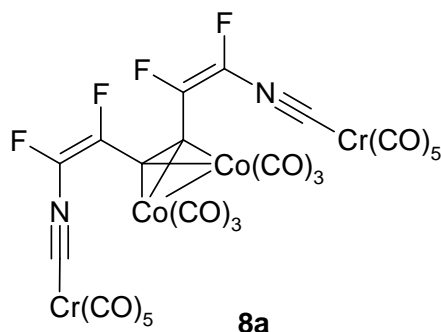


7.2 Synthesevorschriften

7.2.1 Kupplungsprodukte und deren Cobalt-Addukte

7.2.1.1 Decacarbonyl(1,2,5,6-tetrafluorhex-1,5-dien-3-(hexacarbonyl[μ₂-(3,4-η²:3,4-η²-inyl)]dicobalt)diisocyanid)dichrom **8**



108 mg (0.18 mmol) der Verbindung **7** werden in 10 ml eines Pentan/Dichlormethan-Gemisches (1 : 1) gelöst und unter Argonatmosphäre mit 210 mg (0.61 mmol) Octacarbonyldicobalt (> 3 eq.) versetzt. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und der Fortlauf der Reaktion durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Anschließend werden überschüssiges Octacarbonyldicobalt und eventuell vorhandene Nebenprodukte durch Säulenchromatographie an Kieselgel/Petrolether abgetrennt. Die erste Fraktion enthält Octacarbonyldicobalt, die zweite Fraktion überwiegend das (*EZ*)-Isomer **8b** und die vierte Fraktion hauptsächlich das (*ZZ*)-Isomer **8a**. Die Lösungen werden im Vakuum eingeeengt und liefern nach einiger Zeit bei – 30 °C dunkelrote Kristalle des (*ZZ*)- und (*EZ*)-Isomers **8a** und **8b**. Die Gesamtausbeute an Kristallen beträgt 74 mg (0.09 mmol, 47 %).

Schmelzpunkt: (*ZZ*)-Isomer **8a**: 138-139°C
 (*EZ*)-Isomer **8b**: 119-121°C

| | | |
|---|-------|------|
| C ₂₄ Co ₂ Cr ₂ F ₄ N ₂ O ₁₆ (870.1) | C | N |
| Ber. | 33.13 | 3.22 |
| Gef. | 33.83 | 3.39 |

MS (EI, 80 eV): $m/z = 870$ (M^+ , ^{52}Cr , 6 %), 842 ($M^+ - \text{CO}$, 14 %), 786 ($M^+ - 3 \text{ CO}$, 5 %), 702 ($M^+ - 6 \text{ CO}$, 10 %), 646 ($M^+ - 8 \text{ CO}$, 9 %), 618 ($M^+ - 9 \text{ CO}$, 7 %), 590 ($M^+ - 10 \text{ CO}$, 11 %), 534 ($M^+ - 12 \text{ CO}$, 10 %), 506 ($M^+ - 13 \text{ CO}$, 12 %), 478 ($M^+ - 14 \text{ CO}$, 13 %), 220 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_6$, 100 %), 28 (CO , 32 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: $\delta = -104.4$ (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -120.9 (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

(*EZ*)-Isomer: $\delta = -105.3$ (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -120.9 (d, $^3J_{\text{FF}} = 125$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -121.5 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -128.4 (d, $^3J_{\text{FF}} = 125$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

(*EE*)-Isomer: $\delta = -122.2$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 125$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -129.3 (d, $^3J_{\text{FF}} = 125$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: $\delta = 213.0$ (CO_{trans}), 211.9 (CO_{cis}), 206.6 ($\text{Co}(\text{CO})_3$), 202.5 (CN), 141.8 , 125.9 (CF), 96.2 ($\text{C}\equiv$);

(*EZ*)-Isomer: $\delta = 213.6$, 212.9 (CO_{trans}), 212.3 , 212.2 (CO_{cis}), 201.9 , 198.3 (CN), 195.7 ($\text{Co}(\text{CO})_3$), 145.4 , 141.6 , 128.1 , 125.8 (CF), 96.3 , 85.0 ($\text{C}\equiv$).

IR (CH_2Cl_2):

(*ZZ*)-Isomer: ν (cm^{-1}) = 2111 s, 2080 s, 2065 s, 2045 s, 2028 m, 2002 s, 1969 vs (CO), 1945 vs, 1644 w (C=C), 1250 m (CF), 835 w, 660 s, 647 s;

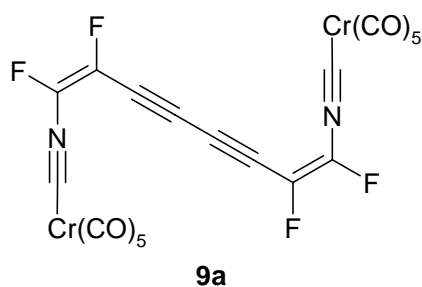
(*EZ*)-Isomer: ν (cm^{-1}) = 2110 s, 2075 s, 2046 s, 2037 m, 2019 m, 1954 vs (CO), 1660 w, 1571 w (C=C), 1259 m (CF), 1172 m, 1107 w, 657 s.

Raman:

(*ZZ*)-Isomer: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2109 w, 2074 vw, 2055 vw, 2038 vw, 2030 vw, 2016 w, 2004 vs, 1967 w, 1951 vw, 1938 w, 1660 s, 1646 m, 1592 vw, 1262 m, 1245 m, 1195 w, 1044 vw, 655 vw, 612 w, 434 w, 384 s, 197 w, 106 s.

(*EZ*)-Isomer: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2107 w, 2049 vw, 2017 m, 2002 m, 1946 w, 2016 w, 1665 vs, 1571 w, 1301 m, 1272 m, 1249 w, 1168 vw, 852 vw, 683 vw, 655 vw, 619 w, 527 vw, 433 w, 386 m, 275 vw.

7.2.1.2 Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluoroccta-1,7-dien-3,5-diinyldiisocyanid)-di-
chrom 9



Zu einer Lösung von 175 mg (0.57 mmol) Pentacarbonyl(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **6** in 10 ml Aceton werden 10 mg Kupfer(I)bromid und jeweils ein Tropfen Triethylamin und TMEDA hinzugegeben. Bei Raumtemperatur wird die Suspension in Gegenwart von Luft kräftig gerührt. Das entstehende Reaktionsprodukt **9** ist an seiner intensiven Gelbfärbung zu erkennen. Nach einer Stunde lässt sich dünnschichtchromatographisch (Pentan/Kieselgel) kein Edukt **6** mehr nachweisen. Die Reaktionslösung wird zur Abtrennung der unlöslichen Komponenten über Kieselgel filtriert. Das leicht verunreinigte Produkt **9** wird säulenchromatographisch (Petrolether/Kieselgel) aufgereinigt. Es werden 140 mg (81 % der Theorie) eines Gemisches der drei möglichen Isomere im Verhältnis **9a** (*ZZ*) : **9b** (*EZ*) : **9c** (*EE*) = 6 : 3 : 1 erhalten. Das Isomerengemisch bildet einen feinkristallinen, gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 105 °C (Zers.).

| $C_{20}Cr_2F_4N_2O_{10}$ (608.2) | C | N |
|----------------------------------|-------|------|
| Ber. | 39.50 | 4.61 |
| Gef. | 40.12 | 3.37 |

MS (EI, 80 eV): $m/z = 609$ (M^+ , ^{53}Cr , 30 %), 608 (M^+ , ^{52}Cr , 63 %), 496 ($M^+ - 4 CO$, 13 %), 469 ($M^+ - 5 CO$, ^{53}Cr , 19 %), 468 ($M^+ - 5 CO$, ^{52}Cr , 46 %), 412 ($M^+ - 7 CO$, ^{52}Cr , 21 %), 385 ($M^+ - 8 CO$, ^{53}Cr , 27 %), 384 ($M^+ - 8 CO$, ^{52}Cr , 100 %), 357 (47 %), 356 ($M^+ - 9 CO$, ^{52}Cr , 99.6 %), 329 ($M^+ - 10 CO$, ^{53}Cr , 30 %), 328 ($M^+ - 10 CO$, ^{52}Cr , 94.5 %), 238 ($M^+ - (CO)_5CrCNCFCF$, ^{52}Cr , 43 %), 149 (15 %), 148 (30 %), 142 (26 %), 141 (23 %), 52 (^{52}Cr , 27 %), 28 (CO , 58 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: $\delta = -98.3$ (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -140.9 (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$);

(*EZ*)-Isomer: $\delta = -99.4$ (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -120.3 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, 1 F,

(*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -140.5 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -150.7 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$);

(*EE*)-Isomer: $\delta = -120.3$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -150.4 (d,

$^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$).

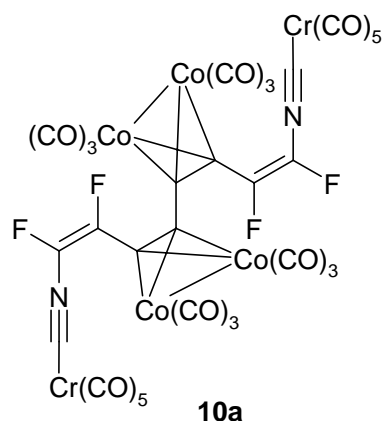
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz): $\delta = 213.3, 213.2, 213.0, 212.9$ (CO_{trans}), 212.4, 212.3, 212.2 (CO_{cis}), 206.3, 202.5, 201.2, 195.4 (CN), 141.2, 136.6, 136.3, 134.6, 130.4, 129.9, 129.6, 129.5 (CF), 90.3, 90.1, 74.3, 73.9 (CF-C \equiv C-).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3406 w, 2960 m, 2925 m, 2875 w, 2854 m, 2568 vw, 2439 vw, 2365 w, 2116 m, 2010 s, 1955 vs, 1732 m, 1650 m, 1483 vw, 1463 w, 1384 w, 1295 w, 1261 m, 1249 s, 1140 m, 1089 s, 1075 m, 1022 m, 932 w, 862 m, 803 m, 739 m, 725 m, 700 w, 648 s, 584 w, 527 m, 497 w, 436 m, 423 m.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2120 w, 2038 m, 1966 s, 1269 vs, 1260 vs.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2194 s, 2112 w, 2013 m, 2004 m, 1990 m, 1979 m, 1946 w, 1655 s, 1392 w, 1275 m, 1140 w, 935 w, 603 w, 425 w, 385 s, 326 w, 117 w.

7.2.1.3 Decacarbonyl(1,2,7,8-tetrafluorocycloocta-1,7-dien-3,5-(dodecacarbonyl[μ-(3,4-η:3,4-η:5,6-η:5,6-η-diinyl)]tetracobalt)diisocyanid)dichrom **10**



Analog der Synthese des kürzeren Homologen **8** werden 700 mg (1.1 mmol) der Ausgangsverbindung **9** mit 980 mg (2.9 mmol) Octacarbonyldicobalt versetzt. Nach der Reaktion wird überschüssiges Octacarbonyldicobalt durch Sublimation im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert und in Pentan/Dichlormethan umkristallisiert. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 710 mg (0.6 mmol, 55 %) dunkelbraune Kristalle von **10** erhalten, die bei $166\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Zersetzung schmelzen.

| $\text{C}_{32}\text{Co}_4\text{Cr}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_{22}$ (1180.1) | C | N |
|---|-------|------|
| Ber. | 32.57 | 2.37 |
| Gef. | 24.02 | 0.70 |

MS (EI, 80 eV, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$): $m/z = 960$ ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_6$, 0.1 %), 932 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_7$, 0.5 %), 820 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{11}$, 0.1 %), 792 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{12}$, 0.5 %), 764 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{13}$, 0.4 %), 736 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{14}$, 0.5 %), 708 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{15}$, 0.4 %), 680 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{16}$, 0.2 %), 652 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{17}$, 0.4 %), 624 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_{18}$, 0.4 %), 572 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, 53 %), 544 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_{11}$, 55 %), 516 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$, 9 %), 488 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_9$, 8 %), 460 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_8$, 45 %), 432 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_7$, 89 %), 404 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_6$, 31 %), 376 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_5$, 18 %), 348 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_4$, 22 %), 320 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_3$, 38 %), 292 (${}^{59}\text{Co}_4(\text{CO})_2$, 28 %), 264 (${}^{59}\text{Co}_4\text{CO}$, 25 %), 236 (${}^{59}\text{Co}_4$, 33 %), 220 (${}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_6$, 69 %), 192 (${}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 11 %), 177 (20 %), 164 (${}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_4$, 6%), 136 (${}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_3$, 7 %), 118

(12 %), 115 ($^{59}\text{Co}(\text{CO})_2$, 3 %), 108 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_2$, 97 %), 87 ($^{59}\text{CoCO}$, 6 %), 81 ($^{53}\text{CrCO}$, 19 %), 80 ($^{52}\text{CrCO}$, 100 %), 59 (^{59}Co , 11 %), 53 (^{53}Cr , 7 %), 52 (^{52}Cr , 78 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: $\delta = -101.8$ (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -120.9 (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

(*EZ*)-Isomer: $\delta = -102.1$ (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -120.9 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$),

-123.8 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -126.2 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

(*EE*)-Isomer: $\delta = -124.0$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 125$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -126.4 (d, $^3J_{\text{FF}} = 125$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

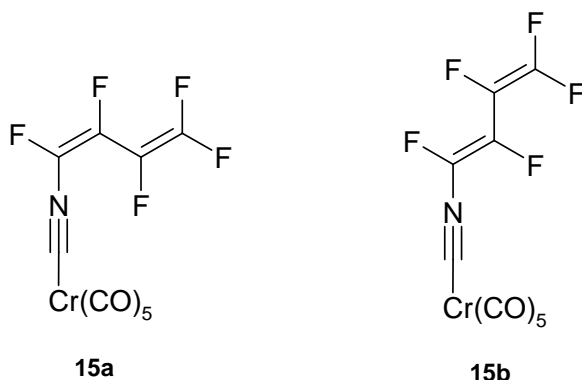
(*ZZ*)-Isomer: $\delta = 212.8$ (CO_{trans}), 212.5 (CO_{cis}), 200.4 (CN), 196.9 ($\text{Co}(\text{CO})_3$), 142.7 , 129.8 (CF), 93.6 , 73.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$);

(*EZ*)-Isomer: $\delta = 214.2$ (CO_{trans}), 213.7 (CO_{cis}), 203.0 (CN), 196.9 ($\text{Co}(\text{CO})_3$), 147.2 , 129.5 (CF), 91.1 , 72.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3424 m, 2960 w, 2923 w, 2853 w, 2112 w, 2096 m, 2069 s, 2054 s, 1960 vs, 1854 m, 1653 w, 1384 w, 1262 w, 1189 vw, 1088 w, 1065 w, 1027 w, 804 w, 658 m, 543 w, 510 w, 423 w.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2093 w, 2074 m, 2064 s, 2054 s, 1971 m, 1858 m.

Die Aufnahme eines Raman-Spektrums war aufgrund starker Fluoreszenz nicht möglich.

7.2.2 Butadienderivate7.2.2.1 Pentacarbonyl(1,2,3,4,4-pentafluorbutadienylisocyanid)chrom **15**

1. Vorschrift:

In einem 100 ml Kolben werden 20 ml abs. Diethylether vorgelegt und sorgfältig entgast. 40 ml (175 mg, 1.5 mmol) Chlortrifluorethen werden einkondensiert. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneis-Bads auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Anschließend werden 1.1 ml *sec*-Butyllithium (1.3 M in Hexan/Cyclohexan) über ein Septum hinzugegeben. Nach einer halben Stunde Rühren ist die Lösung gelb gefärbt. 300 mg (1.0 mmol) des Komplexes **2** werden bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Lösung in wenig abs. Diethylether über ein Septum langsam hinzugegeben. Die nun dunkler gefärbte Reaktionslösung wird noch eine Stunde ohne Kühlbad gerührt. Die auf Raumtemperatur erwärmte Lösung wird zur Aufarbeitung über Kieselgel filtriert und anschließend bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel/Petrolether gereinigt. Es werden 227 mg (63 %) eines intensiv gelbgefärbten Öls mit einem Isomerenverhältnis von **15a** (*Z*) : **15b** (*E*) = 10 : 1 erhalten.

2. Vorschrift:

In einem 250 ml Zweihalskolben mit Hahn werden 10 ml abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und durch wiederholtes Einfrieren und Abpumpen im Vakuum sorgfältig entgast. 60 ml (200 mg, 2 mmol) 1,1,1,2-Tetrafluorethan werden in der Kälte einkondensiert. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Trockeneis-Ethanol-Bad) gebracht und langsam mit 2.5 ml (4 mmol) *n*-Butyllithium versetzt. Die Lösung wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden in der Kälte 90 ml Pentan einkondensiert.

Nach kurzem Rühren werden 600 mg (2 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)-chrom **2** als Lösung in wenig Diethylether dazugegeben. Die Lösung wird noch eine halbe Stunde gerührt und auf Raumtemperatur gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt durch Filtration über Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel. Das Filtrat wird eingengt und bei Raumtemperatur im Vakuum (10^{-3} mbar) an einen -20 °C kalten Kühlfinger mit Auffangschirm sublimiert. Neben dem erwarteten Reaktionsprodukt **15**, das auf diese Weise nur zu 30 % (217 mg, 0.6 mmol) erhalten wurde, wurden 370 mg (1.2 mmol) des Butylsubstitutionsproduktes **16** isoliert, das durch Reaktion von nicht umgesetzten *n*-Butyllithium mit dem Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** entsteht.

| | | |
|--|-------|------|
| $\text{C}_{10}\text{CrF}_5\text{NO}_5$ (361.1) | C | N |
| Ber. | 33.26 | 3.88 |
| Gef. | 33.47 | 5.50 |

MS (EI, 80 eV, 30 °C): $m/z = 361$ (M^+ , 3 %), 345 (14 %), 311 (7 %), 305 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO}$, 1.4 %), 283 (30 %), 277 ($\text{M}^+ - 3\text{ CO}$, 1.2 %), 255 (7 %), 249 ($\text{M}^+ - 4\text{ CO}$, 3 %), 236 (6 %), 221 ($\text{M}^+ - 5\text{ CO}$, 8 %), 205 (5 %), 193 ($^{53}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 12 %), 186 (14 %), 179 (5 %), 162 (4 %), 155 (6 %), 148 (5 %), 136 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_3$, 4 %), 124 (21 %), 117 (16 %), 108 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_2$, 5 %), 100 (6 %), 94 (13 %), 80 ($^{52}\text{CrCO}$, 19 %), 71 (22 %), 69 (14 %), 57 (6 %), 53 (^{53}Cr , 12 %), 52 (^{52}Cr , 100 %), 43 (6 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -90.81$ (dddd, $^2J_{\text{FF}} = 42\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 31\text{ Hz}$, $^5J_{\text{FF}} = 10\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 2\text{ Hz}$, 1 F, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}_2$), -104.48 (dddd, $^3J_{\text{FF}} = 116\text{ Hz}$, $^2J_{\text{FF}} = 42\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 17\text{ Hz}$, $^5J_{\text{FF}} = 6\text{ Hz}$, 1 F, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}_2$), -108.93 (dd, $^5J_{\text{FF}} = 10\text{ Hz}$, $^5J_{\text{FF}} = 6\text{ Hz}$, 1 F, $-\underline{\text{CF}}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$), -148.65 (ddd, $^3J_{\text{FF}} = 36\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 17\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 2\text{ Hz}$, 1 F, $-\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{CF}=\text{CF}_2$), -183.08 (ddd, $^3J_{\text{FF}} = 116\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 36\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 31\text{ Hz}$, 1 F, $\underline{\text{CF}}=\text{CF}_2$);

(*E*)-Isomer: $\delta = -89.95$ (ddd, $^2J_{\text{FF}} = 40\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 29\text{ Hz}$, $^5J_{\text{FF}} = 10\text{ Hz}$, 1 F, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}_2$), -103.63 (dddd, $^3J_{\text{FF}} = 116\text{ Hz}$, $^2J_{\text{FF}} = 40\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 20\text{ Hz}$, $^5J_{\text{FF}} = 16\text{ Hz}$, 1 F, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}_2$), -106.71 (dd, $^5J_{\text{FF}} = 10\text{ Hz}$, $^5J_{\text{FF}} = 2\text{ Hz}$, 1 F, $-\underline{\text{CF}}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$), -152.01 (dd, $^3J_{\text{FF}} = 35\text{ Hz}$, $^4J_{\text{FF}} = 20\text{ Hz}$, 1 F, $-\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{CF}=\text{CF}_2$), -185.95 (ddd, $^3J_{\text{FF}} = 116\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 35\text{ Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 29\text{ Hz}$, 1 F, $\underline{\text{CF}}=\text{CF}_2$).

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = 213.33$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.60 (s, 4 C, CO_{cis}), 200.08 (s, 1 C, CN), 139.61 (s, 1 C, $\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\underline{\text{C}}\text{F}_2$), 134.67 (s, 1 C, $\text{CF}=\underline{\text{C}}\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$), 133.26 (s, 1 C, $\text{CF}=\text{CF}-\underline{\text{C}}\text{F}=\text{CF}_2$), 129.95 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{F}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$);

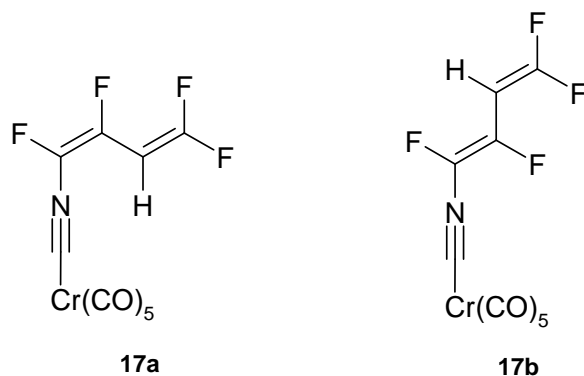
(*E*)-Isomer: $\delta = 213.30$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.56 (s, 4 C, CO_{cis}), 199.93 (s, 1 C, CN), 140.36 (s, 1 C, $\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\underline{\text{C}}\text{F}_2$), 134.24 (s, 1 C, $\text{CF}=\underline{\text{C}}\text{F}-\text{CF}=\text{CF}_2$), 133.41 (s, 1 C, $\text{CF}=\text{CF}-\underline{\text{C}}\text{F}=\text{CF}_2$), 129.95 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}\text{F}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3444 vw, 3295 vw, 3066 vw, 2931 vw, 2779 vw, 2664 vw, 2545 w, 2453 w, 2364 w, 2290 vw, 2229 w, 2117 m, 2019 s, 1953 vs, 1771 m, 1752 m, 1695 m, 1653 w, 1399 w, 1369 m, 1326 s, 1276 s, 1192 m, 1184 s, 1150 m, 1115 s, 1109 s, 1018 w, 1001 w, 958 s, 936 m, 867 w, 831 m, 809 w, 763 w, 705 s, 691 m, 650 vs, 620 m, 568 w, 553 w, 532 w, 497 w, 439 s.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2115 w, 2017 w, 1974 s, 1327 m, 1149 w, 1114 w, 958 w, 936 w, 656 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 200 w, 267 w, 383 vs, 429 m, 498 vw, 531 w, 551 w, 620 w, 641 w, 655 w, 703 w, 763 vw, 1181 w, 1272 s, 1322 vw, 1368 w, 1396 w, 1677 m, 1694 m, 1750 w, 1770 w, 1956 w, 2010 s, 2115 m.

7.2.2.2 Pentacarbonyl(1,2,4,4-tetrafluorbutadienylisocyanid)chrom 17



Ein 250 ml Kolben wird mit jeweils 10 ml abs. Diethylether und abs. Tetrahydrofuran befüllt. Das Lösungsmittel wird durch wiederholtes Einfrieren und Auftauen im Vakuum sorgfältig entgast. Anschließend werden 30 ml (76 mg, 1.2 mmol) 1,1-Difluorethen in der Kälte aufkondensiert. Die Lösung wird in einem Kältebad (Petrolether/Stickstoff) auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht und mit 1.0 ml *tert*-Butyllithium (1.5 M in Hexan) versetzt. Die zuvor farblose Lösung färbt sich intensiv gelb. Nach einer halben Stunde werden 300 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** als Lösung in wenig abs. Diethylether über ein Septum langsam hinzugegeben. Die gelbe Lösung färbt sich augenblicklich dunkel. Die Reaktionslösung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird zur weiteren Reinigung einer präparativen Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel unterzogen. Die erste gelbgefärbte Fraktion ist Pentacarbonyl(1,2,4,4-tetrafluorbutadienylisocyanid)chrom **17**. Es wurden 200 mg (58 %) des dünnflüssigen orangefarbenen Öls mit einem Isomerenverhältnis von **17a** (*Z*) : **17b** (*E*) = 20 : 1 isoliert. Für analytische Zwecke lässt sich das Produkt **17** bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10^{-2} mbar) an einen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Kühlfinger mit Auffangschirm sublimieren.

| $\text{C}_{10}\text{HCrF}_4\text{NO}_5$ (342.9) | C | H | N |
|---|-------|-------|------|
| Ber. | 35.01 | 0.29 | 4.08 |
| Gef. | 34.72 | 0.00* | 5.07 |

* Gehalt unter Nachweisgrenze

MS (EI, 80 eV, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$): $m/z = 343$ (M^+ , 12 %), 315 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 1.3 %), 287 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$, 4 %), 259 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$, 2 %), 247 (4 %), 231 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$, 12 %), 203 ($\text{M}^+ - 5 \text{CO}$, 58 %), 106 (10 %), 90 (4 %), 81 (15 %), 79 (15 %), 75 (10 %), 71 (26 %), 63 (11 %), 53 (^{53}Cr , 11 %), 52 (^{52}Cr , 100 %), 50 (6 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -72.35$ (dddd, $^2J_{\text{FF}} = 30.6$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 22.1$ Hz, $^5J_{\text{FF}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{FF}} = 2.0$ Hz, 1 F, $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CF}_2$), -73.70 (d, $^2J_{\text{FF}} = 29.6$ Hz, 1 F, $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CF}_2$), -120.31

(dd, $^3J_{FF} = 29.5$ Hz, $^5J_{FF} = 8.8$ Hz, 1 F, $\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), - 143.95 (ddd, $^3J_{FF} = 29.5$ Hz, $^3J_{HF} = 19.5$ Hz, $^4J_{FF} = 2.0$ Hz, 1 F, $\underline{CF=CF-CH=CF_2}$);

(*E*)-Isomer: $\delta = -73.01$ (dddd, $^2J_{FF} = 32.9$ Hz, $^3J_{HF} = 22.3$ Hz, $^5J_{FF} = 11.5$ Hz, $^4J_{FF} = 1.8$ Hz, 1 F, $\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), - 74.72 (d, $^2J_{FF} = 32.9$ Hz, 1 F, $\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), - 137.45 (dddd, $^3J_{FF} = 122.0$ Hz, $J_{FF} = 22.4$ Hz, $^5J_{FF} = 11.6$ Hz, $^4J_{HF} = 2.3$ Hz, 1 F, $\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), - 153.54 (dddd, $^3J_{FF} = 122.0$ Hz, $J_{FF} = 31.4$ Hz, $^3J_{HF} = 23.7$ Hz, $^4J_{FF} = 1.8$ Hz, 1 F, $\underline{CF=CF-CH=CF_2}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

(*Z*)-Isomer: $\delta = 5.04$ (m, $J_{HF} = 20.8$ Hz, $J_{HF} = 1.2$ Hz, 1 H);

(*E*)-Isomer: $\delta = 5.20$ (m, $J_{HF} = 21.3$ Hz, 1 H).

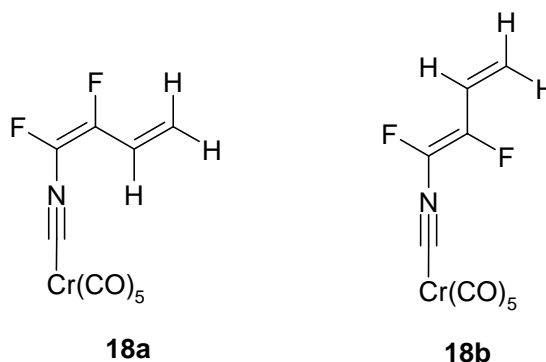
$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = 214.0$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.9 (s, 4 C, CO_{cis}), 197.0 (s, 1 C, CN), 138.5 ($\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), 128.1 ($\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), 72.6 ($\underline{CF=CF-CH=CF_2}$), 70.90 ($\underline{CF=CF-CH=CF_2}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3943 w, 3132 w, 3089 w, 3058 vw, 2929 w, 2661 w, 2547 w, 2117 s, 2023 vs, 1947 vs, 1781 s, 1734 s, 1673 m, 1617 w, 1597 w, 1392 s, 1374 m, 1350 m, 1312 m, 1279 m, 1263 s, 1235 s, 1179 m, 1150 s, 1119 w, 1065 m, 1019 w, 972 w, 943 m, 931 s, 889 w, 842 m, 799 w, 781 w, 763 m, 740 w, 651 vs, 582 m, 567 w, 557 w, 535 w, 495 w, 441s.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2115 w, 2023 m, 1970 vs, 1781 w, 1733 m, 1390 w, 1149 w, 841 w, 657 s.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 198 w, 260 w, 385 vs, 433 m, 550 w, 580 w, 614 w, 666 w, 762 w, 841 w, 930 w, 1062 w, 1149 w, 1236 w, 1261 m, 1311 w, 1374 w, 1621 w, 1672 m, 1733 m, 2008 s, 2114 m.

7.2.2.3 Pentacarbonyl(1,2-difluorbutadienylisocyanid)chrom **18**

In 30 ml absolutem Tetrahydrofuran werden 2.0 ml (2.0 mmol) Vinylmagnesiumbromid (1.0 M in THF) vorgelegt. Die Lösung wird auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und im Argongegenstrom mit 600 mg (2 mmol) Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach einer halben Stunde ist das Edukt **2** vollständig umgesetzt. Die braune klare Lösung wird mit 50 ml Pentan versetzt und über Kieselgel filtriert. Ein ^{19}F -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt eine quantitative Umsetzung zum gewünschten Produkt **18**. Das Isomerenverhältnis beträgt **18a** (*Z*) : **18b** (*E*) = 1 : 2. Die Lösung wird im Vakuum auf etwa 10 ml eingeeengt. Der Rückstand wird in eine Sublime überführt und dort in der Kälte vorsichtig vom restlichen Lösungsmittel befreit. Das Produkt **18** wird im Hochvakuum bei Raumtemperatur an einen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Kühlfinger sublimiert. Das Reaktionsprodukt **18** ist in der Kälte ein hellgelber feinkristalliner Feststoff, der oberhalb von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in ein gelbes Öl übergeht und sofort polymerisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 75 – 80 %.

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376 MHz):

(*E*)-Isomer: $\delta = -138.1$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 117$ Hz, 1F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$), -156.1 (dd, $^3J_{\text{HF}} = 25$ Hz, $^3J_{\text{FF}} = 117$ Hz, 1F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$);

(*Z*)-Isomer: $\delta = -121.2$ (s, 1F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$), -148.2 (d, $^3J_{\text{HF}} = 25$ Hz, 1F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

(*E*)-Isomer: $\delta = 6.53 - 6.38$ (dddd, $^4J_{\text{HF}} = 3.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 26.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 5.73 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 5.47 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^4J_{\text{HF}} = 3.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$);

(*Z*)-Isomer: $\delta = 6.36 - 6.22$ (dddd, $^4J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{HF}} = 24.6$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 5.83 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 5.58 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.4$ Hz, 1 H, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$).

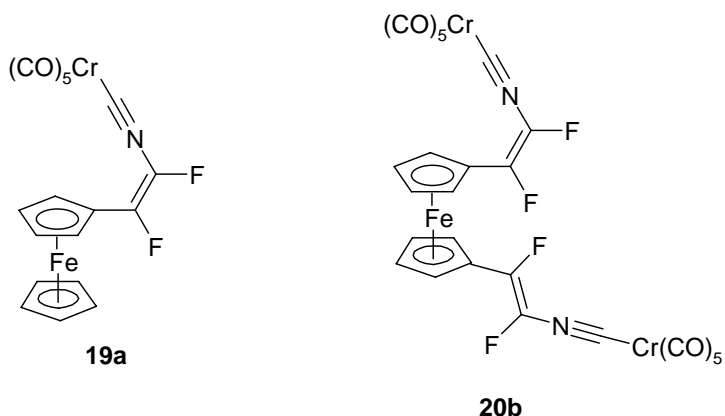
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

(*E*)-Isomer: $\delta = 214.6$ (s, 1 C, CO_{trans}), 213.1 (s, 4 C, CO_{cis}), 197.3 (s, 1 C, CN), 146.6 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 51$ Hz; 1 C, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.7 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 43$ Hz, 1 C, $\underline{\text{CF}}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.1 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 5.4$ Hz, 1 C, $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$), 118.6 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 5.3$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, 1 C, $\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$).

(*Z*)-Isomer: $\delta = 214.3$ (s, 1 C, CO_{trans}), 213.0 (s, 4 C, CO_{cis}), 195.9 (s, 1 C, CN), 144.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 25$ Hz; 1 C, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.2 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 254$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 43$ Hz, 1 C, $\underline{\text{CF}}=\text{CF}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 121.3 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 19.2$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 2.7$ Hz, 1 C, $\text{CF}=\text{CF}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$), 120.4 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 12.8$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, 1 C, $\text{CF}=\text{CF}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$).

IR (Pentan): ν (cm^{-1}) = 657 m, 1379 m, 1946 w, 1977 vs, 2019 m.

7.2.3 Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe

7.2.3.1 Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid)eisen(II)]chrom(0) **19** und Decacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,1',2,2'-tetrafluorethenylisocyanid)eisen(II)]-dichrom(0) **20**

1. Vorschrift:

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn werden zu einer Lösung von 370 mg (2.0 mmol) Ferrocen in 3 ml abs. THF langsam bei 0 °C 1.2 ml (2.0 mmol) *tert*-Butyllithium gegeben. Anschließend werden 10 ml abs. Pentan zugegeben, um im weiteren Reaktionsverlauf die Konzentration an gelöstem Fluorid in der Lösung gering zu halten. Die Reaktionslösung wird auf –78 °C gekühlt. Dabei fallen noch vorhandenes Edukt und Lithierungsprodukte aus der Lösung aus. 600 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** werden als Lösung in 20 ml abs. Diethylether in der Kälte langsam dazugegeben. Der Reaktionsansatz wird auf Raumtemperatur gebracht. Dabei ist eine rötliche Verfärbung in Begleitung eines bräunlichen Niederschlags zu beobachten. Zur Aufarbeitung wird die Lösung über Kieselgel filtriert. Das eingeeengte Filtrat wird anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel getrennt. Man erhält vier Fraktionen. Die erste Fraktion enthält nicht umgesetzten Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gefolgt von überschüssigem Ferrocen. Im Anschluss daran folgen die Produktfraktionen, zuerst das monosubstituierte Ferrocen **19**, das überwiegend aus dem (*Z*)-Isomer **19a** besteht, und zuletzt das disubstituierte Produkt **20** (überwiegend (*ZZ*)- und (*EZ*)-Isomer **20a** und **20b**). Die beiden Produktfraktionen werden im Vakuum eingeeengt und bei –30°C auskristallisiert. Es wurden rote Nadeln des (*Z*)-Isomers

19a erhalten. Noch enthaltenes Ferrocen kann durch Heraussublimieren und erneute Kristallisation entfernt werden. Die Ausbeute an Monosubstitutionsprodukt **19a** beträgt nach Sublimation 175 mg (0.4 mmol), dies entspricht bezogen auf die Menge an eingesetztem Ferrocen einer Ausbeute von 19 % mit einem Schmelzpunkt von 88 – 89 °C.

Das Disubstitutionsprodukt **20** fällt als Isomerengemisch in mikrokristalliner Form aus, lediglich wenige rote Nadeln des (*EZ*)-Isomers **20b** konnten erhalten werden. Der Schmelzpunkt beträgt 123 °C.

2. Vorschrift:

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn werden 190 mg (1.0 mmol) Ferrocen in 10 ml abs. Hexan vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 1.3 ml (2.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Anschließend werden 120 mg (1.0 mmol) TMEDA zugegeben. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lithiierungsprodukte des Ferrocens scheiden sich als orangefarbener Niederschlag ab. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und langsam mit einer Lösung aus 600 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** in 10 ml abs. Diethylether versetzt. Der Niederschlag verschwindet, und es bildet sich eine intensiv orange-rotgefärbte Lösung. Nachdem noch eine halbe Stunde gerührt wurde, wird der Reaktionsansatz analog der oberen Vorschrift aufgearbeitet. Man erhält 387 mg des gewünschten Disubstitutionsprodukts **20**, was einer Ausbeute von 52 % entspricht.

Monosubstitutionsprodukt **19**:

MS (EI, 80 eV, 80 °C): $m/z = 465$ (M^+ , 33 %), 437 ($M^+ - CO$, 6 %), 409 ($M^+ - 2 CO$, 2 %), 381 ($M^+ - 3 CO$, 10 %), 353 ($M^+ - 4 CO$, 16 %), 325 ($M^+ - 5 CO$, 100 %), 305 (3 %), 269 (5 %), 235 ($M^+ - CCN-Cr(CO)_5$, 14 %), 231 (12 %), 204 (10 %), 136 ($^{52}Cr(CO)_3$, 6 %), 121 (FeCp, 4 %), 52 (^{52}Cr , 3 %), 28 (CO, 3 %).

Hochauflösung MS : (M^+) ber. : 464.92032, gef. : 464.92155.

^{19}F -NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -123.7$ (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C), -130.9 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C).

(*E*)-Isomer: $\delta = -141.9$ (d, $^3J_{FF} = 122.5$ Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C), -144.3 (d, $^3J_{FF} = 122.5$ Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 399.65 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = 4.27$ (s, 5H, Cp), 4.46 (s, 2H, Cp), 4.58 (s, 2H, Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = 214.9$ (s, 1 C, CO_{trans}), 213.3 (s, 4 C, CO_{cis}), 191.7 (s, 1 C, CN), 147.4 (dd, $^1J_{CF} = 250$ Hz, $^2J_{CF} = 24$ Hz; 1 C, Ar-CF), 125.5 (dd, $^1J_{CF} = 254$ Hz, $^2J_{CF} = 43$ Hz, 1 C, CF-NC), 70.8 (s, 2 C, $o\text{-C}_{Ar}\text{H}$), 70.3 (s, 1 C, $i\text{-C}_{Ar}$), 70.0 (s, 5 C, C_5H_5), 67.1 (s, 2 C, $m\text{-C}_{Ar}\text{H}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2126 m, 2034 s, 2009 m, 1938 vs, 1691 m, 1470 w, 1412 w, 1387 w, 1303 w, 1248 s, 1144 m, 1108 w, 1055 m, 1032 w, 1003 w, 976 w, 870 w, 829 w, 674 s, 659 s, 647 s, 500 m, 484 w, 434 m.

IR (Hexan) : ν (cm^{-1}) = 2029 m, 2007 w, 1973 s, 1945 w.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 3120 w, 2112 m, 2026 vs, 1996 s, 1971 m, 1946 w, 1691 s, 1470 m, 1412 w, 1387 w, 1304 w, 1243 s, 1215 w, 1142 w, 1108 m, 1060 w, 1034 w, 892 w, 858 w, 826 w, 675 w, 664 m, 638 w, 441 w, 419 w, 406 w, 387 s, 314 s, 212 w, 171 w, 118 s.

Disubstitutionsprodukt **20**:

MS (EI, 80eV, 130 °C): $m/z = 744$ (M^+ , 77 %), 604 ($\text{M}^+ - 5 \text{CO}$, 52 %), 548 ($\text{M}^+ - 7 \text{CO}$, 54 %), 520 ($\text{M}^+ - 8 \text{CO}$, 20 %), 492 ($\text{M}^+ - 9 \text{CO}$, 100 %), 464 ($\text{M}^+ - \text{CFCFNCCr}(\text{CO})_5$, 79 %), 440 (17 %), 412 (10 %), 331 (14 %), 273 (18 %), 232 (33 %), 52 (^{52}Cr , 8 %), 28 (CO, 7 %).

Hochauflösung MS : (M^+) ber. : 743.82745, gef. : 743.82644.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: $\delta = -120.2$ (s, 2 F, (*Z*)-CF=CF-C), -135.3 (s, 2 F, (*Z*)-CF=CF-C),

(*EZ*)-Isomer: $\delta = -121.1$ (s, 1 F, (*Z*)-CF=CF-C), -136.2 (s, 1 F, (*Z*)-CF=CF-C), -137.4 (d, $^3J_{FF} = 122.5$ Hz, 1 F, (*E*)-CF=CF-C), -146.8 (d, $^3J_{FF} = 122.5$ Hz, 1 F, (*E*)-CF=CF-C);

(*EE*)-Isomer: $\delta = -139.0$ (d, $^3J_{FF} = 122.5$ Hz, 2 F, (*E*)-CF=CF-C), -146.0 (d, $^3J_{FF} = 122.5$ Hz, 1 F, (*E*)-CF=CF-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 399.65 MHz):

(*EZ*)-Isomer: $\delta = 4.68$ (s, 4 H, Cp), 4.56 (s, 4 H, Cp).

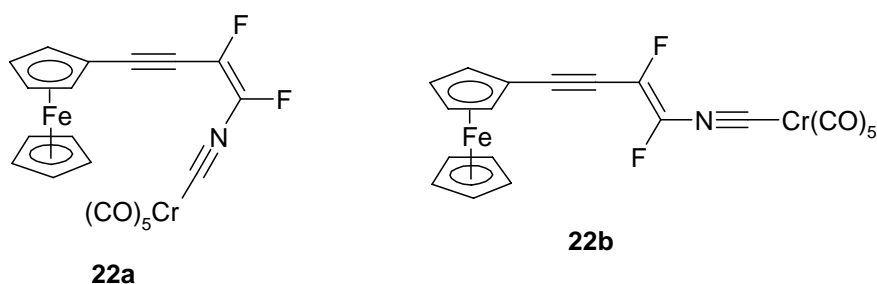
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz): $\delta = 214.89$, 214.40 (CO_{trans}), 213.12, 213.07 (CO_{cis}), 195.99, 194.14 (CN), 147.21, 145.02 (Ar-CF), 127.30, 114.85 (CF-NC), 72.71, 72.32, 72.19, 72.0, 68.46, 68.00 (C_{Ar}).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3432 w, 2963 w, 2124 w, 2018 w, 2006 w, 1944 s, 1684 w, 1384 w, 1262 m, 1096 m, 1022 m, 868 w, 802 m, 671 w, 646 m, 440 w.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 3056 w, 2027 m, 1968 s, 1269 vs, 1260 vs, 1096 m, 1060 w, 1012 m, 809 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2964 w, 2904 w, 2109 m, 2028 s, 2000 s, 1963 w, 1683 vs, 1471 m, 1383 w, 1345 w, 1308 w, 1242 s, 1218 w, 1059 w, 707 w, 661 m, 639 w, 568 w, 468 w, 440 m, 387 vs, 318 s, 227 w, 197 w, 165 w, 108 vs.

7.2.3.2 Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-3,4-difluorbuta-1-in-3-enylisocyanid]eisen(II)]chrom(0) **22**



In einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn werden 210 mg (1.0 mmol) Ethynylferrocen **21** in 10 ml abs. Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und anschließend mit 0.4 ml (1.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde in der Kälte gerührt. Danach lässt man die Lösung langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmen. Zu der Reaktionslösung werden 300 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gelöst in wenig abs. Diethylether gegeben, woraufhin die Farbe der Lösung sofort von orange nach rotbraun umschlägt. Nach einer halben Stunde wird die Mischung über Kieselgel filtriert, als Eluat wird Pentan verwendet. Die nun klare rot-orange Lösung wird im Vakuum eingeeengt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltgestellt. Es entsteht ein roter, mikrokristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $104 - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, der sich aus dem (*Z*)- und (*E*)-Isomer **22a** und **22b** im Verhältnis 3 : 1 zusammensetzt. Eine Trennung der Isomere **22** ist nicht gelungen. Bezogen auf die Menge an eingesetztem Ethynylferrocen **21** erhält man eine Ausbeute von 57 % (280 mg, 0.6 mmol).

MS (EI, 80 eV, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$): $m/z = 489$ (M^+ , 47 %), 433 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO}$, 17 %), 405 ($\text{M}^+ - 3\text{ CO}$, 9 %), 377 ($\text{M}^+ - 4\text{ CO}$, 17 %), 349 ($\text{M}^+ - 5\text{ CO}$, 100 %), 293 ($\text{M}^+ - 4\text{ CO}, -\text{F}, -\text{Cp}$, 30 %), 259 (20 %), 255 (20 %), 252 (36 %), 248 (20 %), 176 (7 %), 138 (6 %), 121 (6 %), 52 (^{52}Cr , 4 %), 28 (CO, 8 %).

Hochauflösung MS : (M^+) ber. : 488.92033, gef. : 488.92012.

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer : $\delta = -113.0$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 4.8\text{ Hz}$, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -131.7 (d, $^3J_{\text{FF}} = 4.8\text{ Hz}$, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$),

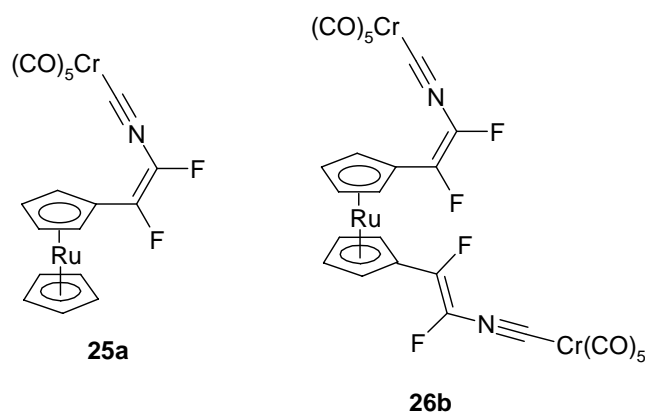
(*E*)-Isomer: $\delta = -130.5$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 127.8\text{ Hz}$, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -141.1 (d, $^3J_{\text{FF}} = 127.8\text{ Hz}$, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3420 w, 2960 w, 2924 w, 2854 w, 2225 w, 2198 m, 2115 m, 2024 s, 2000 vs 1944 vs, 1673 w, 1464 w, 1384 w, 1279 w, 1263 w, 1196 m, 1107 w, 1087 w, 1029 w, 823 w, 757 w, 669 m, 647 s, 606 w, 487 w, 445 w.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2197 m, 2114 w, 2017 m, 1969 vs, 1274 w, 1192 w, 1106 w, 1085 w, 1029 w, 820 w, 657 s.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 3123 w, 2963 w, 2906 w, 2109 m, 2027 vs, 2000 s, 1964 w, 1683 vs, 1471 m, 1384 w, 1343 w, 1308 w, 1242 s, 1218 w, 1059 w, 661 m, 575 w, 481 w, 442 w, 387 vs, 351 w, 318 m, 227 w, 165 w.

7.2.3.3 Pentacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluorethenylisocyanid]ruthenium(II)]chrom(0) **25** und Decacarbonyl[(η^5 -cyclopentadienyl) μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,1',2,2'-tetrafluorethenylisocyanid]ruthenium(II)]dichrom(0) **26**



230 mg (1.0 mmol) Ruthenocen werden in 10 ml abs. Hexan analog zum Ferrocen bei Raumtemperatur mit 1.3 ml (2.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) und 120 mg (1.0 mmol) TMEDA versetzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Stunden hat sich neben dilithiierten auch monolithiiertes Ruthenocen als hellgelber Feststoff an der Kolbenwand niedergeschlagen. Unter Eiskühlung wird eine Lösung aus 600 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** in 10 ml abs. Diethylether dazugegeben und noch eine weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird über Kieselgel filtriert und anschließend unter vermindertem Druck eingengt. Präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Lösungsmittel ermöglicht die Abtrennung noch vorhandener Eduktreste. Neben dem gewünschten Disubstitutionsprodukt **26** wird auch in geringer Menge monosubstituiertes Ruthenocen **25** erhalten. Die Reaktionsprodukte sind im Vergleich zu den entsprechenden Ferrocenverbindungen deutlich anfälliger gegenüber Sauerstoffoxidation.

Es werden 360 mg des Komplexes **26** als hellgelber mikrokristalliner Feststoff erhalten, was einer Ausbeute von 46 % bezogen auf die Menge an eingesetztem Ruthenocen

nocen entspricht. Das Isomerenverhältnis für das monosubstituierte Ruthenocen **25** entspricht **25a** (*Z*) : **25b** (*E*) = 4 : 1. Das Isomerenverhältnis des Disubstitutionsprodukts **26** wurde zu **26a** (*ZZ*) : **26b** (*EZ*) : **26c** (*EE*) = 2.2 : 3.3 : 1 bestimmt.

Monosubstitutionsprodukt **25**:

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: δ = - 121.4 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C), - 133.7 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C);

(*E*)-Isomer: δ = - 140.6 (d, ³J_{FF} = 117.3 Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C), -143.9 (d, ³J_{FF} = 117.3 Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C).

Disubstitutionsprodukt **26**:

Schmelzpunkt: 106 – 107 °C

MS (EI, 80 eV): *m/z* = 789 (M⁺, 18.8 %), 649 (M⁺ - 5 CO, 12.3 %), 597 (M⁺ - ⁵²Cr(CO)₅, 7.9 %), 593 (M⁺ - 7 CO, 13.9 %), 565 (M⁺ - 8 CO, 11.4 %), 537 (M⁺ - 9 CO, 33.3 %), 509 (M⁺ - 10 CO, 18.4 %), 458 (10.3 %), 330 (20.7 %), 301 (10.5 %), 253 (16.0 %), 220 (38.1 %), 108 (44.7 %), 80 (60.2 %), 52 (100 %).

Hochauflösung MS : (M⁺) ber. : 789.79688, gef. : 789.79744.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: δ = - 121.6 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C), - 133.9 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C),

(*EZ*)-Isomer: δ = - 123.0 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C), - 135.8 (s, 1F, (*Z*)-CF=CF-C), - 137.8 (d, ³J_{FF} = 123.5 Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C), - 147.0 (d, ³J_{FF} = 123.5 Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C);

(*EE*)-Isomer: δ = - 138.9 (d, ³J_{FF} = 123.5 Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C), - 145.2 (d, ³J_{FF} = 123.5 Hz, 1F, (*E*)-CF=CF-C).

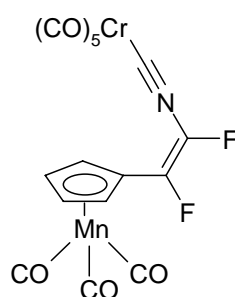
¹H-NMR (CDCl₃, 399.65 MHz): δ = 5.06 (s, 5H, Cp), 4.85 (s, 2H, Cp).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.4 MHz): δ = 214.91, 214.87, 214.46 (CO_{trans}), 213.21, 213.15, 213.11 (CO_{cis}), 190.97 (CN), 146.90, 143.04 (Ar-CF), 123.03, 117.78 (CF-NC), 73.35 (o-C_{Ar}H), 70.39 (s, 1 C, i-C_{Ar}), 70.00 (m-C_{Ar}H).

IR (CH₂Cl₂): ν (cm⁻¹) = 1967 s, 2029 m.

Raman: ν_{shift} (cm⁻¹) = 2111 m, 2004 s, 2000 s, 1964 w, 1948 w, 1689 vs, 1470 m, 1379 w, 1304 m, 1247 m, 1217 w, 1146 w, 1098 w, 1060 w, 667 m, 559 w, 438 m, 386 vs, 331 m, 196 w.

7.2.3.4 Pentacarbonyl(tricarbonyl)(μ_2 - η^5 -(Z)-1-cyclopentadienyl-1,2-difluor-ethenylisocyanid)mangan(I)chrom(0) **27**



27a

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Hahn werden unter Schutzgas 400 mg (2.0 mmol) Cymantren in 3 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und bei -78 °C langsam mit 1.2 ml *sec*-Butyllithium (1.6 M in Cyclohexan) versetzt. Es wird noch 20 Minuten in der Kälte gerührt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei dunkel. Zu der Reaktionslösung werden sofort 10 ml absolutes Pentan gegeben. 600 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** werden in 20 ml abs. Ether gelöst und zu der kalten Reaktionsmischung gegeben. Hierbei färbt sich die Reaktionsmischung rotbraun. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wird mit Pentan über Kieselgel filtriert, die Lösung wird im Vakuum eingeeengt und bei -30 °C kaltgestellt. Aus der Lösung kristallisiert als einziges Produkt das (Z)-Isomer **27a**, das durch Umkristallisation aus Dichlormethan oder Hexan gereinigt werden kann. Auf diese Weise wurden blassgelbe Kristalle des Cymantrenderivats **27a** in einer Ausbeute von 46 % (445 mg) mit einem Schmelzpunkt von 94 - 95 °C erhalten.

MS (EI, 80 eV, 100 °C): m/z = 483 (M⁺, 100 %), 455 (M⁺ - CO, 3 %), 399 (M⁺ - 3 CO, 14 %), 371 (M⁺ - 4 CO, 25 %), 343 (M⁺ - 5 CO, 63 %), 315 (M⁺ - 6 CO, 30 %), 287

(M⁺ - 7 CO, 11 %), 259 (M⁺ - 8 CO, 30 %), 204 (6 %), 114 (4 %), 52 (⁵²Cr, 3 %), 28 (CO, 3 %).

Hochauflösung MS : (M⁺) ber. : 482.86905, gef. : 482.86859.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern, 376.0 MHz): δ = - 116.2 (s, 1F, (Z)-CF=CF-C), - 136.4 (s, 1F, (Z)-CF=CF-C).

¹H-NMR (CDCl₃, 399.65 MHz): δ = 4.82 (s, 2H, Cp), 5.15 (s, 2H, Cp).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.4 MHz): δ = 222.9 (s, 3 C, Mn-CO), 213.8 (s, 1 C, Cr-CO_{trans}), 212.8 (s, 4 C, Cr-CO_{cis}), 197.7 (s, 1 C, CN), 140.6 (dd, ¹J_{CF} = 248 Hz, ²J_{CF} = 24 Hz; 1 C, C_{Ar}-CF), 126.5 (d, ¹J_{CF} = 248 Hz, 1 C, CF=CF-NC), 85.2 (d, ²J_{CF} = 24 Hz, 1 C, C_{Ar}-CF), 82.8 (s, 2 C, o-C_{Ar}H), 82.7 (s, 2 C, m-C_{Ar}H).

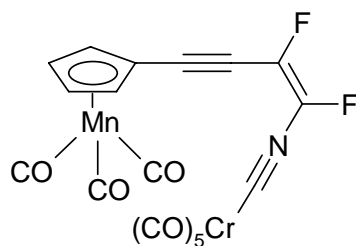
¹³C{¹⁹F}-NMR (CDCl₃, 100.4 MHz): δ = 222.9 (s, 3 C, Mn-CO), 213.8 (s, 1 C, Cr-CO_{trans}), 212.8 (s, 4 C, Cr-CO_{cis}), 197.6 (s, 1 C, CN), 140.6 (s, 1 C, C_{Ar}-CF=CF), 126.5 (s, 1 C, CF=CF-NC), 85.2 (s, 1 C, C_{Ar}-CF=CF), 83.7 (s, 2 C, o-C_{Ar}H), 81.9 (s, 2 C, m-C_{Ar}H).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3424 w, 2118 w, 2022 s, 1993 m, 1958 s, 1937 vs, 1918 s, 1699 w, 1487 w, 1383 w, 1316 vw, 1260 m, 1154 w, 1068 w, 1056 w, 984 w, 915 vw, 867 w, 831 w, 685 m, 669 m, 648 s, 631 m, 538 w, 497 vw, 444 w.

IR (Hexan) : ν (cm⁻¹) = 2038 s, 2017 m, 1980 vs, 1960 s.

Raman: ν_{shift} (cm⁻¹) = 3126 w, 2114 m, 2040 m, 2031 m, 2010 vs, 1999 m, 1986 w, 1956 w, 1939 w, 1925 w, 1696 s, 1487 m, 1382 w, 1316 w, 1248 s, 1226 w, 677w, 651 w, 641 w, 491 m, 437 w, 424 w, 415 w, 389 vs, 368 w, 346 m, 321 w, 189 m.

7.2.3.5 Pentacarbonyl[(tricarbonyl)(μ_2 - η^5 -1-cyclopentadienyl-1,2-difluor-4-but-1-en-3-ynylisocyanid)mangan(I)]chrom(0) **29**



29a

230 mg (1.0 mmol) Ethynylcymantren **28** werden in einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn in 8 ml abs. Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.5 ml (0.8 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Der Reaktionsansatz wird unter Rühren innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht. 190 mg (0.6 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** werden hinzugegeben und weitere 15 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung über Kieselgel mit Pentan als Laufmittel filtriert. Noch vorhandener Chromkomplex **2** kann durch Sublimation im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt werden.

Anschließende dünnschichtchromatographische Trennung an Kieselgel mit Petroläther und Petroläther/Dichlormethan (1 : 1) liefert ein Gemisch der Produktisomere **29a** und **29b** und unumgesetztes Ethynylcymantren **28**. Durch Umkristallisation aus Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde rotbraunes mikrokristallines Produkt **29** isoliert. Die Ausbeute beträgt 48 mg (0.1 mmol, 16 %).

MS (EI, 80 eV, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$): $m/z = 507$ (M^+ , 100 %), 479 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 6 %), 423 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$, 25 %), 395 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$, 46 %), 367 ($\text{M}^+ - 5 \text{CO}$, 94 %), 339 ($\text{M}^+ - 6 \text{CO}$, 25 %), 311 ($\text{M}^+ - 7 \text{CO}$, 55 %), 283 ($\text{M}^+ - 8 \text{CO}$, 75 %), 228 (24 %), 190 (36 %), 183 (17 %), 151 (12 %), 141 (12 %), 139 ($^{55}\text{Mn}(\text{CO})_3$, 13 %), 138 (26 %), 125 (21 %), 123 (16 %), 111 ($^{55}\text{Mn}(\text{CO})_2$, 26 %), 99 (29 %), 97 (63 %), 85 (48 %), 83 ($^{55}\text{MnCO}$, 40 %), 71 (55 %), 69 (58 %), 57 (91 %), 55 (^{55}Mn , 64 %), 52 (^{52}Cr , 28 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -108.1$ (s, 1F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -135.6 (s, 1F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

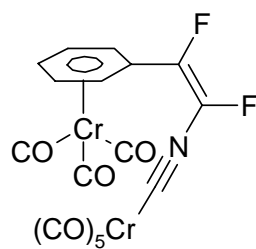
(*E*)-Isomer: $\delta = -127.1$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 128$ Hz, 1F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -145.2 (d, $^3J_{\text{FF}} = 128$ Hz, 1F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

^{19}F -NMR (C_6D_6 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -108.06$ (d, $J_{\text{CF}} = 3$ Hz, 1F), -135.37 (d, $J_{\text{CF}} = 3$ Hz, 1F);

(*E*)-Isomer: $\delta = -127.12$ (d, $J_{\text{CF}} = 126$ Hz, 1F), -145.24 (d, $J_{\text{CF}} = 126$ Hz, 1F).

7.2.3.6 Pentacarbonyl[(tricarbonyl)(μ_2 - η^6 -1-phenyl-1,2-difluorethenyl-isocyanid)chrom(0)]chrom(0) **30**



30a

130 mg (0.6 mmol) Benzoltricarbonylchrom werden in 5 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und mit einem Ethanol/Trockeneis-Bad auf -78 °C gekühlt. Es werden 0.4 ml *tert*-Butyllithium (1.5 M in Pentan) langsam über ein Septum hinzugegeben. Innerhalb von 45 Minuten wird die Lösung auf 0 °C gebracht. Dabei verfärbt sie sich von grün nach bräunlich trüb. Die Reaktionslösung wird vor der Zugabe von 150 mg (0.5 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gelöst in wenig abs. Diethylether nochmals auf -78 °C gekühlt und mit 20 ml abs. Pentan versetzt. Bei der Zugabe von Pentan ist eine Niederschlagsbildung zu beobachten. Die nun rötlich gefärbte Reaktionsmischung wird noch eine halbe Stunde in der Kälte gerührt und anschließend auf Raumtemperatur gebracht.

Zur Aufarbeitung wird die Suspension über Kieselgel filtriert und im Vakuum bei -20 °C vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt **30** fällt feinkristallin mit einem Isomerenverhältnis von **30a** (*Z*) : **30b** (*E*) = 10 : 1 an. Die Ausbeute beträgt 205 mg (83 %) orangefarbene Nadeln, die bei 152 °C unter Zersetzung schmelzen.

| | | | |
|---|-------|------|------|
| $\text{C}_{17}\text{H}_5\text{Cr}_2\text{F}_2\text{NO}_8$ (493.2) | C | H | N |
| Ber. | 41.40 | 1.02 | 2.84 |
| Gef. | 40.95 | 1.50 | 2.83 |

MS (EI, 80 eV): $m/z = 493$ (M^+ , ^{52}Cr , 61 %), 437 ($M^+ - 2 \text{ CO}$, 1.3 %), 409 ($M^+ - 3 \text{ CO}$, 36 %), 353 ($M^+ - 5 \text{ CO}$, 51 %), 325 ($M^+ - 6 \text{ CO}$, 100 %), 297 ($M^+ - 7 \text{ CO}$, 67 %), 269 ($M^+ - 8 \text{ CO}$, 54 %), 217 (9 %), 179 (6 %), 127 (2.5 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -112.1$ (s, 1F, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -137.3 (s, 1F, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$);

(*E*)-Isomer: $\delta = -131.4$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 123$ Hz, 1F, (*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$), -149.3 (d, $^3J_{\text{FF}} = 123$ Hz, 1F, (*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{C}$).

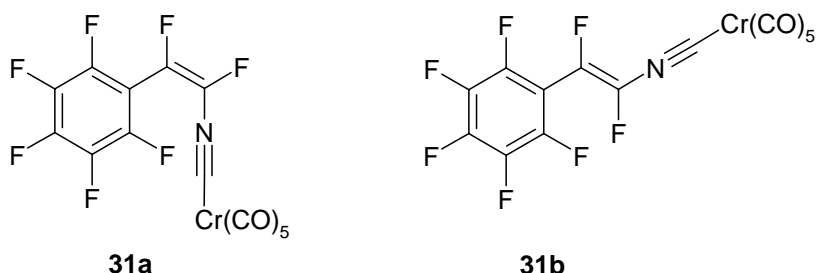
^1H -NMR (CDCl_3 , 399.65 MHz): $\delta = 5.64$ (s, 2 H), 5.46 (s, 1 H), 5.35 (s, 2 H).

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz): $\delta = 232.8$, 230.6 (s, 3 C, $\text{Cr}(\text{CO})_3$), 213.5 (s, 1 C, $\text{Cr}-\underline{\text{CO}}_{\text{trans}}$), 212.7 (s, 4 C, $\text{Cr}-\underline{\text{CO}}_{\text{cis}}$), 198.7 (s, 1 C, CN), 141.9 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{CF}}=\text{CF}$), 127.7 (s, 1 C, $\text{CF}=\underline{\text{CF}}-\text{NC}$), 93.5 (s, 1 C, $\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}-\text{CF}=\text{CF}$), 91.8 (s, 2 C, *o*- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 90.4 (s, 2 C, *m*- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 88.7 (s, 1 C, *p*- $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3430 m, 3099 w, 2363 vw, 2114 m, 2030 s, 2001 s, 1964 vs, 1940 vs, 1907 vs, 1685 m, 1528 w, 1502 w, 1458 w, 1411 w, 1384 w, 1326 w, 1297 w, 1255 s, 1162 w, 1138 m, 1059 w, 999 w, 958 m, 922 vw, 816 w, 719 m, 669 m, 647 s, 631 m, 615 m, 530 m, 475 w, 444 m.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 3060 w, 1970 s, 1910 m, 1269 vs, 1266 vs, 1261 vs.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 3099 w, 2112 m, 2027 s, 2019 vs, 1999 s, 1960 m, 1936 w, 1902 w, 1889 m, 1682 s, 1528 m, 1502 w, 1458 w, 1325 m, 1297 w, 1243 s, 1163 w, 999 w, 681 m, 648 m, 608 m, 532 w, 476 m, 437 w, 427 w, 387 vs, 356 w, 315 w, 301 m, 185 m.

7.2.4 Aromaten7.2.4.1 Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-pentafluorphenyl)ethenylisocyanid)chrom **31**

170 mg (0.7 mmol) Pentafluorbrombenzol werden in 20 ml absolutem Diethylether vorgelegt und im Ethanol-Trockeneis-Bad auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 0.45 ml (0.7 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) werden mit einer Spritze hinzugegeben. Die Lösung wird noch eine Stunde gerührt. Anschließend erfolgt in der Kälte die Zugabe von 200 mg (0.67 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gelöst in wenig Diethylether. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und noch eine Stunde gerührt. Zur Aufarbeitung wird die nun dunkelgefärbte Reaktionslösung über Kieselgel filtriert und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Vakuum eingeeengt. Der gelbe Rückstand wird säulenchromatographisch bzw. durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel gereinigt. Es wurden 230 mg (73 %) des Produktes **31** im Isomerenverhältnis von **31a** (*Z*) : **31b** (*E*) = 13 : 1 erhalten. Das (*Z*)-Isomer **31a** kristallisiert aus Pentan in hellgelben Plättchen mit einem Schmelzpunkt von $48 - 49\text{ }^{\circ}\text{C}$.

| | | |
|--|-------|------|
| $\text{C}_{14}\text{CrF}_7\text{NO}_5$ (447.1) | C | N |
| Ber. | 37.61 | 3.13 |
| Gef. | 36.99 | 5.19 |

MS: (80 eV, EI, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$): $m/z = 447$ (M^+ , ^{52}Cr , 15.5 %), 419 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, ^{52}Cr , 2.0 %), 391 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$, ^{52}Cr , 6.3 %), 363 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$, ^{52}Cr , 9.6 %), 335 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$, ^{52}Cr , 21.1 %), 308 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$, ^{53}Cr , 20.6 %), 307 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$, ^{52}Cr , 100 %), 255 ($\text{M}^+ - ^{52}\text{CrCO}_5$, 7.5 %), 186 ($\text{C}_7\text{F}_4\text{CN}$, 6.4 %), 160 (C_7F_4 , 6.0 %), 148 (C_6F_4 , 9.2 %), 80 ($^{52}\text{CrCO}$, 8.7 %), 78 (7.0 %), 53 (^{53}Cr , 7.9 %), 52 (^{52}Cr , 76.5 %), 32 (7.9 %).

Hochauflösung MS : (M⁺) ber. : 446.90698, gef. : 446.90733.

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern, 376.0 MHz):

(Z)-Isomer: $\delta = -108.5$ (s, 1 F, (Z)-CF=CF-C), -130.4 (dt, 1 F, $^4J_{FF} = 8.5$ Hz, $^6J_{FF} = 2.5$ Hz, (Z)-CF=CF-C), -133.5 (m, 2 F, $^4J_{FF} = 8.5$ Hz, $^4J_{FF} = 3.1$ Hz, Ar-F_{ortho}), -144.7 (dt, 1 F, $^3J_{FF} = 21.0$ Hz, $^6J_{FF} = 2.5$ Hz, Ar-F_{para}), -157.6 (m, 2 F, $^3J_{FF} = 21.0$ Hz, $^3J_{FF} = 8.7$ Hz, Ar-F_{meta});

(E)-Isomer: $\delta = -124.6$ (dt, $^3J_{FF} = 129.7$ Hz, $^5J_{FF} = 14.0$ Hz, 1 F, (E)-CF=CF-C), -133.9 (m, $^5J_{FF} = 14.0$ Hz, $^4J_{FF} = 8.3$ Hz, 2 F, Ar-F_{ortho}), -141.5 (ddt, $^3J_{FF} = 129.7$ Hz, $^4J_{FF} = 8.3$ Hz, $^5J_{FF} = 2.5$ Hz, 1 F, (E)-CF=CF-C), -145.4 (dt, $^3J_{FF} = 20.8$ Hz, 1 F, Ar-F_{para}), -158.2 (m, $^3J_{FF} = 20.8$ Hz, $^3J_{FF} = 9.5$ Hz, $^5J_{FF} = 2.5$ Hz, 2 F, Ar-F_{meta}).

¹³C{¹⁹F}-NMR (CDCl₃, 100.4 MHz):

(Z)-Isomer: $\delta = 212.6$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.5 (s, 4 C, CO_{cis}), 197.4 (s, 1 C, CN), 144.7 (s, 2 C, σ -C_{Ar}F), 143.8 (s, 1 C, p -C_{Ar}F), 138.0 (s, 2 C, m -C_{Ar}F), 133.3 (s, 1 C, Ar-CF=CF), 130.8 (s, 1 C, CF=CF-NC), 102.8 (s, i -C_{Ar});

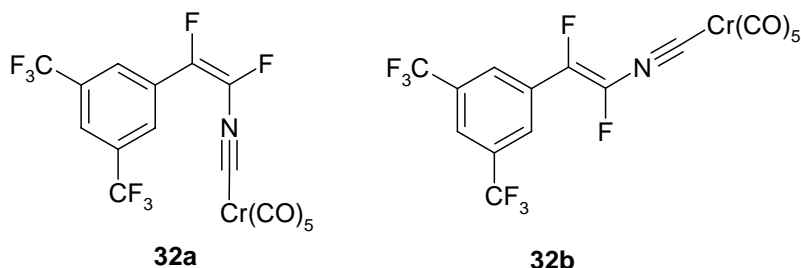
(E)-Isomer: $\delta = 213.6$ (s, 1 C, CO_{trans}), 213.2 (s, 4 C, CO_{cis}), 201.0 (s, 1 C, CN), 144.3 (s, 2 C, σ -C_{Ar}F), 143.6 (s, 1 C, p -C_{Ar}F), 137.9 (s, 2 C, m -C_{Ar}F), 135.3 (s, 1 C, Ar-CF=CF-), 130.9 (s, 1 C, CF=CF-NC), 102.6 (s, i -C_{Ar}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3423 w, 2970 vw, 2930 w, 2120 m, 2041 s, 2007 m, 1997 m, 1931 vs, 1696 m, 1651 w, 1526 m, 1499 m, 1437 w, 1388 vw, 1344 w, 1278 m, 1233 m, 1153 w, 1128 m, 1045 w, 1033 vw, 1021 vw, 990 m, 830 m, 783 w, 737 vw, 683 m, 645 s, 593 w, 581 w, 534 w, 497 w, 444 m, 430 m.

IR (CH₂Cl₂): ν (cm⁻¹) = 2120 w, 2019 m, 1972 vs, 1708 w, 1651 w, 1524 m, 1505 m, 1439 w, 1348 w, 1281 w, 1269 vs, 1260 vs, 1232 m, 1126 m, 995 m, 828 m.

Raman: ν_{shift} (cm⁻¹) = 2118 m, 2051 m, 2016 m, 1997 vs, 1953 m, 1695 m, 1651 w, 1526 vw, 1435 w, 1342 vw, 1275 m, 1231 w, 829 vw, 651 w, 637 w, 592 w, 581 w, 527 w, 497 w, 452 w, 431 w, 388 s, 366 w, 297 w, 228 w, 211 w, 196 w, 171 w, 110 vs.

7.2.4.2 Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-(3,5-bistrifluormethylphenyl)-ethenylisocyanid)chrom **32**



235 mg (0.8 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol werden in 10 ml abs. Diethylether gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach der Zugabe von 0.5 ml *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wird noch eine Stunde gerührt und anschließend in der Kälte 240 mg (0.8 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gelöst in wenig abs. Diethylether hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur gebracht.

Anschließend wird die Lösung über Kieselgel filtriert, um unlösliche Salze abzutrennen. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel getrennt. Es wurden 230 mg Produkt **32** (58 %) in Form eines gelben Öls erhalten. Das Isomerenverhältnis beträgt **32a** (Z) : **32b** (E) = 36 : 1.

MS (EI, 80 eV): m/z = 493 (M^+ , 3.8 %), 437 ($M^+ - 2\text{ CO}$, 5.1 %), 409 ($M^+ - 3\text{ CO}$, 6.2 %), 381 ($M^+ - 4\text{ CO}$, 17.5 %), 353 ($M^+ - 5\text{ CO}$, 60.8 %), 333 (12.3 %), 301 (5.0 %), 282 (3.7 %), 263 (100 %), 244 (10.2 %), 194 (12.3 %), 80 (5.1 %), 52 (^{52}Cr , 24.3 %).

Hochauflösung MS : (M^+) ber. : 492.92886, gef. : 492.92799.

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(Z)-Isomer: δ = - 63.9 (s, $-\text{CF}_3$, 6 F), - 109.6 (s, 1 F, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), - 142.9 (s, 1 F, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$),

(E)-Isomer: δ = - 63.9 (s, $-\text{CF}_3$, 6 F), - 128.5 (d, $^3J_{\text{FF}} = 122.5\text{ Hz}$, 1 F, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), - 151.3 (d, $^3J_{\text{FF}} = 122.5\text{ Hz}$, 1 F, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

^1H -NMR (CDCl_3):

(Z)-Isomer: δ = 8.10 (s, 2 H, *o*-Ar-H), 7.95 (s, 1 H, *p*-Ar-H);

(*E*)-Isomer: $\delta = 8.19$ (s, 2 H, *o*-Ar-H), 8.02 (s, 1 H, *p*-Ar-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

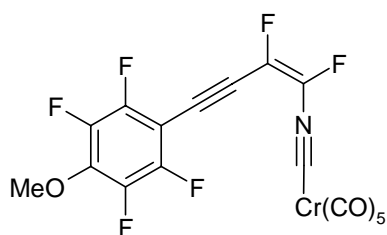
(*Z*)-Isomer: $\delta = 212.8$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.4 (s, 4 C, CO_{cis}), 201.3 (s, 1 C, CN), 141.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 26$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 250$ Hz, 1 C, (*Z*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}\text{-C}$), 133.4 (s, *i*-C), 132.9 (q, $^1J_{\text{CF}} = 34$ Hz, 2 C, CF_3), 129.2 (d, $^1J_{\text{CF}} = 23$ Hz, 1 C, (*Z*)- $\underline{\text{CF}}=\text{CF}\text{-C}$), 123.5 (s, *i*-C), 121.4 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 118.7 (s, 2 C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$);

(*E*)-Isomer: $\delta = 213.8$ (s, 1 C, CO_{trans}), 213.2 (s, 4 C, CO_{cis}), 201.3 (s, 1 C, CN), 144.6 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 50$ Hz, $^1J_{\text{CF}} = 250$ Hz, 1 C, (*E*)- $\text{CF}=\underline{\text{CF}}\text{-C}$), 132.8 (q, $^1J_{\text{CF}} = 34$ Hz, 2 C, CF_3), 129.5 (d, $^1J_{\text{CF}} = 28$ Hz, 1 C, (*E*)- $\underline{\text{CF}}=\text{CF}\text{-C}$), 121.8 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 118.5 (s, 2 C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$).

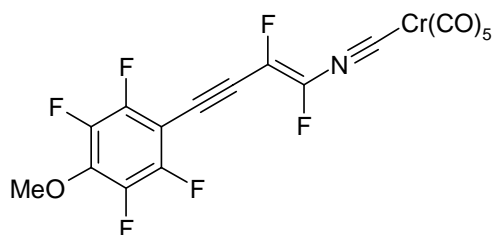
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3965 w, 3441 w, 3102 w, 2964 m, 2928 w, 2857 vw, 2778 vw, 2670 w, 2548 w, 2440 w, 2361 w, 2267 w, 2242 vw, 2117 m, 2026 s, 1981 vs, 1947 vs, 1681 m, 1621 m, 1532 vw, 1514 w, 1470 m, 1452 w, 1434 vw, 1392 s, 1347 w, 1324 w, 1280 vs, 1255 vs, 1187 s, 1141 s, 1110 m, 1018 m, 947 w, 901 s, 848 m, 806 s, 757 vw, 740 w, 719 s, 700 m, 684 s, 653 vs, 622 s, 588 w, 561 vw, 531 w, 517 w, 498 w, 440 s, 420 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2114 w, 2011 m, 1955 w, 1680 m, 1620 w, 1390 m, 1299 w, 1250 m, 1001 w, 718 w, 657 w, 621 w, 433 w, 383 vs, 314 w, 213 w, 154 m.

7.2.4.3 Pentacarbonyl(2,3,5,6-tetrafluor-4-methoxyphenyl)but-1-en-3-ynylisocyanid)chrom 37



37a



37b

204 mg (1.0 mmol) *para*-Methoxytetrafluorphenylacetylen **36** werden in 10 ml abs. Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.4 ml (1.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Diethylether) versetzt. Die Lösung wird in der Kälte etwa eine Stunde gerührt. Anschließend werden 300 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gelöst in wenig Diethylether dazugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 15 Minuten. Zur Aufarbeitung wird die Suspension über Kieselgel filtriert. Man erhält eine intensiv gelbgefärbte Lösung, die im Vakuum eingeeengt wird und dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel gereinigt werden kann. Es werden 220 mg (46 %) des Komplexes **37** als sandfarbener mikrokristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $52 - 53\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Isomerenverhältnis von **37a** (*Z*) : **37b** (*E*) = 16 : 1 erhalten.

MS (EI, 80 eV, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$): $m/z = 483$ (M^+ , 65.3 %), 427 ($\text{M}^+ - 2\text{ CO}$, 11.7 %), 399 ($\text{M}^+ - 3\text{ CO}$, 30.5 %), 371 ($\text{M}^+ - 4\text{ CO}$, 39.9 %), 343 ($\text{M}^+ - 5\text{ CO}$, 100 %), 291 ($\text{M}^+ - {}^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 1.2 %), 253 ($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NC}$, 31.2 %), 238 ($[\text{253}]^+ - \text{CH}_3$, 8.2 %), 225 ($[\text{253}]^+ - \text{CO}$, 13.4 %), 223 ($[\text{253}]^+ - \text{CH}_2\text{O}$, 11.5 %), 210 ($[\text{238}]^+ - \text{CO}$, 7.6 %), 204 (5.0 %), 69 (3.0 %), 52 (${}^{52}\text{Cr}$, 11.5 %).

Hochauflösung MS :

| | |
|---|-------------------------------------|
| (M^+) | ber. : 482.92697, gef. : 482.92477; |
| ($\text{M}^+ - 5\text{ CO}$) | ber. : 342.95239, gef. : 342.95366; |
| ($\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5, - 2\text{ F}$) | ber. : 253.01508, gef. : 253.01644. |

${}^{19}\text{F}$ -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: $\delta = -106.07$ (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}$), -137.86 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}$), -136.14 (m, 2 F, Ar-F), -157.63 (m, 2 F, Ar-F);

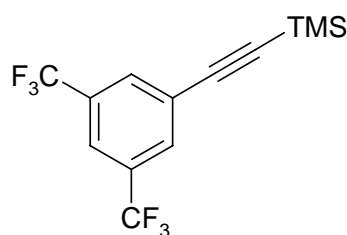
(*E*)-Isomer: $\delta = -124.59$ (d, ${}^3J_{\text{FF}} = 126\text{ Hz}$, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -147.12 (d, ${}^3J_{\text{FF}} = 126\text{ Hz}$, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -136.28 (m, 2 F, Ar-F), -157.70 (m, 2 F, Ar-F).

${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3 , 399.65 MHz): $\delta = 4.10$ (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-O}$).

IR (Lösung): ν (CH_2Cl_2) = 1498 m, 1506 m, 1972 vs, 2015 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2214 s, 2112 m, 2017 s, 2008 m, 1971 m, 1950 w, 1662 m, 1644 s, 1456 w, 1428 w, 1339 w, 1290 m, 1257 s, 1197 w, 1148 w, 1096 w, 981 w, 907 w, 731 w, 657 w, 601 m, 564 w, 529 w, 425 m, 385 vs, 233 w, 159 m, 111 s.

7.2.4.4 (3,5-Bistrifluormethylphenylethynyl)trimethylsilan **38**



38

5.86 g (20 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol und 100 mg (0.4 mmol) Triphenylphosphin werden in 60 ml abs. Triethylamin gelöst. Um zu verhindern, dass die Reaktionsmischung nach der Reaktion fest wird, werden noch 40 ml abs. Toluol hinzugegeben. Die Lösung wird durch mehrmaliges Einfrieren in flüssigem Stickstoff und anschließendem Evakuieren sorgfältig entgast. Anschließend werden 2.16 g (22 mmol) Trimethylsilylacetylen, 20 mg (0.09 mmol) Palladiumacetat und 20 mg (0.1 mmol) Kupfer(I)iodid im Argongegenstrom hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 80 °C erhitzt und über Nacht bei dieser Temperatur gerührt.

Nachdem das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt ist, werden die unlöslichen Bestandteile über eine Fritte abfiltriert. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Katalysatorreste und Triethylaminhydrobromid. Das Filtrat wird im Membranpumpenvakuum eingengt und mit 100 ml Diethylether aufgenommen. Die Lösung wird nun jeweils einmal mit 100 ml 10 %iger Salzsäure, 100 ml Wasser, 100 ml gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und anschließend noch einmal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Membranpumpenvakuum zu einem gelben Öl eingengt.

Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel. Es wurden 6.05 g (97 % Ausbeute) (3,5-Bistrifluormethylphenylethynyl)trimethylsilan **38** als farbloses Öl erhalten, das nach kurzem Stehen in weißen Nadeln mit

einem Schmelzpunkt von 44 °C auskristallisiert. Für analytische Zwecke lässt sich die Verbindung im Hochvakuum bei einem Druck von 10^{-2} mbar und Raumtemperatur an einen auf – 20 °C gekühlten Kühlfinger sublimieren.

| C ₁₃ H ₁₂ F ₆ Si (310.3) | C | H | N |
|---|-------|------|------|
| Ber. | 50.32 | 3.90 | 0.00 |
| Gef. | 50.58 | 4.59 | 0.00 |

MS (EI, 80 eV): $m/z = 310$ (M^+ , 10.7 %), 297 ($M^+ - CH$, 5.1 %), 296 ($M^+ - CH_2$, 18.6 %), 295 ($M^+ - CH_3$, 100 %), 291 ($M^+ - F$, 4.6 %), 265 ($M^+ - 3 CH_3$, 4.3 %), 219 (4.3 %), 214 (5.6 %), 155 (4.6 %), 147 (5.1 %), 138 (4.0 %), 113 (4.0 %), 77 (5.5 %), 73 ($Si(CH_3)_3$, 9.4 %), 43 ($SiCH_3$, 5.6 %), 28 (^{28}Si , 12.0 %).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, $CFCl_3$ intern, 376.0 MHz): $\delta = -64.0$ (s, 6 F, CF_3).

1H -NMR ($CDCl_3$, 399.65 MHz): $\delta = 7.88$ (s, 2 H, ArH), 7.79 (s, 1 H, ArH), 0.27 (s, 9 H, $Si(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100.4 MHz): $\delta = 132.0$ (q, $^1J_{CF} = 34$ Hz, 2 C, CF_3), 131.9 (t, $^3J_{CF} = 3.7$ Hz, 2 C, C_{Ar-H}), 125.6 (s, 1 C, $i-C_{Ar-C\equiv C}$), 123.1 (q, $^2J_{CF} = 273$ Hz, 2 C, $i-C_{Ar-CF_3}$), 121.8 (t, $^3J_{CF} = 3.7$ Hz, 1 C, C_{Ar-H}), 101.5 (s, 1 C, $Ar-C\equiv C$), 98.7 (s, 1 C, $C\equiv C-TMS$), - 0.46 (s, 3 C, $Si(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100.4 MHz): $\delta = 132.0$ (s, 2 C, CF_3), 131.9 (dt, $J = 6.4$, $J = 167.0$ Hz, 2 C, C_{Ar-H}), 125.7 (s, 1 C, $i-C_{Ar-C\equiv C}$), 122.6 (d, $J = 240.7$ Hz, 2 C, $i-C_{Ar-CF_3}$), 121.8 (dt, $J = 6.4$, $J = 167.0$ Hz, 1 C, C_{Ar-H}), 101.5 (t, $J = 5.1$ Hz, 1 C, $Ar-C\equiv C$), 98.7 (d, $^2J_{HC} = 2.9$ Hz, 1 C, $C\equiv C-TMS$), - 0.46 (q, $^2J_{HC} = 120.2$ Hz, 3 C, $Si(CH_3)_3$).

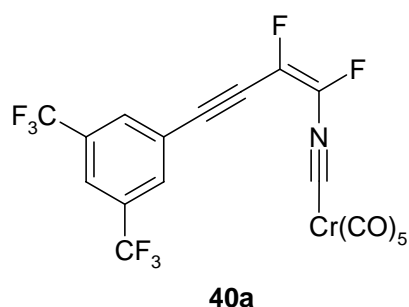
IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3812 w, 3748 w, 3660 w, 3091 m, 3064 w, 2967 s, 2903 m, 2857 w, 2798 w, 2652 w, 2308 w, 2268 w, 2233 w, 2174 m, 2128 w, 2109 w, 2069 m, 2016 w, 1981 w, 1950 w, 1906 w, 1866 w, 1835 w, 1807 w, 1787 w, 1711 w, 1617 m, 1610 m, 1593 w, 1562 w, 1529 w, 1514 w, 1497 vw, 1460 m, 1411 m, 116 s, 1332 w, 1315 w, 1279 s, 1253 s, 1172 vs, 1143 vs, 1108 s, 1068 m, 1001 w, 979 w, 929 s, 914 s,

896 s, 844 vs, 762 s, 732 m, 700 s, 684 s, 654 m, 632 w, 623 w, 598 vw, 571 w, 559 w, 532 w, 509 vw, 431 m, 416 m, 406 w.

IR (Pentan): ν (cm^{-1}) = 1463 s, 1377 m, 1279 s, 1148 s, 930 m, 899 w, 846 m, 733 w, 700 w, 684 m, 668 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 3090 w, 2965 w, 2902 m, 2173 vs, 2129 w, 1611 m, 1412 w, 1376 m, 1265 w, 1211 m, 1186 w, 1132 w, 1107 w, 1000 s, 844 w, 760 w, 732 m, 701 w, 655 s, 630 m, 598 m, 531 w, 417 m, 348 w, 311 w, 295 w, 277 m, 212 m, 182 m, 152 s, 107 vs.

7.2.4.5 Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)but-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **40**



1. Vorschrift:

240 mg (1.0 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39** werden in 10 ml abs. THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.4 ml (1.0 mmol) Methylmagnesiumbromid-Lösung (2.5 M in THF) versetzt. Die Lösung wird noch etwa drei Stunden gerührt. Anschließend werden 300 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)-chrom **2** gelöst in wenig Diethylether dazugegeben. Man lässt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 15 Minuten. Zur Aufarbeitung wird die Suspension über Kieselgel filtriert. Man erhält eine intensiv gelbgefärbte Lösung, die im Vakuum eingeeengt wird und dünnschichtchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel gereinigt werden kann. Es werden 300 mg (58 %) des Produktes **40** als gelbes Öl mit einem Isomerenverhältnis von **40a** (*Z*) : **40b** (*E*) = 1 : 5 erhalten.

2. Vorschrift:

Analog der oberen Vorschrift werden 240 mg (1.0 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylacetylen **39** werden in 10 ml abs. Diethylether gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.4 ml (1.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Diethylether) versetzt. Nach einer Stunde werden 300 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom **2** gelöst in wenig Diethylether dazugegeben. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Aufarbeitung werden 340 mg (66 %) von Verbindung **40** mit einem Isomerenverhältnis von **40a** (*Z*) : **40b** (*E*) = 9 : 1 erhalten.

MS (EI, 80 eV): m/z = 517 (M^+ , 19.3 %), 474 (61.3 %), 461 (M^+ - 2 CO, 5.4 %), 433 (M^+ - 3 CO, 9.3 %), 405 (M^+ - 4 CO, 20.7 %), 377 (M^+ - 5 CO, 89.3 %), 325 (M^+ - $^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 5.9 %), 287 (66.4 %), 268 (22.1 %), 237 ($(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2$, 13.8 %), 218 (16.0 %), 213 ($(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, 3.4 %), 192 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 3.8 %), 159 (22.0 %), 155 (22.1 %), 108 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_2$, 6.8 %), 80 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})$, 21.0 %), 78 (15.9 %), 71 (16.7 %), 52 (^{52}Cr , 100 %), 43 (10.3 %), 28 (56.9 %).

Hochauflösung MS : (M^+) ber. : 516.92883, gef. : 516.92749.

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*Z*)-Isomer: δ = - 64.19 (s, 6 F, CF_3), - 106.37 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), - 137.76 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

(*E*)-Isomer: δ = - 64.11 (s, 6 F, CF_3), - 124.92 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126\text{ Hz}$, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), - 147.42 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126\text{ Hz}$, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

^1H -NMR (CDCl_3 , 399.65 MHz):

(*Z*)-Isomer: δ = 7.97 (s, 2 H, *o*-ArH), 7.94 (s, 1 H, *p*-ArH);

(*E*)-Isomer: δ = 8.00 (s, 2 H, *o*-ArH), 7.95 (s, 1 H, *p*-ArH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz):

(*Z*)-Isomer: δ = 213.43 (s, 1 C, CO_{trans}), 212.85 (s, 4 C, CO_{cis}), 197.74 (s, 1 C, CN), 134.54 (d, $^1J_{\text{CF}} = 43.9\text{ Hz}$, 1 C, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), 132.65 (q, $^1J_{\text{CF}} = 34.3\text{ Hz}$, 2 C, CF_3), 131.64 (s, 2 C, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 128.87 (d, $^1J_{\text{CF}} = 35.2\text{ Hz}$, 1 C, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), 124.06 (s, 1 C,

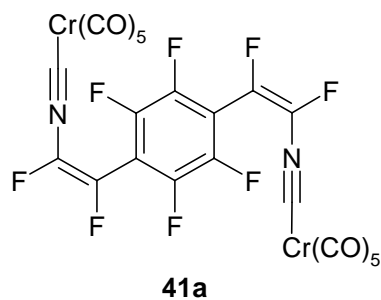
$i\text{-C}_{\text{Ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 123.76 (m, 2 C, $i\text{-C}_{\text{Ar}}\text{-CF}_3$), 122.46 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 121.34 (s, 1 C, $\text{Ar-C}\equiv\text{C}$), 100.43 (m, $^2J_{\text{CF}} = 6.0$ Hz, 1 C, $\text{C}\equiv\text{C-CF}$);

(*E*)-Isomer: $\delta = 213.75$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.66 (s, 4 C, CO_{cis}), 191.19 (s, 1 C, CN), 136.1 (d, $^1J_{\text{CF}} = 54.5$ Hz, 1 C, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF-C}$), 132.65 (q, $^1J_{\text{CF}} = 34.3$ Hz, 2 C, CF_3), 131.36 (s, 2 C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 130.76 (d, $^1J_{\text{CF}} = 59.2$ Hz, 1 C, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF-C}$), 125.61 (s, 1 C, $i\text{-C}_{\text{Ar}}\text{-C}\equiv\text{C}$), 123.73 (m, 2 C, $i\text{-C}_{\text{Ar}}\text{-CF}_3$), 122.81 (s, 1 C, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 118.63 (s, 1 C, $\text{Ar-C}\equiv\text{C}$), 104.01 (q, $^2J_{\text{CF}} = 4.5$ Hz, 1 C, $\text{C}\equiv\text{C-CF}$).

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 1085 m, 1145 s, 1177 s, 1392 m, 1960 vs, 2015 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 2216 s, 2114 m, 2021 m, 2006 m, 1999 m, 1967 w, 1674 m, 1615 w, 1391 w, 1317 w, 1271 m, 1181 m, 1082 w, 999 m, 906 w, 742 w, 702 w, 656 w, 626 w, 610 m, 579 w, 562 w, 530 w, 499 w, 455 w, 430 m, 389 vs, 326 w, 302 w, 278 w, 235 m, 150 m, 127 s, 109 vs.

7.2.4.6 1,4-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorhexa-1,1'-dienyl)diisocyanid))-tetrafluorphenylen-dichrom **41**



In einem 100 ml Zweihalskolben mit Hahn werden 310 mg (1.0 mmol) 1,4-Dibromtetrafluorbenzol in 10 ml Diethylether gelöst und bei -78 °C mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.3 ml, 1.6 M in Hexan) umgesetzt. Die Lösung wird eine Stunde in der Kälte gerührt, bevor 600 mg (2.0 mmol) Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** gelöst in wenig Diethylether dazugegeben werden. Es wird noch eine halbe Stunde gerührt und langsam auf Raumtemperatur gebracht.

Nach einer Filtration über Kieselgel, wird die Lösung im Vakuum eingeeengt. Das Produkt **41** kann durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petroläther als Laufmittel gereinigt werden. Es werden 404 mg (57 %) des intensiv gelb gefärbten mikrokristallinen Feststoffs **41** mit einem Isomerenverhältnis von **41a** (*ZZ*) : **41b** (*EZ*) : **41c** (*EE*) = 5 : 9 : 2 erhalten.

Schmelzpunkt: 166 °C (Zersetzung)

| | | |
|----------------------------------|-------|------|
| $C_{22}Cr_2F_8N_2O_{10}$ (708.2) | C | N |
| Ber. | 37.31 | 3.96 |
| Gef. | 36.57 | 3.53 |

MS (EI, 80 eV, 80 °C): m/z = 708 (M^+ , 18 %), 624 (M^+ - 3 CO, 1.2 %), 596 (M^+ - 4 CO, 7 %), 568 (M^+ - 5 CO, 29 %), 540 (M^+ - 6 CO, 6 %), 512 (M^+ - 7 CO, 18 %), 484 (M^+ - 8 CO, 35 %), 456 (M^+ - 9 CO, 38 %), 428 (M^+ - 10 CO, 43 %), 376 (M^+ - 10 CO, - ^{52}Cr , 14 %), 338 (M^+ - 10 CO, - ^{52}Cr , - 2 F, 10 %), 214 (7 %), 149 (16 %), 142 (15 %), 130 (7 %), 108 ($^{52}Cr(CO)_2$, 7 %), 80 ($^{52}CrCO$, 24 %), 78 (10 %), 71 (17 %), 53 (^{53}Cr , 11 %), 52 (^{52}Cr , 100 %).

^{19}F -NMR ($CDCl_3$, $CFCl_3$ intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: δ = - 107.9 (s, 2 F, (*Z*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), - 133.7 (s, 4 F, Ar- \underline{E}), - 134.7 (s, 2 F, (*Z*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C);

(*EZ*)-Isomer: δ = - 108.5 (s, 1 F, (*Z*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), - 123.6 (dt, $^5J_{FF}$ = 15 Hz, $^3J_{FF}$ = 128 Hz, 1 F, (*E*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), - 134.1 (s, 1 F, (*Z*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), - 145.7 (dt, $^4J_{FF}$ = 9 Hz, $^3J_{FF}$ = 128 Hz, 1 F, (*E*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), 134.0 (m, 4 F, Ar- \underline{E});

(*EE*)-Isomer: δ = - 123.8 (dt, $^5J_{FF}$ = 16 Hz, $^3J_{FF}$ = 128 Hz, 2 F, (*E*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), - 145.4 (d, $^3J_{FF}$ = 128 Hz, 2 F, (*E*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), - 134.2 (s, 4 F, Ar- \underline{E}).

$^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR ($CDCl_3$, 100.4 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: δ = 213.3 (s, 2 C, CO_{trans}), 212.5 (s, 8 C, CO_{cis}), 198.9 (s, 2 C, CN), 144.3 (s, 2 C, (*Z*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), 133.4 (s, 2 C, (*Z*)- $\underline{C}F=C\underline{F}$ -C), 110.7 (s, 4 C, C_{Ar-F}), 110.2 (s, 2 C, *i*-C);

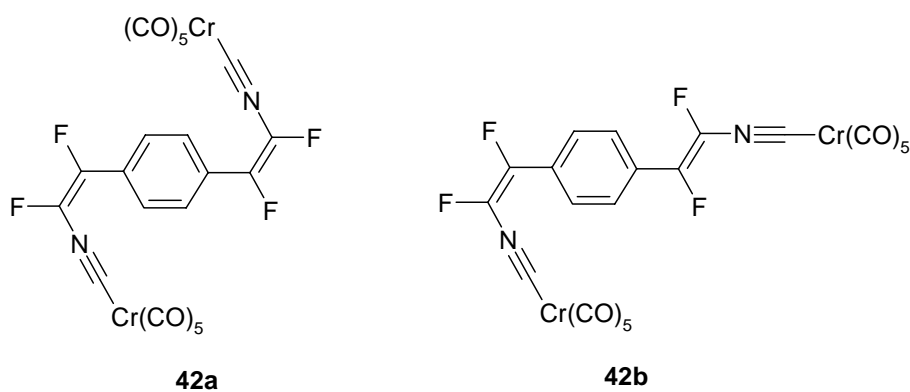
(*EZ*)-Isomer: $\delta = 213.0, 212.9$ (s, 1 C, CO_{trans}), 212.4, 212.3 (s, 4 C, CO_{cis}), 202.4, 198.4 (s, 1 C, CN), 144.0, 143.8, 133.0, 130.9, (s, 1 C, $\text{CF}=\underline{\text{C}}\text{F-C}$), , 110.6, 110.3 (s, 2 C, C_{Ar-F}), 110.0, 109.8 (s, 1 C, *i*-C).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3421 m, 3220 w, 2961 vw, 2924 w, 2853 w, 2117 m, 2008 s, 1945 vs, 1698 w, 1496 m, 1473 m, 1346 w, 1274 m, 1186 m, 1119 w, 1066 w, 984 m, 874 w, 797 m, 651 s, 531 w, 444 m, 427 w.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2017 w, 1974 s, 1604 w, 1495 w, 1425 w, 897 w.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 1580 w, 1649 s, 1695 s, 1943 w, 1956 m, 1999 s, 2015 m, 2047 w, 2115 m.

7.2.4.7 1,4-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorhexa-1,1'-dienyl)diisocyanid)-phenylen-dichrom 42



Die Umsetzung erfolgt in analoger Weise wie zum fluorierten Derivat **41**. 240 mg (1.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol werden mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (2.6 ml, 1.6 M in Hexan) in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend Zugabe von 600 mg (2.0 mmol) Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** gelöst in wenig Diethylether führen zur Bildung des gewünschten Reaktionsprodukts **42** in Form eines Isomerengemisches der möglichen (*ZZ*)-, (*EZ*)- und (*EE*)-Isomere im Verhältnis **42a** (*ZZ*) : **42b** (*EZ*) : **42c** (*EE*) = 51 : 15 : 1.

Die Ausbeute beträgt nach Reinigung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie 413 mg. (63 %) des intensiv gelb gefärbten Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 86 - 87 °C.

| C ₂₂ H ₄ Cr ₂ F ₄ N ₂ O ₁₀ (656.3) | C | H | N |
|--|-------|------|------|
| Ber. | 41.53 | 0.63 | 4.40 |
| Gef. | 45.73 | 1.95 | 3.98 |

MS (EI, 80 eV, 90 °C): m/z = 636 (M⁺, 11 %), 572 (26 %), 534 (7 %), 524 (M⁺ - 4 CO, 3 %), 516 (11 %), 496 (M⁺ - 5 CO, 19 %), 488 (9 %), 460 (15 %), 440 (M⁺ - 7 CO, 8 %), 432 (20 %), 412 (M⁺ - 8 CO, 23 %), 384 (M⁺ - 9 CO, 20 %), 380 (31 %), 356 (M⁺ - 10 CO, 25 %), 304 (11 %), 220 (11 %), 178 (8 %), 145 (12 %), 108 (18 %), 80 (34 %), 53 (12 %), 52 (100 %), 41 (8 %).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: δ = - 119.7 (s, 2 F, (*Z*)-CF=CF-C), - 139.1 (s, 2 F, (*Z*)-CF=CF-C);

(*EZ*)-Isomer: δ = - 119.8 (s, 1 F, (*Z*)-CF=CF-C), - 134.8 (d, ³J_{FF} = 126 Hz, 1 F,

(*E*)-CF=CF-C), - 139.1 (s, 1 F, (*Z*)-CF=CF-C), - 150.7 (d, ³J_{FF} = 126 Hz, 1 F, (*E*)-CF=CF-C);

(*EE*)-Isomer: δ = - 112.6 (d, ³J_{FF} = 126 Hz, 2 F, (*E*)-CF=CF-C), - 157.6 (d,

³J_{FF} = 126 Hz, 2 F, (*E*)-CF=CF-C).

¹H-NMR (CDCl₃, 399.65 MHz): δ = 7.75 – 7.50 (m, 4 H, Ar-H).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 100.4 MHz): δ = 216.02, 214.31 (CO_{trans}), 214.07, 212.81

(CO_{cis}), 179.60 (CN), 158.47, 155.99 (CF=CF-C), 132.32, 130.75 (CF=CF-C),

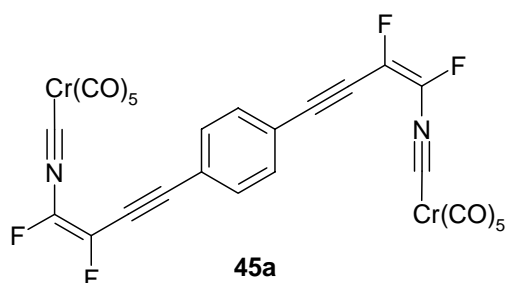
127.99, 127.30, 126.69, 126.62, 114.75, 114.24 (C_{Ar}).

IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3420 w, 2967 w, 2935 w, 2867 w, 2133 m, 2116 w, 2048 s, 2030 w, 2003 w, 1947 vs, 1934 vs, 1667 w, 1511 w, 1460 w, 1435 w, 1409 w, 1379 w, 1320 w, 1304 w, 1275 w, 1254 m, 1218 w, 1159 w, 1149 w, 1131 w, 1117 w, 1082 w, 1018 vw, 968 w, 946 vw, 894 w, 841 m, 832 w, 788 w, 752 w, 680 m, 651 s, 620 w, 599 w, 511 w, 479 w, 446 m.

IR (CH₂Cl₂): ν (cm⁻¹) = 2115 w, 2050 m, 2023 w, 1963s, 655 m.

Raman: ν_{shift} (cm⁻¹) = 109 vs, 165 w, 224 w, 257 w, 287 w, 343 w, 389 s, 417 w, 450 m, 473 w, 502 w, 534 w, 581 w, 607 w, 628 w, 666 w, 730 w, 741 w, 828 w, 973 w, 1074 w, 1128 w, 1189 s, 1203 m, 1217 w, 1257 m, 1285 w, 1298 w, 1306 m, 1332 w, 2936 w.

7.2.4.8 1,4-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorocta-1,1'-dien-3,3'-diinyldiisocyanid))-benzol-dichrom **45**



Die Ausgangsverbindung 1,4-Bis(ethinyl)benzol **44** ist in Substanz thermisch instabil und unter Sicherheitsvorkehrungen zu handhaben. 130 mg (1.0 mmol) 1,4-Bis(ethinyl)benzol **44** werden in 30 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid-Lösung (0.8 ml, 2.5 M) versetzt. Nach drei Stunden Rühren, werden 600 mg (2.0 mmol) Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** gelöst in wenig Diethylether dazugegeben. Nach Filtration über Kieselgel und präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel werden 294 mg (43 %) eines gelben Öls erhalten. Das Verhältnis der Konfigurationen beträgt (*E*) : (*Z*) = 11 : 9 für alle Isomere.

MS (EI, 80 eV): m/z = 684 (M^+ , ⁵²Cr, 2.4 %), 628 (M^+ - 2 CO, ⁵²Cr, 0.5 %), 600 (M^+ - 3 CO, ⁵²Cr, 0.7 %), 572 (M^+ - 4 CO, ⁵²Cr, 2.5 %), 544 (M^+ - 5 CO, ⁵²Cr, 7.3 %), 516 (M^+ - 6 CO, ⁵²Cr, 1.9 %), 488 (M^+ - 7 CO, ⁵²Cr, 3.6 %), 460 (M^+ - 8 CO, ⁵²Cr, 5.3 %), 432 (M^+ - 9 CO, ⁵²Cr, 4.6 %), 405 (M^+ - 10 CO, ⁵³Cr, 17.1 %), 404 (M^+ - 10 CO, ⁵²Cr, 10.5 %), 349, (12.0 %), 321 (8.7 %), 293 (28.2 %), 266 (21.1 %), 265 (100 %), 175 (26.9 %).

%), 168 (26.3 %), 109 ($^{53}\text{Cr}(\text{CO})_2$, 3.4 %), 81 ($^{53}\text{CrCO}$, 3.7 %), 80 ($^{52}\text{CrCO}$, 3.1 %), 78 (Ph, 2.7 %), 57 (10.8 %), 52 (^{52}Cr , 30.7 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz):

(*ZZ*)-Isomer: $\delta = -109.6$ (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -134.4 (s, 2 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

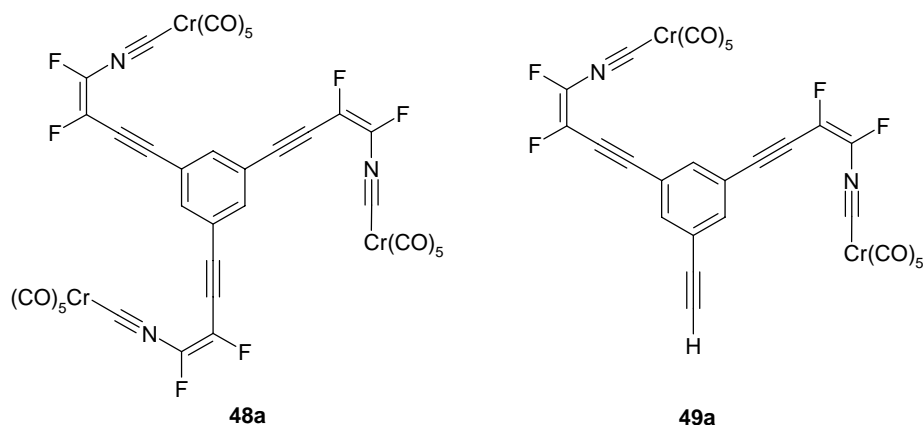
(*EZ*)-Isomer: $\delta = -109.5$ (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -127.4 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126.0$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -134.4 (s, 1 F, (*Z*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -144.2 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126.0$ Hz, 1 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$);

(*EE*)-Isomer: $\delta = -126.5$ (d, $^3J_{\text{FF}} = 126.0$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -144.9 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126.0$ Hz, 2 F, (*E*)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$).

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3921 vw, 3414 w, 3306 w, 3293 m, 2960 w, 2925 m, 2854 w, 2543 vw, 2447 vw, 2343 vw, 2205 m, 2117 m, 2015 s, 1956 vs, 1668 m, 1505 w, 1494 w, 1463 w, 1404 w, 1384 w, 1350 w, 1274 s, 1263 s, 1184 m, 1161 m, 1103 w, 1083 vw, 1067 m, 1017 w, 953 w, 862 w, 835 s, 803 m, 752 m, 647 vs, 582 m, 544 m, 492 w, 445 m, 433 m.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 3068 vw, 2849 vw, 2530 w, 2432 vw, 2203 vs, 2157 w, 2111 m, 2039 m, 1992 m, 1952 w, 1671 s, 1599 vs, 1496 vw, 1334 w, 1275 m, 1168 m, 1067 w, 601 w, 531 vw, 481 w, 431 w, 388 m, 108 m.

7.2.4.9 1,3,5-(Pentadecacarbonyl(1,1',1'',2,2',2''-hexafluorocyclohexa-1,1',1''-trien-3,3',3''-triinyltriisocyanid))-benzol-trichrom **48** und 1,3-(Decacarbonyl(1,1',2,2'-tetrafluorocyclohexa-1,1'-dien-3,3'-diinyl-diisocyanid))-5-(ethinyl)benzol-dichrom **49**



1,3,5-Tris(ethinyl)benzol **47** ist in Substanz wie auch 1,4-Bis(ethinyl)benzol **44** aufgrund der Explosionsgefahr unter Sicherheitsvorkehrungen zu handhaben. Die Synthese erfolgt analog der vorangegangenen. 150 mg (1.0 mmol) 1,3,5-Tris(ethinyl)benzol **47** werden in 30 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und bei Raumtemperatur mit drei Äquivalenten Methylmagnesiumbromid-Lösung (1.2 ml, 2.5 M) versetzt. Nach drei Stunden Rühren werden 900 mg (3.0 mmol) Trifluorvinylisocyanidchromkomplex **2** gelöst in wenig Diethylether dazugegeben. Bei Raumtemperatur wird noch eine Stunde weitergerührt. Nach Filtration und präparativer Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel werden 340 mg (34 %) eines gelben, feinkristallinen Feststoffs erhalten.

Dreifach-substituiert **48**:

MS (EI, 80 eV, 100 °C): $m/z = 728$ (0.9 %), 708 (2 %), 568 (2 %), 564 (4 %), 503 (3 %), 429 (12 %), 356 (16 %), 323 (32 %), 285 (50 %), 280 (21 %), 222 (13 %), 207 (28 %), 192 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 9 %), 188 (17 %), 170 (10 %), 167 (59 %), 155 (10 %), 150 (19 %), 149 (100 %), 139 (17 %), 127 (15 %), 125 (22 %), 123 (22 %), 113 (23 %), 111 (27 %), 109 (24 %), 108 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_2$, 6 %), 99 (30 %), 97 (36 %), 85 (61 %), 83 (53 %), 71 (90 %), 57 (77 %), 52 (^{52}Cr , 16 %).

Zweifach-substituiert **49**:

MS (EI, 80 eV): $m/z = 708$ (M^+ , 0.8 %), 596 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$, 0.6 %), 568 ($\text{M}^+ - 5 \text{CO}$, 2.6 %), 484 ($\text{M}^+ - 8 \text{CO}$, 1.2 %), 456 ($\text{M}^+ - 9 \text{CO}$, 2.5 %), 429 (13.3 %), 428 ($\text{M}^+ - 10 \text{CO}$, 4.1 %), 373 (11.2 %), 345 (14.8 %), 317 (32.1 %), 290 (36.9 %), 289 (100 %), 218 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$, 1.1 %), 199 (26.7 %), 192 ($^{52}\text{Cr}(\text{CO})_5$, 14.5 %), 52 (^{52}Cr , 34.6 %).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 intern, 376.0 MHz): $\delta = -107.07$ (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -108.09 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), 108.12 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -109.25 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -125.39 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -126.23 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -126.28 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -127.19 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -135.55 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -136.28 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -136.41 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -137.03 (s, (Z)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -145.31 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (E)- $\text{CF}=\text{CF}-\text{C}$), -146.16 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz,

(*E*)-CF=CF-C), - 146.22 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (*E*)-CF=CF-C), - 146.97 (d, $^3J_{\text{FF}} = 126$ Hz, (*E*)-CF=CF-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 399.65 MHz): $\delta = 7.65 - 7.56$ (m, $\text{C}_{\text{Ar-H}}$), 3.17, 3.12 (s, $\text{C}\equiv\text{C-H}$).

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3 , 100.4 MHz): $\delta = 213.85, 213.76, 213.60, 213.45$ (CO_{trans}), 212.80, 212.78, 212.66, 212.61, 212.57 (CO_{cis}), 202.85, 197.0 (CN), 135.20, 134.46, 132.77, 132.13, 130.21, 130.07 ($\text{CF}=\underline{\text{C}}\text{F-C}$), 124.04, 124.01, 123.48, 121.71, 121.67, 121.36, 121.33 ($\underline{\text{C}}\text{F}=\text{CF-C}$), 101.32, 81.33, 80.58, 78.80, 78.06, 76.68, 76.20, 67.16, 65.77.

IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3952 w, 3308 m, 3078 w, 2960 w, 2926 w, 2855 w, 2772 vw, 2667 vw, 2545 w, 2450 w, 2357 w, 2190 m, 2114 s, 2019 vs, 1948 vs, 1730 w, 1671 m, 1581 m, 1421 m, 1384 vw, 1373 w, 1352 w, 1321 w, 1271 s, 1244 w, 1222 m, 1154 m, 1088 s, 1019 w, 934 vw, 939 m, 884 m, 863 w, 804 w, 762 w, 746 m, 711 m, 650 vs, 605 w, 581 w, 557 w, 531 w, 498 w, 439 s.

IR (CH_2Cl_2): ν (cm^{-1}) = 2923 w, 2016 w, 1970 s, 1261 vs.

Raman: ν_{shift} (cm^{-1}) = 3065 vw, 2937 vw, 2550 vw, 2208 vs, 2169 w, 2112 m, 2044 w, 2003 s, 1949 m, 1664 s, 1580 m, 1318 w, 1283 m, 1218 m, 1153 m, 1088 w, 991 m, 935 w, 654 w, 603 m, 556 vw, 530 vw, 430 m, 385 s, 341 w, 250 w, 226 w.