$ Hz), 107.2 (t, CN, $^2\text{J} = 44$ Hz) ppm.

IR (g) $\nu = 2259$ s, 1734 w, 1700 w, 1617 w, 1546 w, 1294 m, 1238 m, 1156 vs, 1110 s, 1076 m, 807 w, 741 w, 519 w cm^{-1} .