

## Zusammenfassung

Die thermisch instabilen, geminal funktionalisierten Isocyanide Diisocyanmethan **1** und Isocyanacetonitril **2** konnten als Reinsubstanzen isoliert werden. Mit Hilfe spektroskopischer Messmethoden konnten die physikalischen Daten der Isocyanide ermittelt, und mit durchgeführten ab initio Rechnungen verglichen werden. Von Diisocyanmethan gelang es, die geometrischen Parameter der Verbindung über eine Röntgenkristallstrukturanalyse bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Das Koordinationsverhalten von Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril konnte an einigen Beispielen untersucht werden. Von Diisocyanmethan gelang es,  $\mu$ -Diisocyanmethan-Komplexe zu synthetisieren, wobei die Koordination der beiden Isocyanidterminalen an zwei gleiche, als auch zwei unterschiedliche Metallfragmente erfolgen konnte. Die Isolierung eines  $\mu$ -Isocyanacetonitril-Komplexes gelang nicht. Von Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3**,  $\mu$ -Diisocyanmethan{[dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]-[(pentacarbonyl)chrom]} **7**,  $\mu$ -Diisocyanmethan[dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]-[(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I)] **8** und Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-(isocyanacetonitril)mangan **12** konnten Kristallstrukturanalysen angefertigt werden. Im Rahmen von Untersuchungen an  $p\pi$ - $p\pi$ -Doppelbindungssystemen wurden mit Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** und Isocyanacetonitril **2** 2+1 Cycloadditionsreaktionen mit Diphosphenen durchgeführt, wobei in beiden Fällen Diphosphanimine isoliert wurden. Das Cycloadditionsprodukt aus 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diphosphen und Isocyanacetonitril konnte kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden.

Die ersten fluorierten  $\alpha$ -Isocyanitrile Tetrafluorisocyanpropionitril und Fluorisocyanacetonitril konnten in komplexstabilisierter Form erhalten werden. Pentacarbonyl-(fluorisocyanacetonitril)chrom **21** konnte ebenfalls röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Auf dem Weg zu weiteren komplexstabilisierten Isocyaniden wurde Difluoracetonitril **19** synthetisiert und kristallstrukturanalytisch untersucht. Das bisher wenig untersuchte Difluordiisocyanatomethan **23** konnte über einen Curtius-Abbau synthetisiert und eingehend charakterisiert werden. Auch von diesem Diisocyanat konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden. Von den drei Isomeren Difluormalonodinitril, Difluorisocyanacetonitril und Difluordiisocyanmethan konnte bisher nur Difluormalonodinitril **25** synthetisiert und kristallstrukturanalytisch untersucht werden.

## Summary

The thermal unstable geminal functionalised isocyanides diisocyanomethane **1** and isocyanoacetonitrile **2** could be isolated as pure substances. The characterisation of these compounds were arranged with nmr-, ir-, and mass spectra. The results of these measurement and the results of a crystal structure determination were compared with these of an ab initio calculations. The coordination chemistry of these two isocyanides were studied at several examples. From diisocyanomethane we were able to isolate monocoordinated diisocyanomethane complexes and  $\mu$ -diisocyanomethane complexes. From diisocyanomethane we were able to coordinate this isocyanide at two different kind of metal fragments to form  $\mu$ -diisocyanomethane complexes like **7, 8, 9** and **11**. Dicarboxyl(cyclopentadienyl)(diisocyanomethane)manganese **3**,  $\mu$ -diisocyanomethane{[ dicarbonyl(cyclopentadienyl)manganese][(pentacarbonyl)chromium]} **7**,  $\mu$ -diisocyanomethane{[ dicarbonyl(cyclopentadienyl)manganese][(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-copper(I)]} **8** and dicarbonyl(isocyanoacetonitril)manganese **12** could be characterised via crystal structure determination. The 2+1 cycloaddition reaction of diisocyanomethane **1**, isocyanoacetonitrile **2** and pentacarbonyl(diisocyanomethane)chromium **5** with 1,2-bis-[tris(trimethylsilyl)methyl]diphosphene were investigated. In case of isocyanoacetonitrile and the monocoordinated diisocyanomethane complex **5** the expected diphosphoranimines could be isolated. The crystal structure of the diphosphoranimine **15** could be solved.

The first fluorinated  $\alpha$ -isocyanonitriles, trifluoroisocyanopropionitrile and fluoroisocyanoacetonitrile were synthesised in complexstabilised form at the pentacarbonylchromium metal fragment. The fluorinated nitriles, difluoroacetonitrile **19** and difluoromalonodinitrile **25** were synthesised and characterised with crystal structure determination. Difluorodiisocyanatomethane was synthesised as a precursor for difluorodiisocyanomethane. From this diisocyanate a crystal structure determination could be solved, too.