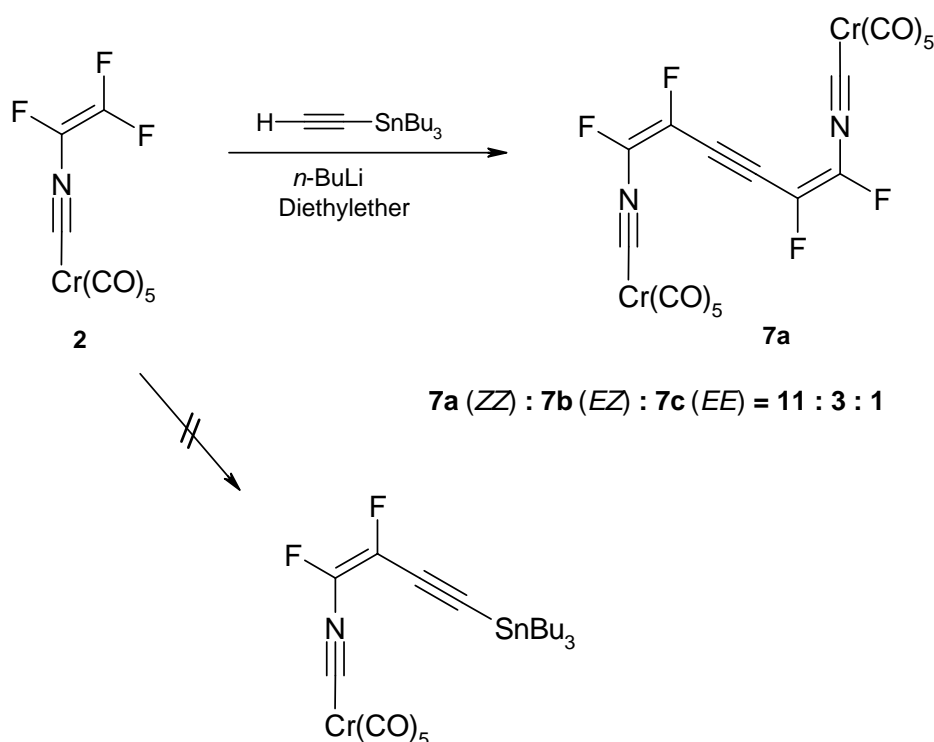


## 3.2 Kohlenstoffreiche Isocyanidkomplexe

### 3.2.1 Auf dem Weg zum C<sub>6</sub>-verbrückten Diisocyanid und höheren Homologen

#### 3.2.1.1 C<sub>6</sub>-verbrückter Diisocyanidkomplex - Synthese und Charakterisierung

Der zweikernige C<sub>6</sub>-verbrückte Diisocyanidkomplex **7** konnte bereits von BARTEL im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert werden. Anstelle des ursprünglich geplanten C<sub>4</sub>-Bausteins mit endständiger Tributylstannylgruppe, bildete sich bei der Lithiierung von Tributylethynylstannan mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** durch Transmetallierung ein zweikerniger C<sub>6</sub>-verbrückter Diisocyanidkomplex **7** (Schema 11). Das Kupplungsprodukt **7** entsteht dabei mit 85 %iger Ausbeute als orangefarbener Feststoff und liegt als Isomerenmisch der drei möglichen **7a** (*ZZ*)-, **7b** (*EZ*)- und **7c** (*EE*)-Isomere vor.

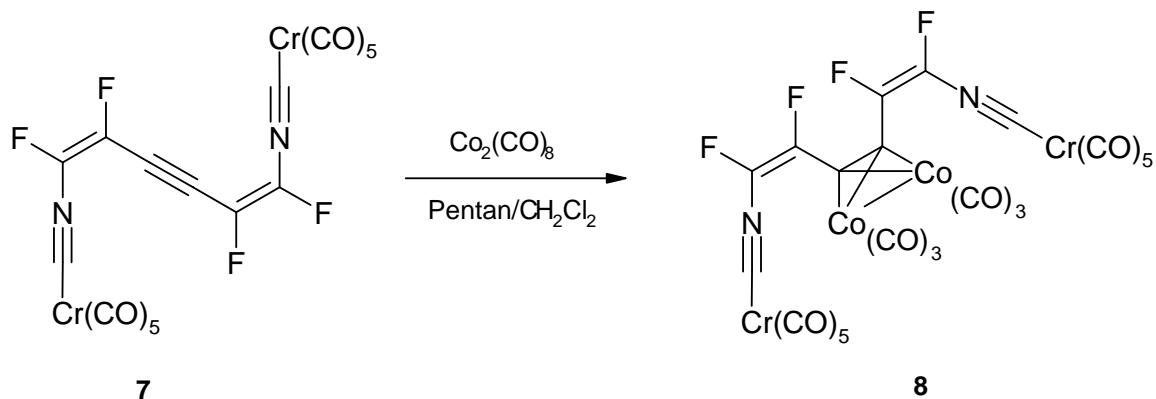


**Schema 11:** Darstellung des C<sub>6</sub>-verbrückten Diisocyanidkomplexes **7** durch Umsetzung des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** mit Lithium(tributylstannyl)acetylid.

Problematisch ist die Trennung der Gemische. Bei einigen Verbindungen, wie den TMS-geschützten Vorläufern **5**, gibt es große Unterschiede in ihren Flüchtigkeiten, so dass eine fraktionierte Sublimation zur Trennung der (*E*)- und (*Z*)-Isomere ausgenutzt werden kann, andere Verbindungen hingegen lassen sich nur in Ausnahmefällen durch präparative Dünnschichtchromatographie trennen bzw. anreichern. Von Vorteil sind immer gut kristallisierende Produkte, bei denen zur Trennung eine fraktionierte Kristallisation aufgrund von unterschiedlichen Löslichkeiten und Kristallisationstendenzen in Frage kommt. Mit zunehmendem Kohlenstoffanteil und wachsender Kettenlänge wurde beobachtet, dass die Kristallisationsbereitschaft der Produkte nachlässt. Meist fallen sie in Form von mikrokristallinen Feststoffen an oder besitzen eine eher wachsartige Konsistenz.

Bei dem oben beschriebenen Komplex **7** konnte BARTEL durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine partielle Trennung erreichen und das im Überschuss vorhandene (*ZZ*)-Isomer **7a** in Reinform erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nicht isoliert.

Eine Möglichkeit, um die Kristallisationsbereitschaft zu erhöhen, ist die Umsetzung mit Octacarbonyldicobalt, das sich formal unter Kohlenmonoxidabspaltung an die Dreifachbindung addiert (Schema 12).



**Schema 12:** Die formale Addition von Octacarbonyldicobalt an die C-C-Dreifachbindung führt zu gut kristallisierenden Produkten **8** mit einer Dimetallatetrahedran-Einheit.

Die große Affinität des Octacarbonyldicobalts mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen zu reagieren resultiert aus der Bildung stabiler Komplexe, in welchen die

beiden überbrückenden Carbonylgruppen des Octacarbonyldicobalts durch die zwei Kohlenstoffatome des Alkins ersetzt werden.<sup>[58]</sup> Das Acetylen fungiert hier als 4-Elektronen-Donor. Die beiden Cobaltatome nehmen hierbei Positionen ein, in denen ihre *d*-Orbitale mit je einem der beiden  $\pi$ -Molekülorbitale der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung überlappen können.<sup>[59]</sup>

Die Umsetzung erfolgt mit einem Überschuss an Octacarbonyldicobalt in einem Dichlormethan/Pentan-Gemisch bei Raumtemperatur. Das eingesetzte Produktgemisch **7** bleibt hinsichtlich des Isomerenverhältnisses unverändert. Man erhält die drei unterschiedlichen Isomere **8a**, **8b** und **8c** in Form von dunkelroten Kristallen. Die Isomere **8** lassen sich durch Säulenchromatographie zumindest anreichern und besitzen zudem unterschiedliche Löslichkeiten und Kristallformen. Die Kristallisationstendenz ist beim (*ZZ*)-Isomer **8a** am stärksten ausgeprägt, während vom (*EE*)-Isomer **8c** keine Kristalle erhalten werden konnten. Ein Grund hierfür ist wohl auch in dem gebildeten Isomerenverhältnis (**7a** (*ZZ*) : **7b** (*EZ*) : **7c** (*EE*) = 11 : 3 : 1) der Ausgangsverbindung zu sehen. Das Produktgemisch **8** enthält überwiegend (*ZZ*)-Isomer **8a** und nur Mindermengen der beiden übrigen Isomere **8b** (*EZ*) und **8c** (*EE*). Alle Verbindungen **8** wurden durch ihre spektroskopischen und analytischen Daten eindeutig charakterisiert. Am aussagekräftigsten ist das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum. Für das (*ZZ*)-Isomer **8a** werden zwei Singulets bei  $\delta = -104.4$  und  $\delta = -120.9$  ppm, für das (*EZ*)-Isomer **8b** zwei Singulets bei  $\delta = -105.3$  und  $\delta = -121.5$  ppm für die *cis*-ständigen und zwei Dubletts  $\delta = -120.9$  und  $\delta = -128.4$  ppm für die *trans*-ständigen Fluoratome beobachtet. Das (*EE*)-Isomer **8c** ist an den zwei Dubletts  $\delta = -122.2$  und  $\delta = -129.3$  ppm zu erkennen, die im Vergleich zu denen des (*EZ*)-Isomers **8b** leicht hochfeldverschoben sind. Die Kopplungskonstante der *trans*-ständigen Fluoratome beträgt hier  ${}^3J_{FF} = 125$  Hz.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum können die Signale zwischen 196 und 213 ppm den Carbonyl- und den Isocyanid-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Normalerweise zeigen die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Pentacarbonylchrom-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden mehr oder weniger dasselbe Muster von zwei Signalen im ungefähren Verhältnis von 4 : 1 mit dem Signal für die *trans*-ständige Carbonylgruppe bei höherer Frequenz (Tiefeld). Ausnahmen stellen (CO)<sub>5</sub>Cr(CS)<sup>[60]</sup>, (CO)<sub>5</sub>Cr(CSe)<sup>[60]</sup> und (CO)<sub>5</sub>Cr(CNCF<sub>3</sub>)<sup>[61]</sup> dar, die alle sehr starke  $\pi$ -Akzeptor-Liganden tragen. Die am Cobalt koordinierten Carbonylgruppen sind gegenüber denen am Chrom um einige

ppm hochfeldverschoben. Im Bereich von 146 bis 125 ppm befinden sich typischerweise die Kohlenstoffatome der Difluorvinylgruppe.

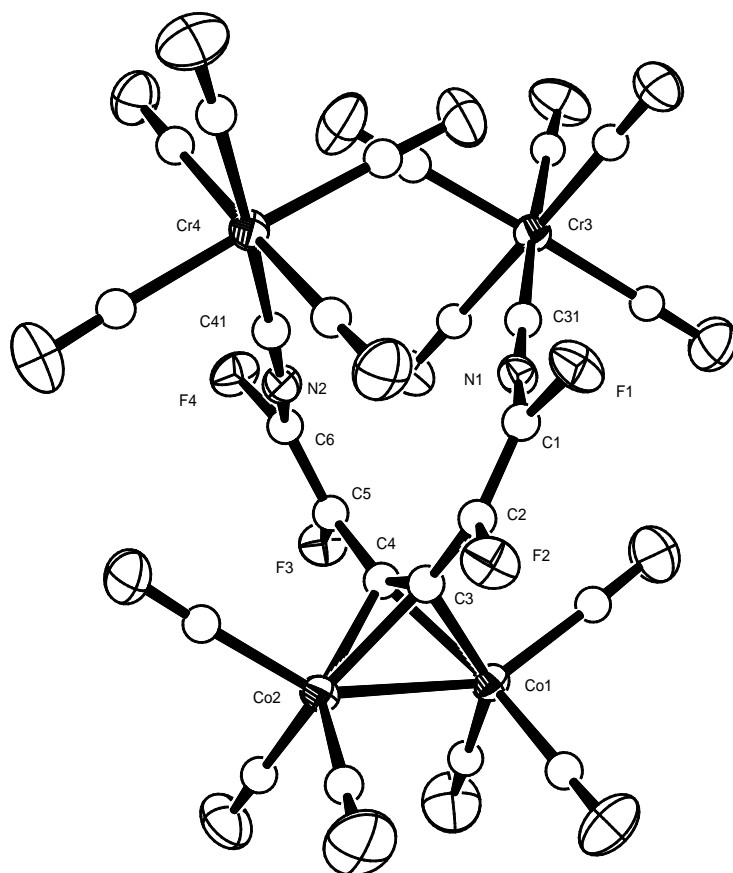
Die Infrarot-Spektren der Verbindungen **8a** und **8b** weisen jeweils drei charakteristische starke Banden, ähnlich denen der terminalen Carbonylgruppen im Octacarbonyldicobalt, bei 2080, 2065 und 2045  $\text{cm}^{-1}$  bzw. bei 2075, 2046 und 2037  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Bande bei 1859  $\text{cm}^{-1}$  für die überbrückenden Carbonylgruppen des Octacarbonyldicobalts fehlt. Zahl und Intensität von Carbonylbanden im Schwingungsspektrum hängen hauptsächlich von der lokalen Symmetrie am Zentralatom ab. Die Zahl der erwarteten IR-aktiven Banden kann durch Anwendung der Gruppentheorie abgeleitet werden. Die endständigen Pentacarbonylchromfragmente zeigen lokale  $C_{4v}$ -Symmetrie. Daraus folgen drei IR-aktive Banden  $\nu_{\text{CO}}$ , zwei der Rasse  $A_1$  und eine der Rasse E. Die Änderung der Frequenzen  $\nu_{\text{CO}}$  bei Komplexbildung sind sehr charakteristisch. Zum Vergleich, unsubstituiertes Hexacarbonylchrom besitzt  $O_h$ -Symmetrie und zeigt demzufolge nur eine IR-aktive Bande der Rasse  $T_{1u}$  bei  $\nu_{\text{CO}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Die Banden für die Pentacarbonylchromfragmente befinden sich bei 2028, 2002 und 1969  $\text{cm}^{-1}$ . Zunehmend negative Ladung führt zu Expansion, zunehmend positive Ladung zu Kontraktion der Metall(d)-Orbitale und begleitender Zunahme bzw. Abnahme der Überlappung  $M(d,\pi)\text{-CO}(\pi^*)$ . Die Komplexladung steuert also das Ausmaß der Rückbindung, was sich im Gang der Frequenzen  $\nu_{\text{CO}}$  äußert. Höhere Wellenzahlen weisen auf eine geringe Rückbindung hin.

Banden um die 2110 und bei 1644 bzw. 1660  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf die Isocyanidgruppe und das Vorhandensein von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hin.

Kristalle von den Isomeren **8a** und **8b** wurden bei  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  aus einem Pentan/Dichlormethan-Gemisch erhalten. Das (*ZZ*)-Isomer **8a** schmilzt bei  $138 - 139 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Zersetzung. Der Schmelzpunkt des (*EZ*)-Isomers **8b** liegt mit  $119 - 121 \text{ }^\circ\text{C}$  etwa  $20 \text{ }^\circ$  niedriger.

Die Strukturen des (*ZZ*)- und des (*EZ*)-Isomers **8a** und **8b** konnten durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden (Tabelle 30). Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet. Das (*ZZ*)-Isomer **8a** besitzt nicht kristallographische  $C_2$ -Symmetrie und kristallisiert triklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P-1 (Abbildung 3). Ein Molekül befindet sich in der asymmetrischen Einheit und zwei Moleküle in der Elementarzelle. Das (*EZ*)-Isomer **8b** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe

Pbca (Abbildung 4) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen in der Elementarzelle.

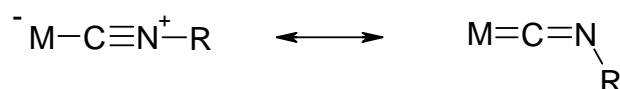


**Abbildung 3:** ORTEP<sup>[62]</sup>-Darstellung der Kristallstruktur vom (*ZZ*)-Isomer **8a**.

In beiden Molekülen sind die Chromatome nahezu oktaedrisch von den fünf Carbonylgruppen und dem Isocyanidliganden umgeben. Es gibt keine signifikanten Unterschiede der Cr-C-Abstände zu den Carbonylliganden. Die Abstände zwischen dem Chromatom und den Carbonylkohlenstoffatomen variieren zwischen 1.906(2) und 1.925(2) Å bei **8a** mit einem Cr-C<sub>trans</sub>-Abstand von 1.910(2) Å. Für das (*EZ*)-Isomer **8b** sind die gefundenen Cr-C-Abstände in einem Bereich von 1.869(5) bis 1.895(6) Å. Die Cr-C<sub>trans</sub>-Abstände liegen hier bei etwa 1.87 Å. Der Chrom-Kohlenstoff-Abstand zum *trans*-Carbonyl-Liganden ist nicht aufgeweitet wie dies für schwache  $\pi$ -Akzeptor-Liganden in *trans*-Position beobachtet wurde. Die Bindungslängen in den Pentacarbonylfragmenten unterscheiden sich in den unterschiedlich konfigurierten Molekülhälften von **8b** kaum.

Der Abstand des Chromatoms zum Isocyanidliganden liegt mit 1.924(2) Å für **8a** und 1.902(5) bzw. 1.907(6) Å für **8b** eher im unteren Längenbereich der Messwerte für Pentacarbonylisocyanidchrom-Komplexe, deren Strukturen durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt wurden. Ein kurzer Cr-CN-Abstand spricht für einen signifikanten Beitrag der Rückbindung in der Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Isocyanid-Liganden. Wie in den meisten Isocyanid-Komplexen ist die Isocyanidgruppe leicht gewinkelt (C41-N1-C6 168.0(2)°, C31-N2-C1 167.0(2)° für **8a** und C31-N1-C1 169.9(5)°, C41-N2-C6 170.9(5)° für **8b**).

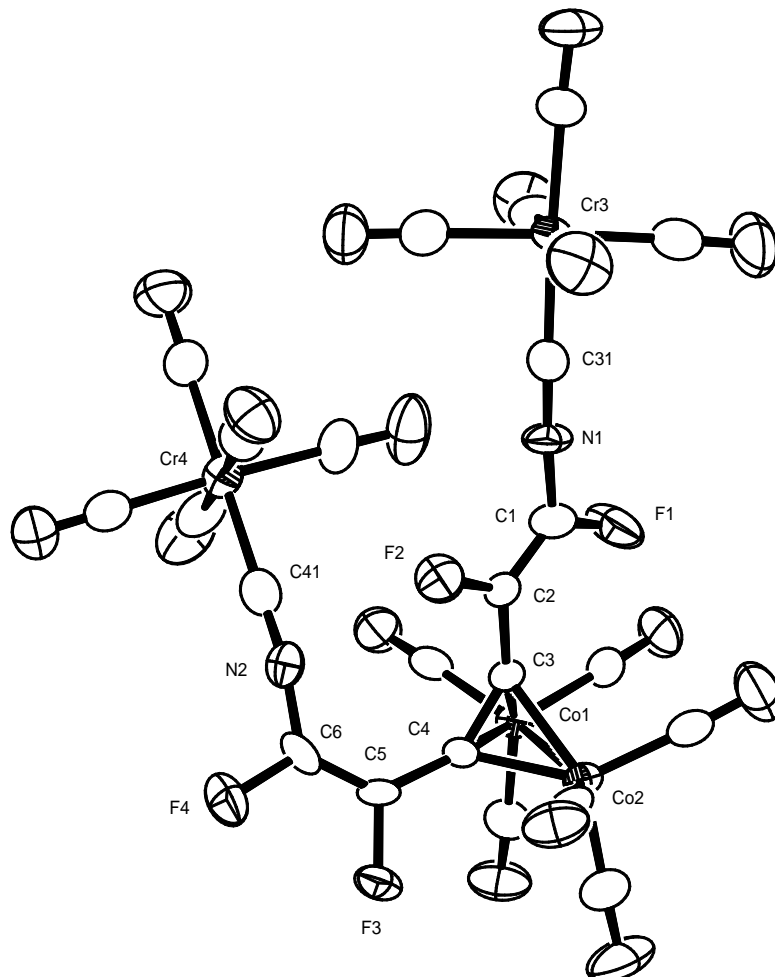
Isocyanid-Liganden werden bei der Komplexbildung über das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms der C≡N-Gruppe an das Übergangsmetall gebunden. Neben dieser  $\sigma$ -Hinbindung gibt es je nach Art des gebundenen Metalls noch Anteile an  $\pi$ -Rückbindung, die vom Metall in zwei orthogonale  $\pi^*$ -Orbitale der C≡N-Dreifachbindung wirken (Schema 13). Der Beitrag der Rückbindung führt nur in geringem Ausmaß zu einer Abwinkelung des koordinierten Isocyanid-Liganden.



**Schema 13:** Mesomere Grenzstrukturen von Übergangsmetall-Isocyanidkomplexen zur Verdeutlichung der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Anteile.

Die Co-C-Abstände zu den Carbonylliganden liegen zwischen 1.826(2) und 1.846(2) Å für das (*ZZ*)-Isomer **8a**, 1.773(6) und 1.833(5) Å für das (*EZ*)-Isomer **8b**. Aufgrund der sperrigen Substituenten liegen die Atome C2, C3, C4 und C5 beim (*ZZ*)-Isomer **8a** (C2-C3-C4-C5 – 27.3(3)°) nicht in einer Ebene, während beim (*EZ*)-Isomer **8b** ein deutlich kleinerer Torsionswinkel von 5.5(12)° auftritt. Die C-C-Bindungswinkel an C3 und C4 betragen 143.1(2)° und 141.2(2)° für das (*ZZ*)-Isomer **8a** und 140.7(5)° und 140.8(5)° für das (*EZ*)-Isomer **8b**. Erwartungsgemäß ist die acetylenische Dreifachbindung durch die Koordination an zwei Metallzentren stark aufgeweitet. Die Stärke der Rückbindung entscheidet über die Aufweitung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und über die Abwinkelung der Bindungen des Alkins zu seinen eigenen Substituenten. Der C-C-Abstand variiert bei Komplexen dieser Art

erheblich<sup>[63]</sup>; die C-C-Bindungslänge beträgt hier C3-C4 1.362(2) Å (**8a**) und 1.361(6) Å (**8b**), was in etwa einer Doppelbindung entspricht. Die Co<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Einheit bildet ein verzerrtes Tetraeder und unterscheidet sich nicht von der anderen Dimetalltetraeder-Cluster des Cobalts.<sup>[64]</sup>

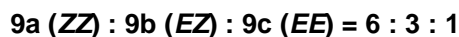
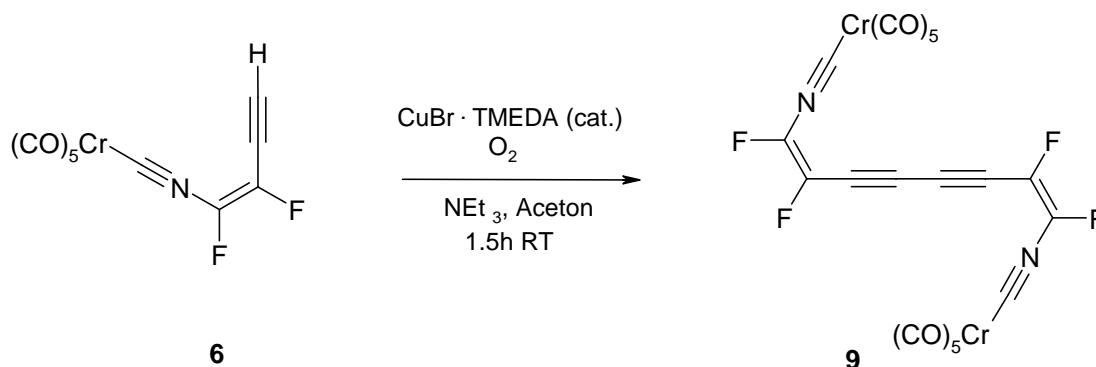


**Abbildung 4:** ORTEP<sup>[62]</sup>-Darstellung der Kristallstruktur vom (*EZ*)-Isomer **8b**.

### 3.2.1.2 C<sub>8</sub>-verbrückter Diisocyanidkomplex - Synthese und Charakterisierung

Die um eine C<sub>2</sub>-Einheit erweiterte homologe Verbindung zur C<sub>6</sub>-verbrückten Verbindung **7** kann aus dem freien Acetylen-Baustein **6** nach der HAY-Variante<sup>[24]</sup> der EGLINTON-GLASER-Kupplung erhalten werden (Schema 14).

Trimethylsilylacetylen wird dazu mit Methylmagnesiumbromid in die entsprechende GRIGNARD-Verbindung überführt und anschließend mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** zur Reaktion gebracht (s. Kap. 3.1.3). Anschließende Abspaltung der Trimethylsilylgruppe mit Kaliumcarbonat in Methanol liefert das freie Acetylen **6**, das bereits von BARTEL<sup>[17]</sup> dargestellt werden konnte.



**Schema 14:** Darstellung des C<sub>8</sub>-verbrückten Diisocyanids **9** aus dem freien Acetylen **6** durch HAY-Kupplung.

Diese Variante der GLASER-Kupplung verläuft kupfer(I)katalysiert in Gegenwart von Triethylamin, TMEDA und Sauerstoff bei Raumtemperatur in Aceton nahezu quantitativ, wie die Reaktionsbeobachtung durch <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie zeigt, bei der nach kurzer Zeit kein Edukt mehr nachzuweisen ist.

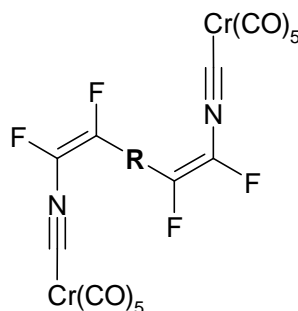
Nach Aufarbeitung durch Filtration an Kieselgel erhält man ein intensiv gelb gefärbtes Produktgemisch bestehend aus allen drei möglichen Isomeren im Verhältnis **9a (ZZ) : 9b (EZ) : 9c (EE) = 6 : 3 : 1**. Das Isomerenverhältnis wurde durch Auswertung des <sup>19</sup>F-NMR-Spektrums bestimmt.

Die Verbindungen **9** zeigen das typische Aufspaltungsmuster analog zum C<sub>6</sub>-verbrückten Diisocyanid **7**, Singulett für die *cis*-ständigen und Dubletts für die *trans*-ständigen Fluoratome. Die Kopplungskonstante beträgt jeweils 126 Hz.

Ein Vergleich der <sup>19</sup>F-NMR-Daten der C<sub>6</sub>-verbrückten Verbindung **7** mit diesem C<sub>8</sub>-verbrückten Diisocyanid **9** (Tabelle 1) zeigt, dass die Einführung einer weiteren Acetyleneinheit bei den (*Z*)-ständigen Fluoratomen prinzipiell zu einer leichten Tiefelfverschiebung im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum führt. Bei den (*E*)-substituierten Doppelbin-



dungen hingegen ist mit steigender Kettenlänge kein einheitlicher Effekt zu beobachten.



R	(ZZ)-Isomer <b>7a</b>	(EZ)-Isomer <b>7b</b>	(EE)-Isomer <b>7c</b>
	- 100.56 ((Z)-CF=CF-R) - 140.95 ((Z)-CF=CF-R)	- 101.95 ((Z)-CF=CF-R) - 141.97 ((Z)-CF=CF-R) - 120.00 ((E)-CF=CF-R) - 151.51 ((E)-CF=CF-R) $^3J_{FF, trans} = 126 \text{ Hz}$	- 120.50 ((E)-CF=CF-R) - 151.31 ((E)-CF=CF-R) $^3J_{FF, trans} = 124 \text{ Hz}$
	- 98.3 ((Z)-CF=CF-R) - 140.9 ((Z)-CF=CF-R)	- 99.4 ((Z)-CF=CF-R) - 140.5 ((Z)-CF=CF-R) - 120.3 ((E)-CF=CF-R) - 150.7 ((E)-CF=CF-R) $^3J_{FF, trans} = 126 \text{ Hz}$	- 120.3 ((E)-CF=CF-R) - 150.4 ((E)-CF=CF-R) $^3J_{FF, trans} = 126 \text{ Hz}$

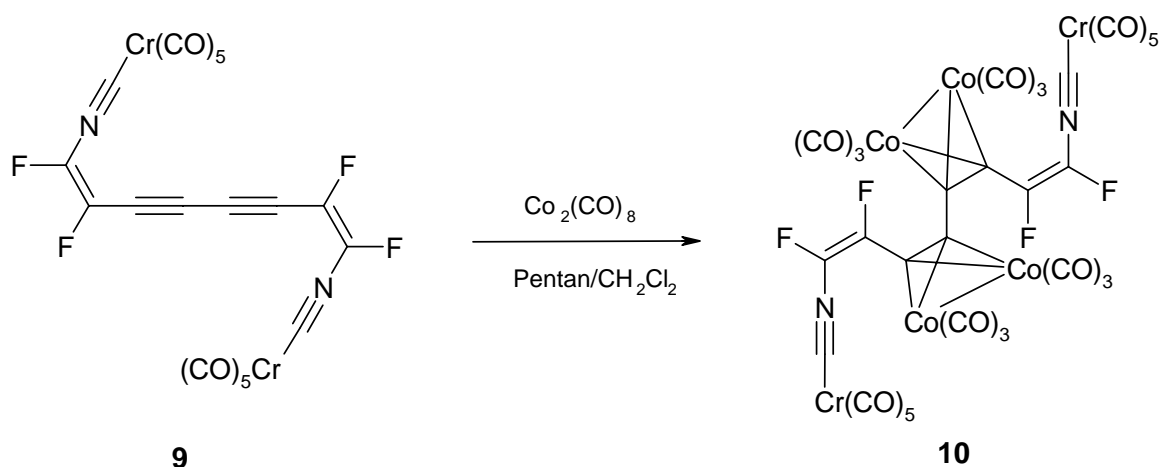
**Tabelle 1:** Vergleich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten von Decacarbonyl(1,2,5,6-tetrafluorhexa-1,5-dien-3-inyldiisocyanid)dichrom<sup>[17]</sup> **7** und Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluoroccta-1,7-dien-3,5-diinyldiisocyanid)dichrom **9**.

Chromatographische Trennmethode und Kristallisationsversuche führten zu keiner Trennung der Isomere **9a**, **9b** und **9c**. Der mikrokristalline Feststoff **9** zeigt bei Raumtemperatur sowie in Gegenwart von Luftsauerstoff langsame Zersetzung.

Die zur Kupplung verwendeten  $\text{C}_4$ -Bausteine **6** lassen sich auf der Stufe der TMS-geschützten Verbindung **5** aufgrund der unterschiedlichen Flüchtigkeiten und Schmelzpunkte durch mehrmalige sorgfältige Sublimation in einer Sublime mit Aufgangsschirm trennen. Nach dem Auftauen des  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  kalten Kühlfingers sammelt

sich das flüchtigere (*E*)-Isomer **5b** als Öl im Auffangschirm, während sich das weniger flüchtige (*Z*)-Isomer **5a** als Feststoff (Schmp. 74 °C) unten am Auffangschirm niederschlägt. Die ersten Versuche zur Darstellung des C<sub>8</sub>-verbrückten Komplexes **9** wurden mit Edukten bestehend aus beiden Isomeren **6a** und **6b** durchgeführt. Überlegungen zur gezielten Synthese reiner (*ZZ*)- bzw. (*EE*)-Verbindungen **9a** und **9c** durch Einsatz reiner (*Z*)- bzw. (*E*)-Ausgangsstoffe **6a** bzw. **6b** erscheinen sinnvoll. Bei der Entschützung des bevorzugt gebildeten (*Z*)-Isomers **5a** ändert sich das Isomerenverhältnis nicht, jedoch wurde beobachtet, dass während der kupferkatalysierten HAY-Kupplung eine Isomerisierung der fluorsubstituierten Doppelbindung zu beobachten ist. Nahezu unabhängig vom Isomerenverhältnis des entschützten Acetylens **6** liefert die Kupplung unter HAY-Bedingungen immer ein Isomerengemisch **9** annähernd gleicher Zusammensetzung.

Es konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **9** erhalten werden. Um dennoch eine Strukturuntersuchung und eventuell eine Trennung der Isomeren zu erreichen, wurde das Produktgemisch **9** wieder mit Octacarbonyldicobalt umgesetzt (Schema 15). Auf diese Weise konnten die entsprechenden Cluster **10** erhalten werden, bei denen beide C-C-Dreifachbindungen von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Tetrahedran-Einheiten koordiniert sind.

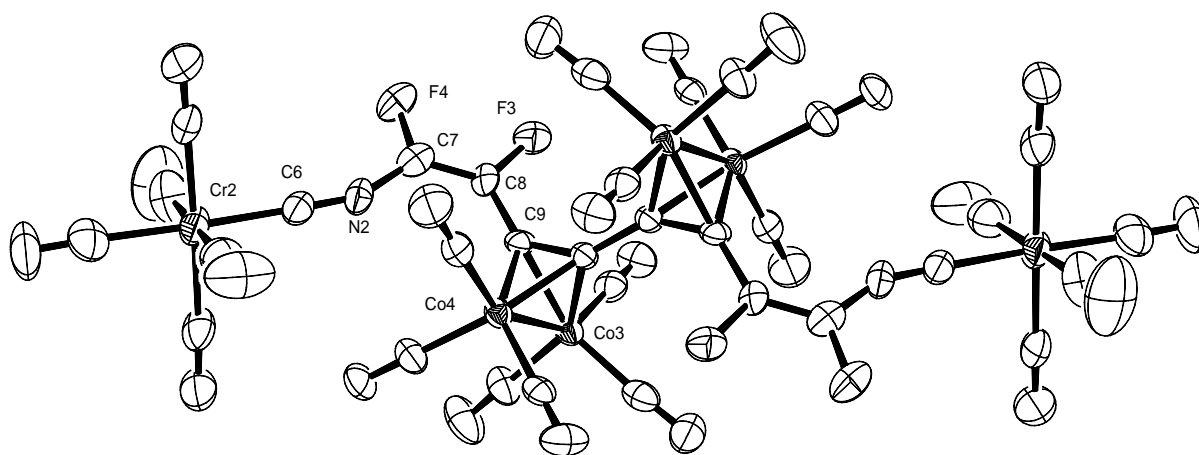


**Schema 15:** Formale Addition zweier Octacarbonyldicobalteinheiten an **9**.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Erwartungen. Nur das Massenspektrum zeigt nicht den erwarteten Molpeak bei  $m/z = 1180$ . Das Fragment mit

der größten detektierten Massenzahl liegt bei  $m/z = 960$ , was dem Molpeak abzüglich einer Chromhexacarbonyl-Einheit entspricht. Verbindungen, die mehrere CO-Gruppen pro Molekül enthalten, haben die Eigenschaft diese nacheinander abzuspalten. Typische Fragmentierungsmuster mit jeweils 28 amu Abstand zwischen den Peaks sind die Folge. Thermische Instabilität (Zersetzung bei 166 °C und Normaldruck) und das relativ hohe Molekulargewicht führen im Hochvakuum zu vorzeitiger Abspaltung kleiner Fragmente. Gerade die Pentacarbonylchrom-Einheit stellt aufgrund ihrer Schutzgruppenfunktion eine Sollbruchstelle dar.

Die Struktur des (*ZZ*)-Isomers **10a** konnte mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Tabelle 32). Das Ergebnis der Strukturverfeinerung ist in Abbildung 5 in Form einer ORTEP-Darstellung abgebildet. Das (*ZZ*)-Isomer **10a** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Ein halbes Molekül befindet sich in der asymmetrischen Einheit und vier Moleküle in der Elementarzelle. In der Mitte des Moleküls liegt ein Inversionszentrum; demnach besitzt es kristallographische  $C_i$ -Symmetrie. Die zweite Hälfte des Moleküls kann aus der ersten durch die Symmetrieoperation  $-x+1, -y, -z+2$  generiert werden. Die Gesamtlänge des Moleküls beträgt annähernd 21 Å.

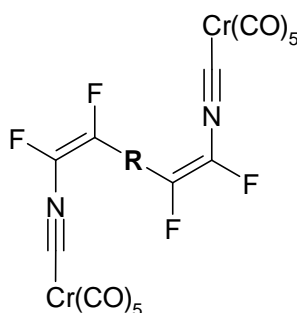


**Abbildung 5:** ORTEP<sup>[62]</sup>-Darstellung der Kristallstruktur des (*ZZ*)-Isomers **10a**.

Die Chromatome sind nahezu oktaedrisch von den fünf Carbonylgruppen und dem Isocyanidliganden umgeben. Die Abstände zwischen dem Chromatom und den Carbonylkohlenstoffen variieren zwischen 1.899(12) und 1.919(15) Å mit einem  $\text{Cr-C}_{\text{trans}}$

Abstand von 1.917(13) Å. Der Abstand des Chromatoms zum Isocyanidliganden beträgt 1.939(11) Å. Die Isocyanidgruppe ist leicht gewinkelt (C6-N2-C7 158.7(10)°), wobei der Bindungswinkel hier um 10° kleiner ist als bei den um eine C<sub>2</sub>-Einheit kürzeren Komplexen **8a** und **8b**.

Die Co-C-Abstände zu den Carbonylliganden liegen zwischen 1.806(11) und 1.834(10) Å. Aufgrund der sperrigen Substituenten liegen die Atome C7, C8, C9 und C10 (C7-C8-C9-C10 – 42.0(4)°) nicht in einer Ebene. Der Torsionswinkel ist hier noch um einiges größer als beim kürzeren ((ZZ))-Isomer **8a**. Die C-C-Bindungswinkel an C9 und C10 betragen 136.9(8)° und 142.0(8)°. Die Bindungslänge zwischen C9 und C10 beträgt 1.353(13) Å und die der zentralen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung (C10-C10') zwischen den identischen Molekülhälften 1.437(9) Å.



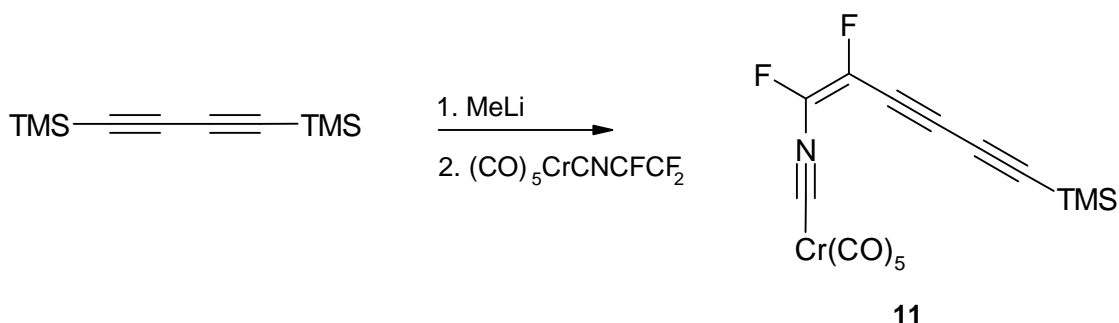
R	((ZZ))-Isomer	((EZ))-Isomer	((EE))-Isomer
	<b>8a</b>	<b>8b</b>	<b>8c</b>
	- 104.4 ((Z)-CF=CF-R) - 120.9 ((Z)-CF=CF-R)	- 105.3 ((Z)-CF=CF-R) - 121.5 ((Z)-CF=CF-R) - 120.9 ((E)-CF=CF-R) - 128.4 ((E)-CF=CF-R) <sup>3</sup> J <sub>FF, trans</sub> = 125 Hz	- 122.2 ((E)-CF=CF-R) - 129.3 ((E)-CF=CF-R) <sup>3</sup> J <sub>FF, trans</sub> = 125 Hz
	<b>10a</b>	<b>10b</b>	<b>10c</b>
	- 101.8 ((Z)-CF=CF-R) - 120.9 ((Z)-CF=CF-R)	- 102.1 ((Z)-CF=CF-R) - 120.9 ((Z)-CF=CF-R) - 123.8 ((E)-CF=CF-R) - 126.2 ((E)-CF=CF-R) <sup>3</sup> J <sub>FF, trans</sub> = 126 Hz	- 124.0 ((E)-CF=CF-R) - 126.4 ((E)-CF=CF-R) <sup>3</sup> J <sub>FF, trans</sub> = 125 Hz

**Tabelle 2:** Vergleich der <sup>19</sup>F-NMR-Daten der Hexacarbonyldicobalt-Addukte des C<sub>6</sub>-verbrückten Diisocyanidkomplexes **8** und des C<sub>8</sub>-verbrückten Diisocyanidkomplexes **10**.

In Tabelle 2 sind die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten der Verbindungen **8** und **10** vergleichend gegenübergestellt. Sie unterscheiden sich nur durch eine zusätzliche Dimetallatetrahedran-kordinierte  $\text{C}_2$ -Einheit bei **10**. Bei den  $^{19}\text{F}$ -chemischen Verschiebungen macht sich hier das verlängerte Kohlenstoffgerüst deutlich bemerkbar. Für die *trans*-ständigen Fluoratome wird der Unterschied in den  $\delta_{\text{F}}$ -Werten mit steigender Kettenlänge geringer, beträgt der Abstand zwischen den beiden Fluorsignalen bei **8** noch 7 – 7.5 ppm, liegt er bei **10** nur noch bei 2.4 ppm. Bei den *cis*-ständigen Fluoratomen verändert sich jeweils der Abstand zwischen den Singulets im Vergleich von **8** und **10** kaum, jedoch ist eine leichte Hochfeldverschiebung bei **10** zu bemerken.

### 3.2.1.3 Auf dem Weg zum $\text{C}_{12}$ -verbrückten Diisocyanidkomplex – Probleme und Möglichkeiten

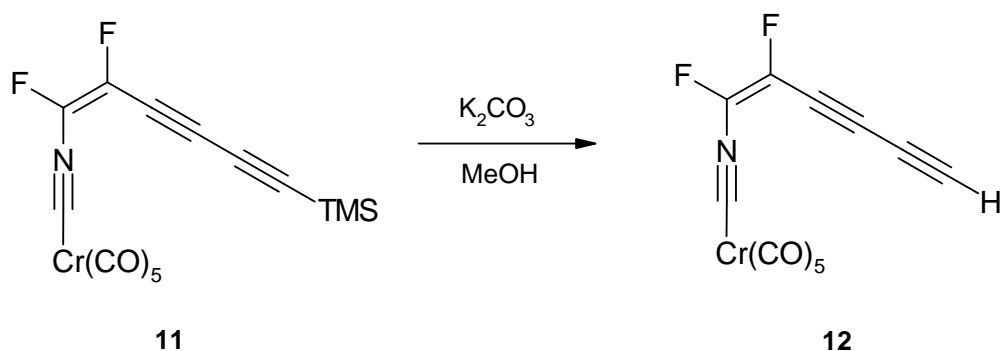
Der um eine  $\text{C}_2$ -Einheit erweiterte Baustein **12**, der in einer Homokupplung zu einem  $\text{C}_{12}$ -verbrückten Diisocyanidkomplex führen könnte, konnte schon von BARTEL<sup>[17]</sup> dargestellt werden, wenn auch aufgrund seiner schnellen Zersetzung nur in geringen Mengen. Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)butadiin mit einem Äquivalent Methyllithium erlaubt die quantitative Entfernung nur einer Trimethylsilylgruppe<sup>[65]</sup>, anschließende Reaktion mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** liefert den TMS-geschützten Baustein **11** (Schema 16).



**Schema 16:** Darstellung eines  $\text{C}_6$ -Bausteins **11** durch Umsetzung von monolithiiertem Bis(trimethylsilyl)butadiin mit Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2**.

Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels kann das so erhaltene Produkt **11** bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimiert werden. Das (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch **11** wird als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 34 °C isoliert. Das auf diese Weise erhaltene TMS-geschützte Produkt **11** weist eine erstaunliche Stabilität auf, zeigt aber nach einiger Zeit in Gegenwart von Luftsauerstoff eine zunehmende Dunkelfärbung. Das (*Z*)-Isomer **11a** kristallisiert in dünnen sandfarbenen Nadeln. Aufgrund seiner überaus guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan, konnten aber noch keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Kristallisationsversuche aus sehr konzentrierter Lösung lieferten überwiegend Nadelbüschel und verwachsene Kristalle.

Die Entfernung der Trimethylsilylgruppe wird in methanolischer Lösung durch Zugabe von Kaliumcarbonat erreicht (Schema 17), wie <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. Das ungeschützte Butadiinderivat **12** zeigt verglichen mit dem um eine Acetyleneinheit kürzeren Homologen **6** eine erhöhte Luftempfindlichkeit. Zusätzlich wird von einer Temperatur- und Lichtempfindlichkeit berichtet.<sup>[17]</sup> Zersetzung wurde sowohl in Substanz als auch unter Schutzgasatmosphäre durch rasche Dunkelfärbung von gelb nach braun beobachtet. Nur wenige Milligramm von **12** konnten von BARTEL zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung isoliert werden.



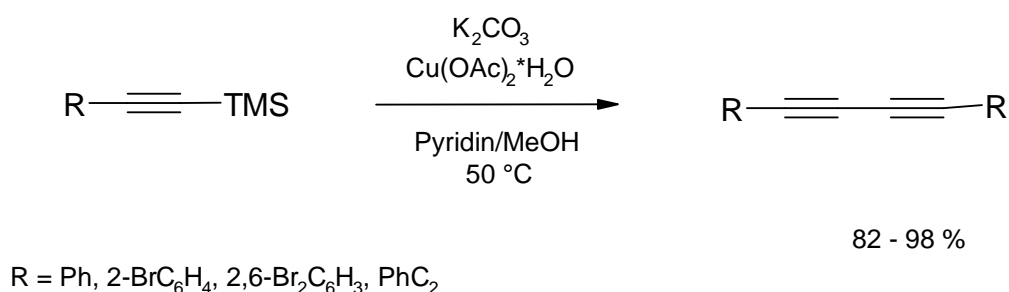
**Schema 17:** Entschützung von **11** zum freien Acetylen **12**.

Versuche, das von BARTEL synthetisierte freie Butadiin **12**, das aufgrund seiner sehr geringen Stabilität eine komplette spektroskopische Charakterisierung noch nicht ermöglichte, in analoger Weise zum C<sub>12</sub>-verbrückten Diisocyanidkomplex zu koppeln, misslangen bis jetzt. Da die Desilylierung wässrig aufgearbeitet wird, lässt sich der Kontakt des entschützten Bausteins **12** mit Luftsauerstoff kaum vermeiden. Die Aus-

beuten sind deshalb gering. Außerdem wurde beobachtet, dass die GLASER-Kupplung nur in Gegenwart von vollständig entschütztem Acetylen den gewünschten Erfolg liefert.

Alternativ müsste ein Syntheseweg entwickelt werden, der eine Isolierung des ungeschützten Acetylens **12** überflüssig macht, so dass Entschützung und Kupplung in einer Eintopfreaktion erfolgen können.

HALEY und Mitarbeiter<sup>[66]</sup> berichteten über eine Eintopf-Desilylierung/Dimerisierung von Ethinyl- und Butadiinyltrimethylsilanen und deren Anwendung in der Synthese von Tetrain-verbrückten Dehydrobenzoannulenen. In Anlehnung an die Bedingungen bei der Cu(I)-katalysierten oxidativen Dimerisierung endständiger Acetylene nach EGLINTON<sup>[22,67]</sup>, kombinierten sie diese mit denen der Desilylierung mit einem Überschuss an Kaliumcarbonat in Methanol. Das Ergebnis ist eine Eintopf-Reaktion, bei der Ethinyl- und Butadiinylsilane in Gegenwart von 40 Äquivalenten (!) Kupfer(II)-acetat-Hydrat und 30 Äquivalenten (!) Kaliumcarbonat in einem Pyridin/Methanol-Gemisch (1 : 1) mit Reaktionszeiten von 5 Minuten bis 12 Stunden bei 50 °C in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten dimerisieren (Schema 18). Bei den von ihnen umgesetzten Modellverbindungen handelte es sich im Wesentlichen um Phenylderivate.



**Schema 18:** Reaktionsbedingungen für eine mögliche Eintopf-Desilylierung/Dimerisierung.

Der Versuch, diese Reaktionsbedingungen auf das Butadiin **11** zu übertragen, brachte nicht den gewünschten Erfolg. Ein Vorversuch sollte vorab die Stabilität des Chromkomplexes **11** in Pyridin-haltiger Lösung klären. Dazu wurde in einem NMR-Röhrchen eine Lösung des Komplexes **11** in Diethylether hergestellt. Anschließend wurde die Lösung mit Pyridin auf das doppelte Volumen aufgefüllt und durchmischt. Der Vergleich der <sup>19</sup>F-NMR-Spektren vor und nach der Zugabe von Pyridin zeigte, auch nach mehreren Stunden, keine Veränderungen.

Bei Zugabe des Edukts **11** zu der von HALEY<sup>[66]</sup> beschriebenen Reagenzmischung färbt sich jedoch der Reaktionsansatz schon bei Raumtemperatur augenblicklich dunkel, im <sup>19</sup>F-Kernresonanz-Spektrum sind keine Fluorsignale mehr zu erkennen.

Auch eine zweite Variante einer Eintopf-Desilylierung/Dimerisierung ist beschrieben.<sup>[68]</sup> Dabei werden drei Äquivalente Kupferacetat in einer Pyridin/Diethylether-Lösung (3 : 1) vorgelegt. Die Eduktkonzentration liegt bei optimalen Ausbeuten im Bereich von 1.7 bis 3.4 mmol/l. Da eine hohe Fluoridionenkonzentration in der Reaktionslösung die oxidative Kupplung stört, wird das zur Desilylierung benötigte Äquivalent Tetrabutylammoniumfluorid als Lösung in Tetrahydrofuran über einen Zeitraum von mehreren Stunden dazugegeben. Die Methode wurde zur Darstellung unterschiedlicher Diin- und Tetrain-verbrückter Aromaten und Aliphaten entwickelt, speziell zur Synthese neuartiger Tetrain-verbrückter Cyclophane. Die Ausbeuten variieren in Abhängigkeit vom eingesetzten Edukt zwischen gut bis quantitativ (82 - 99 %), sowohl TMS- als auch TIPS-Schutzgruppen werden toleriert.

Wie aus früheren Experimenten schon hervorgegangen ist, sind die Derivate des Trifluorvinylisocyanidchromkomplexes **2** empfindlich gegenüber gelösten Fluoridionen. Vorangegangene Entschützungsversuche mit TBAF führten zur Zersetzung der Chromkomplexe. Es stellte sich die Frage, ob eine langsame TBAF-Zugabe Erfolg versprechender sei. Die Reaktionslösung zeigte aber schon nach der ersten Zugabe sehr geringer Mengen TBAF-Lösung sofortige Dunkelfärbung. Auswertbare Fluorsignale konnten im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nicht mehr beobachtet werden.

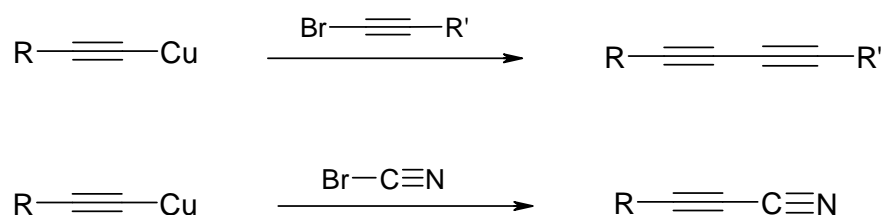
Die klassischen Homokupplungen nach HAY<sup>[24]</sup>, GLASER<sup>[22]</sup> und EGLINTON<sup>[23]</sup> sind immer noch die Methoden der Wahl, wenn es darum geht, symmetrische Polyine aus freien endständigen Acetylenen darzustellen. Auch wenn in den letzten Jahren zahlreiche neuere Kombinationen und Modifikationen entwickelt wurden<sup>[69]</sup>, darunter auch einige palladiumkatalysierte Kupplungen<sup>[70]</sup>. Dennoch fand sich keine geeignete Methode zur Darstellung eines C<sub>12</sub>-verbrückten Diisocyanidkomplexes. Die Varianten der Eintopf-Reaktionen, bei denen Desilylierung und oxidative Dimerisierung in einem Schritt ablaufen, führten auch nicht zum Erfolg. Die Gründe für den Misserfolg sind u. a. in der Instabilität des ungeschützten Hexa-1-en-3,5-diinylisocyanidchromkomplexes **12** und der Anfälligkeit der Edukte allgemein gegenüber gelösten Fluoridionen und stark basischen Bedingungen zu sehen.



### 3.2.1.4 C<sub>10</sub>-verbrückter Diisocyanidkomplex – Unsymmetrische Polyine durch Heterokupplung

Durch die klassischen Cu(I)-katalysierten Kupplungen hat man ein sehr gutes Werkzeug zur Synthese symmetrisch substituierter Polyine mit einer geradzahligen Anzahl an C<sub>2</sub>-Einheiten in der Hand. Die gezielte Darstellung von Kupplungsprodukten unsymmetrischer Art und mit unterschiedlichen Substituenten lässt sich damit nicht bewerkstelligen, wenn man von kombinatorischen Synthesen absieht, bei denen alle möglichen Kupplungsprodukte statistisch gebildet werden.

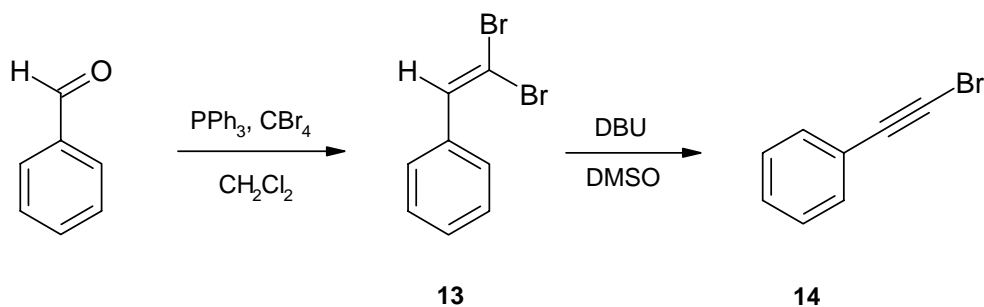
Eine Hetero-Kupplung erfordert in den meisten Fällen unterschiedliche Endgruppen. Eine bekannte Kupplungsreaktion stellt die CADIOT-CHODKIEWICZ-Kupplung<sup>[25]</sup> dar, bei der Kupfer(I)acetylide mit Bromacetylenen oder Bromcyan zur Reaktion gebracht werden können (Schema 19).



**Schema 19:** Kupplung von Kupferacetylenen mit Bromacetylenen und Bromcyan (CADIOT-CHODKIEWICZ-Kupplung).

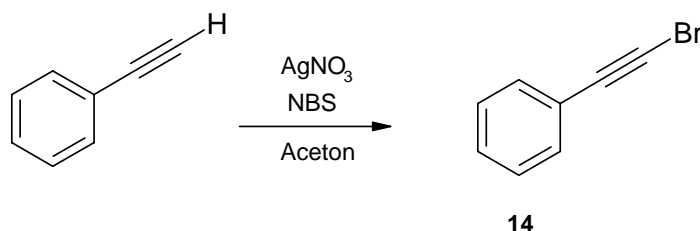
Voraussetzung für die Durchführung einer derartigen Kupplungsreaktion ist die Darstellung stabiler Bromacetylen-Derivate. Zu Testzwecken wurde ein leicht zugängliches Acetylderivat in die entsprechende Bromverbindung überführt. Dazu werden in der Literatur mehrere Möglichkeiten beschrieben. Zum einen gibt es eine Direkt-synthese, bei der in zwei Stufen ausgehend vom Benzaldehyd Bromethinylbenzol **14** erhalten wird (Schema 20).

Die Reaktion verläuft über die Stufe des  $\beta,\beta$ -Dibromstyrols<sup>[71]</sup> **13**, das in einer WITTIG-ähnlichen Umsetzung mit Triphenylphosphin und Tetrabromkohlenstoff in abs. Dichlormethan erhalten wird und durch Destillation im Vakuum bei 80 °C gereinigt werden kann. Eliminierung von Bromwasserstoff mit DBU in DMSO<sup>[72]</sup> liefert das gewünschte Produkt.



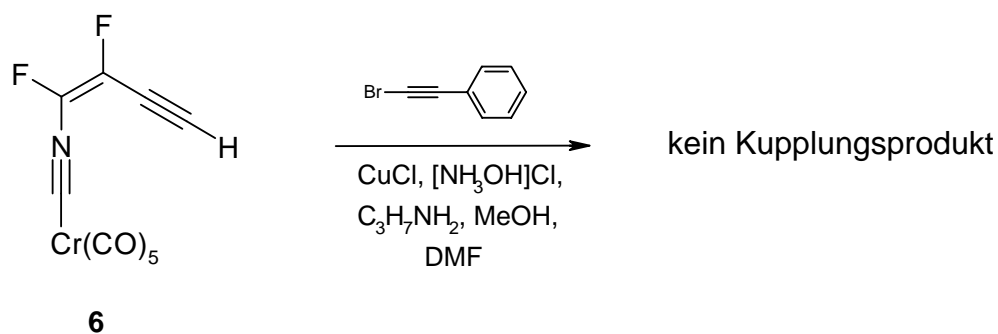
**Schema 20:** Darstellung von Bromethynylbenzol **14** aus Benzaldehyd.

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung geht vom kommerziell erhältlichen Ethynylbenzol aus, das mit Silbernitrat und *N*-Bromsuccinimid<sup>[73]</sup> in die Bromverbindung **14** überführt werden kann (Schema 21), die sich destillativ im Vakuum reinigen lässt.



**Schema 21:** Brom-Wasserstoff-Austausch am Acetylen durch Umsetzung mit Silbernitrat und *N*-Bromsuccinimid in Aceton.

Ein typischer Reaktionscocktail einer CADIOT-CHODKIEWICZ-Kupplung besteht aus 5 Mol-% Kupfer(I)chlorid als Katalysator, 10 Mol-% Hydroxylaminchlorid und ein Gemisch aus Propylamin, Methanol und *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel<sup>[74]</sup>. Ausbeuten zwischen 90 – 95 % sind möglich.



**Schema 22:** Versuch der Cu(I)-katalysierten Kreuz-Kupplung nach CADIOT-CHODKIEWICZ.

Ein Testversuch mit dem 1,2-Difluor-but-1-en-3-ynylisocyanidchrom-Komplex **6** führte aufgrund der sehr basischen Bedingungen nicht zum gewünschten Produkt (Schema 22). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wurde eine Vielzahl von Fluorsignalen beobachtet. Die chromatographische Trennung des Gemisches führte zu keinen verwertbaren Ergebnissen. Die isolierten Fraktionen zersetzten sich z. T. schon nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur.

Die Varianten dieser Kreuz-Kupplung<sup>[75]</sup> sind für unsere Zwecke ebenfalls ungeeignet, da sie meist unter stark basischen Bedingungen stattfinden. Selbst palladiumkatalysierte Kreuz-Kupplungen<sup>[76]</sup> bedürfen der Verwendung halogensubstituierter Acetylene, die den Nachteil einer nur begrenzten Stabilität besitzen. Gerade bei halogenierten Butadiinen wurde schon von explosionsartigen Zersetzungen berichtet.<sup>[77]</sup>