

2 Allgemeiner Teil

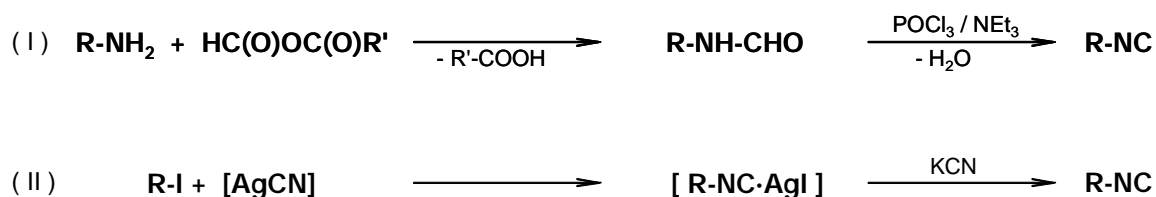
2.1 Synthesekonzept

Wie eigene Vorarbeiten gezeigt haben [15], ist ein am Pentacarbonylchromfragment koordinierter Trifluorethenylisocyanidligand ein vielversprechender Grundkörper für den systematischen Aufbau von Precursorkomplexen für Isocyanalkine. Mehrere Eigenschaften belegen die Eignung dieses Komplexes.

- Der Komplex läßt sich in guten Ausbeuten in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Tetraethylammoniumpentacarbonylcyanochromat und 1,2-Dichlor-1,1,2-trifluorethan **1b** synthetisieren [16] (Abschnitt 2.1.1).
- Die sonst sehr polymerisationfreudigen α -halogenierten Isocyanide sind durch Koordination an das Metallkomplexfragment derart stabilisiert, daß an ihnen selbst in offenen Systemen leicht Modifikationen durch organische Standardreaktionen durchgeführt werden können [17] (Abschnitt 2.1.1).
- Der elektrophile Charakter der fluorolefinischen Funktionalität ermöglicht es geeigneten Nucleophilen ein Fluoratom der terminalen CF_2 -Gruppe zu substituieren. Dieses kann den systematischen Aufbau weiterer Isocyanidkomplexe ermöglichen [15] (Abschnitt 2.1.2).
- Die durch Einführung kleiner bis mittlerer Substituenten erhaltenen Produkte weisen bei mäßigen Temperaturen eine im Hochvakuum ausreichende Flüchtigkeit auf, um sie einer Vakuumpyrolyse zu unterwerfen (Abschnitt 2.1.3).
- Das bei der Pyrolyse entstehende feinverteilte Chrom wird vermutlich für die Enthalogenerung der Pyrolyseprodukte und damit den Aufbau der CC-Dreifachbindung benötigt. Dies unterstreicht angesichts der Stärke der CF-Bindung noch einmal die fundamentale Bedeutung des Pentacarbonylchromfragmentes (Abschnitt 2.1.3).

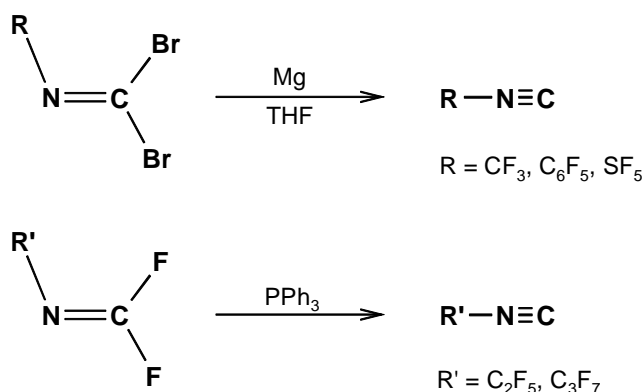
2.1.1 Aufbau von Isocyaniden am Pentacarbonylchromfragment

Seit den ersten Isocyanidsynthesen sind eine Reihe von Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen entwickelt worden. Für die Darstellung funktionalisierter Isocyanide mit Halogensubstituenten in α -Position sind diese Methoden jedoch meist ungeeignet. Bei der wohl am umfangreichsten verwendbaren Synthese nach Ugi werden Isocyanide durch Formylierung von Aminen und anschließender Dehydratisierung der erhaltenen Formamide hergestellt (Schema 1-(I)). Für die Synthese von α -halogenierten Isocyaniden sind die entsprechenden Vorstufen allerdings kaum verfügbar. Auch die in Schema 1-(II) dargestellte, historische Methode nach Gautier ermöglicht nicht die Darstellung solcher Isocyanide, da höher halogenierte Alkane in der Regel keiner Substitution durch Schwermetallcyanide unterliegen.



Schema 1 : Synthese von Isocyaniden nach Ugi (I) und Gautier(II).

Einige perfluorierte Isocyanide sind durch α -Dehalogenierung von Dibrom- oder Difluormethaniminen mit Magnesium oder Triphenylphosphin darstellbar. Die in Schema 2 dargestellte Methode ist aber nur auf sehr wenige, ausschließlich perfluorierte, Isocyanidderivate anwendbar [18-20].

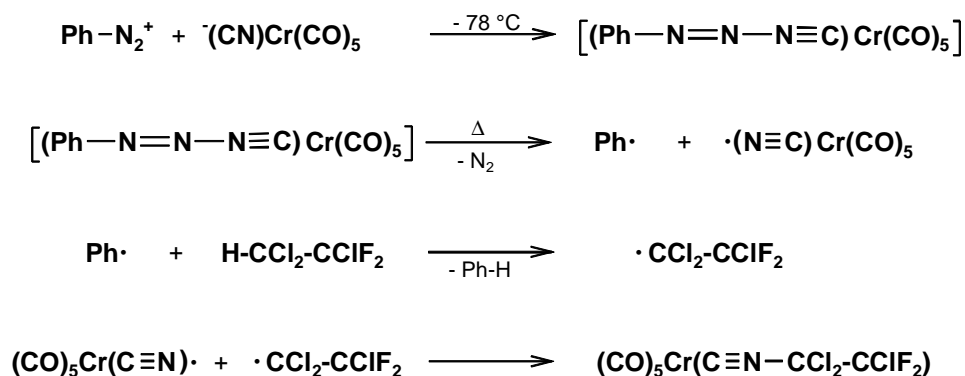


Schema 2 : Synthese von perfluorierten Isocyaniden durch α -Dehalogenierung von Dihalogenmethaniminen.

Wie Fehlhammer *et al.* gezeigt haben, lassen sich α -halogenierte Alkylisocyanide in Gegenwart von Diazoniumsalzen durch radikalische N-Alkylierung des Cyanoliganden von Pentacarbonylcyanochromat darstellen [21].

In dem ausführlich beschriebenen Reaktionsmechanismus [22] kann ein nach homolytischer Spaltung und Stickstoffabspaltung gebildetes Phenylradikal ein Proton aus einer CH-Bindung eines Alkans abstrahieren, die durch Halogen-, insbesondere Chlorsubstituenten in α -Position aktiviert ist. Nach Alkylierung des Cyanokomplexes durch das gebildete Alkylradikal erhält man Isocyanidkomplexe mit elektronenziehenden Halogensubstituenten in α -Position, die auf herkömmlichen Synthesewegen in der Regel nicht darstellbar sind. Fehlhammer *et al.* gelang auf diesem Wege die Darstellung einer Reihe halogener Methyl- und Ethylisocyanid-Komplexe. Dabei zeigt sich, daß die Ausbeuten mit höheren Chlorierungsgraden der Alkane steigen und bei sukzessivem Ersatz der Chloratome durch Fluor sinken. So werden die höchsten Ausbeuten mit Chloroform erzielt, wohingegen mit Chlormethan und Trifluormethan nicht die erwünschten Produkte erhalten werden [21].

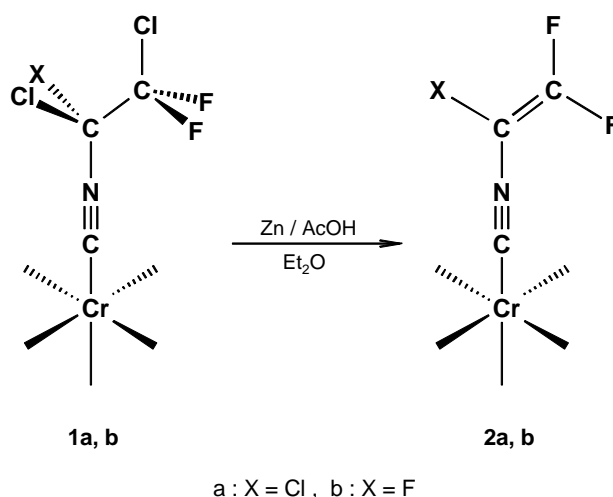
2. Allgemeiner Teil



Schema 3 : Mechanismus der radikalischen Alkylierung von Cyanokomplexen am Beispiel der Synthese von Pentacarbonyl(1,1,2-trichlor-2,2-difluorethylisocyanid)chrom **1a**.

Die "freien" halogenierten Isocyanide, soweit zugänglich, werden als übelriechende, äußerst empfindliche (Trifluormethylisocyanid zersetzt sich in kondensierter Phase bereits oberhalb -80°C [23]) Gase erhalten. Im Gegensatz dazu sind die am Pentacarbonylchromfragment koordinierten Isocyanide meist gelbe, auffallend flüchtige Feststoffe, die eine eingehende Untersuchung ihrer chemischen und spektroskopischen Eigenschaften meist schon unter Normalbedingungen ermöglichen. Diese vergleichsweise ungewöhnlich hohe Stabilität betont die Bedeutung des Pentacarbonylchromfragmentes als "Schutzgruppe".

Die gute Zugänglichkeit und Handhabbarkeit der durch Koordination am Chrom stabilisierten Isocyanide kann ausgenutzt werden, um diese durch organische Standardreaktionen weiter zu modifizieren. So gelingt die Reduktion des Dichlorfluor- zum Fluormethylisocyanidkomplex mit Tributylzinnhydrid [17]. Ein Chlor-Fluor-Austausch mit Quecksilberdifluorid ist im Falle des Dichlormethylisocyanidkomplexes möglich [17]. Wie in Schema 4 dargestellt, gelingt die Einführung einer weiteren Funktionalität durch Dechlorierung von Ethyl- zu Ethenylisocyanidkomplexen mit Zink und Eisessig in Diethylether [8,16]. Diese Umwandlung ermöglicht, wie noch berichtet werden wird, die Synthese einer Reihe von wichtigen Precursorkomplexen zur Darstellung von Isocyanalkinen.



Schema 4 : Darstellung der Isocyanidkomplexe **2** durch Dechlorierung von **1**.

Die Isocyanidkomplexe **2a** und **2b** stellen die Edukte für die in dieser Arbeit beschriebenen Isocyanide bzw. deren Precursor dar. Mit **1a** und **2a** wurden hierfür zwei bisher nicht beschriebene Isocyanidkomplexe synthetisiert.

Wie in Schema 3 dargestellt, kann **1a** durch Umsetzung von Tetraethylammoniumpentacarbonylcyanochromat und 1,2,2-Trichlor-1,1-difluorethan in Gegenwart von Phenyl diazoniumtetrafluoroborat erhalten werden. Der Fluorchlor-kohlenwasserstoff dient dabei sowohl als Alkylierungsmittel als auch als Solvens. Dies erfordert die Bereitstellung größerer Mengen. Da 1,2,2-Trichlor-1,1-difluorethan und auch Pentachlorethan kommerziell nicht erhältlich sind, ist die Darstellung ausgehend von Trichlorethen nach einer modifizierten Patentvorschrift nötig. Katalytische Chlorierung in Gegenwart von Eisen(III)chlorid liefert nahezu quantitativ Pentachlorethan [24]. Ein Chlor-Fluor-Austausch ist mit Antimontrifluorid in Gegenwart von Chlor möglich und liefert neben dem monofluorierten Produkt in 53 %-iger Ausbeute regiospezifisch das unsymmetrisch fluorierte 1,2,2-Trichlor-1,1-difluorethan [25]. Die Darstellung von **1a** erfolgt, wie auch bei allen anderen derartigen Isocyanidkomplexen, durch Zugabe des Diazoniumsalzes zu einer Suspension des Chromsalzes im Alkylierungsmittel bei tiefen Temperaturen. Durch allmähliche Erwärmung wird die Reaktion gestartet. Der Beginn ist deutlich an einer

2. Allgemeiner Teil

Stickstoffentwicklung zu erkennen. Nach Beendigung der Reaktion und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile kann aus einem Pentanextrakt des Rückstandes **1a** isoliert werden.

1a ist ein gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 62 °C. Die Elementaranalyse bestätigt für Kohlenstoff und Stickstoff die vorgeschlagene Zusammensetzung. Im Massenspektrum wird ein Molpeak mit $m/z = 385$ entsprechend der des Molekülions der Zusammensetzung $C_8Cl_3CrF_2NO_5$ gefunden. Charakteristisch ist das Auftreten von Peaks entsprechend den Fragmentationen nach Abspaltung von 2 - 5 Carbonylliganden, wobei das Fragmentation nach Abspaltung aller fünf Liganden das Signal höchster Intensität darstellt. Das berechnete und das gemessene Isotopenmuster des Molekülions stimmen überein.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten die beiden chemisch und magnetisch äquivalenten Fluorkerne bei -66.8 ppm in Resonanz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Signale aller fünf chemisch inäquivalenten Kohlenstoffatome deutlich zu beobachten. Stark tieffeldverschoben treten die Signale der Carbonylkohlenstoffatome in Resonanz. Entsprechend dem Verhältnis von 4 : 1 der zum Isocyanidliganden *cis*- und *trans*-ständigen Carbonylliganden erscheinen erstere mit hoher Intensität bei 212.6 ppm und zweitere, hierzu leicht tieffeldverschoben, mit deutlich geringerer Intensität bei 212.1 ppm. Um etwa 10 ppm zu höherem Feld verschoben ist das Signal des Isocyanidkohlenstoffatoms bei 202.5 ppm zu beobachten. Die verbleibenden Kohlenstoffatome des vinylischen Systems erfahren aufgrund der Kopplung zu den beiden Fluorkernen eine Triplettaufspaltung. Die große $^1J_{CF}$ -Kopplungskonstante des terminalen Kohlenstoffatoms bei 124.6 ppm beträgt 303 Hz, die kleine $^2J_{CF}$ -Kopplungskonstante des am Isocyanidstickstoff gebundenen Kohlenstoffatoms bei 84.8 ppm 37 Hz.

Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorethenylisocyanid)chrom **2a** ist nach Dechlorierung von **1a** in guten Ausbeuten erhältlich. Hierfür wird eine konzentrierte Lösung von **1a** in Diethylether mit etwa 10 Äquivalenten Zink und katalytischen Mengen Eisessig versetzt. Die deutlich exotherme Reaktion ist nach etwa zwei Stunden beendet.

2a wird nach Sublimation als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 60 °C erhalten. Elementaranalyse und Massenspektrum stimmen mit der vorgeschlagenen Zusammensetzung $C_8ClCrF_2NO_5$ überein. Im Massenspektrum lassen sich die Peaks höchster Intensität Fragmentationen nach Abspaltung von 1 - 5 Äquivalenten Kohlenmonoxid zuordnen, wobei der Basispeak bei $m/z = 175$ dem Fragmentation nach Abspaltung aller fünf Carbonylliganden zuzuordnen ist. Das berechnete und das experimentell bestimmte Isotopenmuster stimmen überein.

Durch die Einführung der Doppelbindung werden die in **1a** noch ununterscheidbaren Fluorsubstituenten in **2a** chemisch inäquivalent. Dementsprechend können im ^{19}F -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei -82.3 und -89.6 ppm beobachtet werden. Die Kopplungskonstante für die geminale $^2J_{FF}$ -Kopplung beträgt 11 Hz. Eine direkte Unterscheidung beider Fluorkerne ist im NMR-Spektrum nur möglich, wenn eine $^3J_{FX}$ -Kopplung zu einem Substituenten am α -Kohlenstoffatom beobachtbar ist, da die Kopplungskonstante *trans*-ständiger Kerne wesentlich größer ist als die *cis*-ständiger. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum aller bekannten Isocyanidkomplexe, die solch eine Kopplung aufweisen zeigt aber, daß das Signal bei höherem Feld dem Fluorsubstituenten in *trans*-Stellung zum Chloratom zugeordnet werden kann (siehe Abschnitt 2.2.2).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt deutlich die Signale der fünf chemisch inäquivalenten Kerne. Aufgrund der Intensitätsunterschiede und der Kopplungen ist eine eindeutige Zuordnung möglich. Das Signal höchster Intensität bei 213.2 ppm ist den Kohlenstoffatomen der zur Isocyanidfunktion *cis*-ständigen Carbonylliganden zuzuordnen. Mit 214.6 ppm bei etwas tieferem Feld tritt das *trans*-ständige Carbonylkohlenstoffatom in Resonanz. Hierzu um etwa 20 ppm hochfeldverschoben tritt bei 191.2 ppm das Signal des Isocyanidkohlenstoffatoms in Resonanz. Für das fluorsubstituierte Kohlenstoffatom wird ein Spektrum vom ABX-Typ mit Aufspaltung zum Doppeldublett erhalten. Das Signal bei 156.8 ppm zeigt Kopplungen von $^1J_{CF} = 300$ und 294 Hz. Ähnliches ist für das Signal des α -Kohlenstoffatoms bei 86.3 ppm zu beobachten. Die Kopplungskonstanten für die $^2J_{CF}$ -Kopplung betragen 51 und 39 Hz.

Für das Pentacarbonylchromfragment mit einer lokalen, idealisierten C_{4v} -Symmetrie sind im Frequenzbereich von 2200 - 1900 cm^{-1} drei Infrarot aktive CO-Valenzschwingungen der Rassen $A_1(2x)$ und E sowie eine CN-Valenzschwingung (A_1) zu erwarten. Durch Symmetrierniedrigung des Isocyanidliganden wird eine zunächst nur ramanaktive B_1 -Schwingung infrarotaktiv. Im Infrarot-Spektrum einer Pentanlösung von **2a** werden in diesem Frequenzbereich vier der geforderten fünf Banden bei 2116 (w), 2029 (s), 1977 (vs), 1946 (m) cm^{-1} beobachtet, wobei sich lediglich die intensivste Bande der E-Rasse zuordnen läßt. Die entsprechenden Raman-Frequenzen werden bei 2120 (m), 2027 (s), 1996 (vs) und 1968 (m) cm^{-1} beobachtet. Die sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum zu beobachtende Valenzschwingung der CC-Doppelbindung erscheint mit relativ hoher Intensität bei (IR) 1731 (s) bzw. (Ra) 1734 (m) cm^{-1} .

2.1.2 Nucleophiler Angriff am 2,2-Difluorethenylisocyanidliganden

Mit Isocyanacetylen und 1-Isocyanpropin ist die Darstellung von zwei bis dahin unbekanntem Isocyanalkinen durch Pyrolyse geeigneter metallorganischer Vorstufen [8,11] möglich. Beiden Precursorkomplexen ist gemein, daß nicht die entsprechenden Isocyanalkine koordiniert sind. Vielmehr enthalten sie einen 1,2-dichlorierten Ethenylisocyanidliganden, der während der Pyrolyse einer Enthalogenierung unterliegt.

Die Synthese weiterer potentieller Precursor ist prinzipiell auf zwei Wegen denkbar. Der Aufbau von 1,2-dihalogenierten Ethenylisocyanidkomplexen mit weiteren Funktionalitäten könnte durch radikalische Alkylierung von Pentacarbonylcyanochromat mit geeigneten Alkylierungsmitteln erreicht werden (siehe Abschnitt 2.1.1). Dieser Weg erscheint aber nicht sehr vielversprechend, da die für die Synthese potentieller Zielmoleküle benötigten Alkylierungsmittel oft nicht kommerziell erhältlich sind bzw. eine sehr aufwendige Synthese erfordern. Zudem sind der Eignung der entsprechenden Reagenzien als Alkylierungsmittel aufgrund des radikalisch

verlaufenden Reaktionsmechanismus enge Grenzen gesetzt. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, von gut zugänglichen Isocyanidkomplexen auszugehen und diese durch organische Standardreaktionen weiter zu modifizieren.

Mit dem 2,2-difluorierten, vinylischen System stellen die Komplexe **2a** und **2b** hierfür geeignete Edukte dar. Sie sind in guten Ausbeuten und hoher Reinheit aus den Verbindungen **1a** bzw. **1b** durch Dechlorierung synthetisierbar und aufgrund des Pentacarbonylchromfragmentes ausreichend stabil, um weitere Umsetzungen zu ermöglichen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, kann nahezu jede Position dieser Komplexe Ziel eines nucleophilen Angriffes sein. Für den Aufbau weiterer Precusorkomplexe für Isocyanalkine ist jedoch lediglich der nucleophile Angriff an der terminalen CF_2 -Gruppe geeignet, der zu einem formalen Substitutionsprodukt führen sollte.

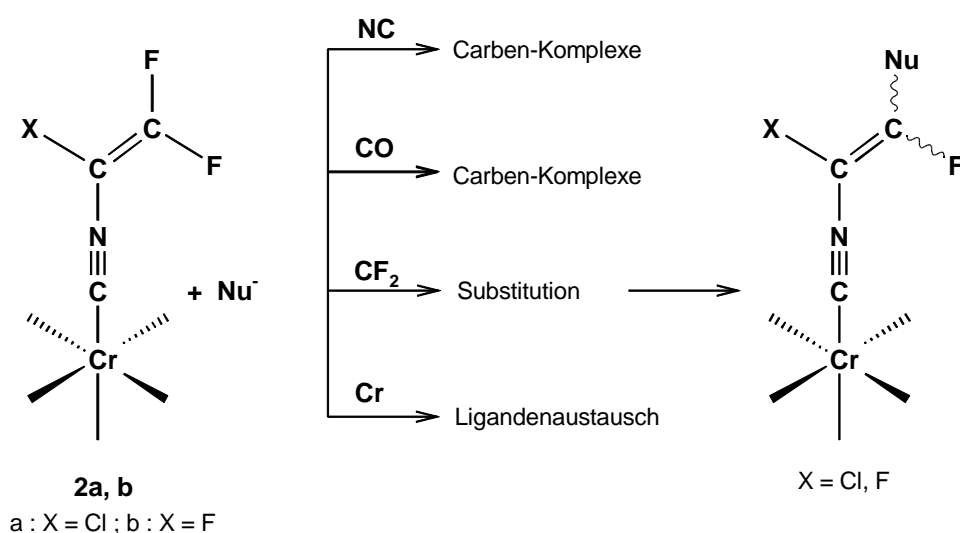
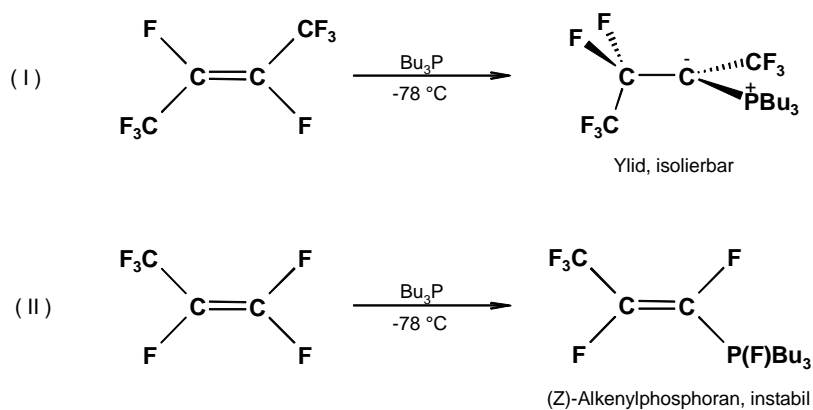


Abbildung 1 : Reaktionsmöglichkeiten von Pentacarbonyl(1-halogen-2,2-difluorethenylisocyanid)chrom **2a,b** mit Nucleophilen.

Der hinlänglich bekannte fundamentale Einfluß von Fluorsubstituenten auf Struktur und Eigenschaften von organischen Molekülen kann in Fluoralkenen zu einer Umkehrung der Reaktivität führen [26]. Stellen Alkene im "klassischen" Fall Substrate für einen elektrophilen Angriff dar, bei dem eine carbokationische Zwischenstufe durchlaufen wird, so weisen Fluoralkene eine erhöhte Neigung auf, mit nucleophilen Reagenzien zu reagieren. Untersuchungen über Reaktivität und

2. Allgemeiner Teil

Mechanismus der Umsetzung von Fluoralkenen mit Nucleophilen sind in Arbeiten von Burton *et al.* dokumentiert, bei denen tertiäre Phosphane als Nucleophile eingesetzt wurden [27]. Entscheidend für die Produktbildung bei diesen Reaktionen ist das Substitutionsmuster des Fluoralkens (Schema 5).



Schema 5 : Umsetzung von Octafluor-2-buten (I) und Hexafluorpropen (II) mit Tributylphosphan.

Findet der Angriff an einer vinylischen CFR_f -Gruppe wie im Octafluor-2-buten (I) statt, werden isolierbare Ylide erhalten. Die ungewöhnliche Stabilität solcher fluorierten Carbanionen wird mit dem induktiven Effekt der in β -Position zum carbanionischen Zentrum befindlichen Fluorsubstituenten erklärt (Abbildung 2, I). Wird unter den gleichen Bedingungen eine terminale CF_2 -Gruppe (II), wie sie auch in den Komplexen **2a** und **2b** vorliegt, mit einem Phosphan umgesetzt, entsteht nach Durchlaufen der gleichen postulierten Zwischenstufe $[\text{CF}_3\text{-CF}=\text{CR-PBu}_3][\text{F}]$ ein nicht isolierbares Alkenylphosphoran. Hier kann ein Carbanion nicht auftreten, da die negative Ladung in Nachbarschaft zu einem Fluoratom stehen würde, dessen mesomerer Effekt diese destabilisiert [26] (Abbildung 2, II).

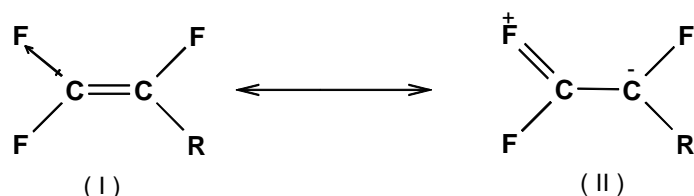
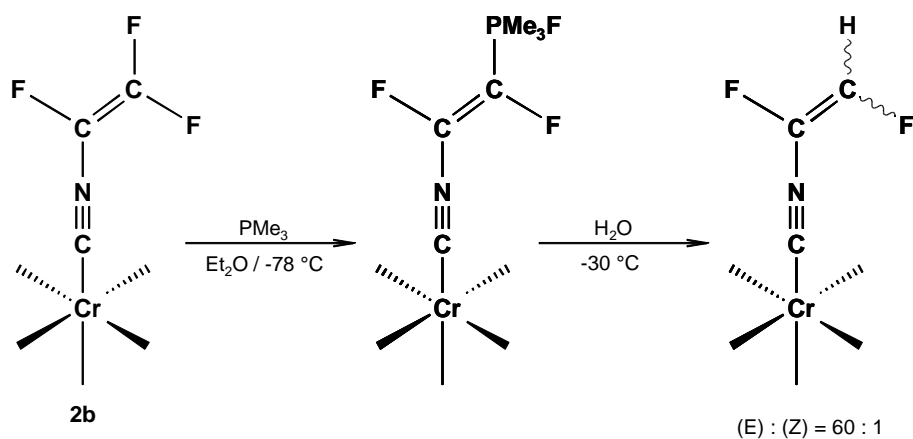


Abbildung 2 : Induktiver (I) und mesomerer (II) Effekt eines Fluorsubstituenten.

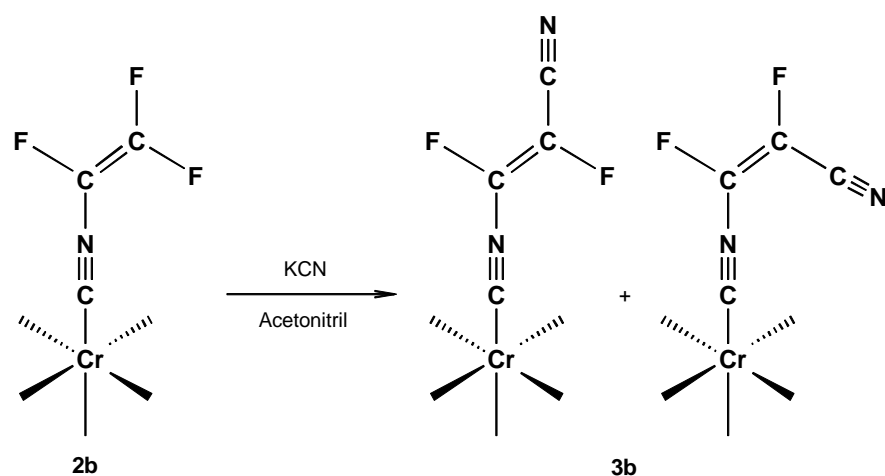
Daß diese Beobachtung auf die Fluoralkenfunktion in **2** übertragen werden kann, zeigt die in Schema 6 dargestellte Umsetzung von **2b** mit Trimethylphosphan [15]. Bei tiefen Temperaturen kann ein thermisch labiles, hydrolyseempfindliches Alkenylphosphoran mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Wie auch in der zitierten Arbeit [27] wird eine Regioselektivität zugunsten des (*Z*)-Isomeren beobachtet. Aufarbeitung durch Hydrolyse liefert Pentacarbonyl(1,2-difluorethenylisocyanid)chrom, dessen Pyrolyse neben dem "freien" Isocyanid Spuren von Isocyanacetylen ergibt [15].



Schema 6 : Bildung eines Alkenylphosphorans durch Umsetzung von Pentacarbonyl-(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** mit Trimethylphosphan und Hydrolyse zu (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluorethenylisocyanid)chrom.

2. Allgemeiner Teil

Schließlich zeigt die Beobachtung, daß Cyanidionen bereitwillig mit **2b** zum formalen Substitutionsprodukt Pentacarbonyl(2-cyan-1,2-difluorethenylisocyanid)chrom **3b** reagiert (Schema 7), daß die terminale CF₂-Gruppe in den Alkenylisocyanidkomplexen **2b** eine ideale Funktion zur weiteren Modifizierung dieser Isocyanidkomplexe darstellt. Durch die Wahl geeigneter Nucleophile wie metallierte Alkine ist ein Zugang zu einer Vielzahl von potentiellen metallorganischen Vorstufen für die sonst kaum zugänglichen "freien" Isocyanalkine möglich.



Schema 7 : Bildung von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(2-cyan-1,2-difluorethenylisocyanid)chrom **3b** durch Umsetzung von Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** mit Kaliumcyanid.

Die Einführung eines Substituenten in **2a** und **2b**, durch formale Substitution eines terminalen Fluoratoms der CF₂-Gruppe, führt zur Bildung von (*E*)/(*Z*)-Konfigurationsisomeren. In allen synthetisierten Systemen wird reproduzierbar die Bildung der Isomeren in einem ungleichen Verhältnis beobachtet. Mit Ausnahme des Alkenylphosphorans (Schema 6) ist die Regioselektivität jedoch nicht besonders ausgeprägt.

Besonders in der NMR-Spektroskopie erschwert das Auftreten der Isomeren die Interpretation der Spektren, da in diesen Systemen die Kerne der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Von besonderem Interesse sind daher solche Größen, die eine Unterscheidung der Isomeren ermöglichen.

Bei Umsetzungen, die vom Trifluorethylenisocyanidkomplex **2b** ausgehen, werden Produkte mit einer 1,2-Difluorethylenfunktionalität erhalten. In diesen Systemen ist eine Unterscheidung der Isomeren anhand der $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten möglich. Bei einer *trans*-Anordnung der Fluorsubstituenten (meist beim (*E*)-Isomeren) betragen die Kopplungskonstanten für die $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungen 110 - 130 Hz. Variabler sind die entsprechenden Kopplungskonstanten bei einer *cis*-Anordnung der Fluoratome. Die *cis*- $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungen sind jedoch immer deutlich kleiner und betragen oft nur wenige Hertz. In Abbildung 3 ist stellvertretend für die 1,2-difluorierten Ethenylisocyanidkomplexe das ^{19}F -NMR-Spektrum von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **7b** abgebildet.

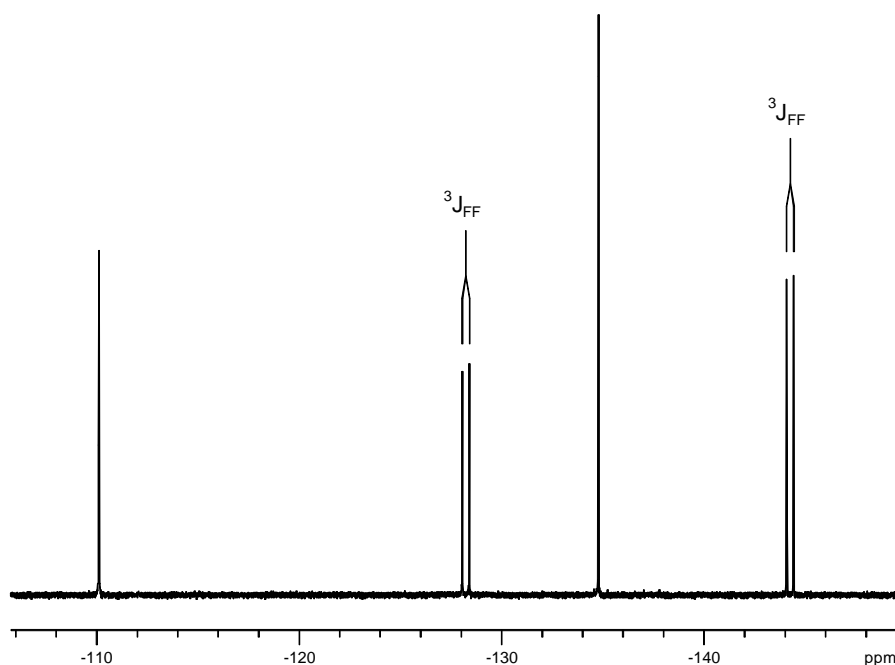


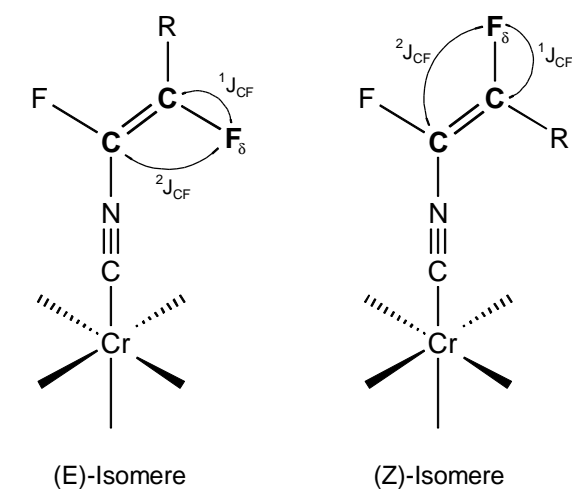
Abbildung 3 : ^{19}F -NMR-Spektrum von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **7b**.

Mit Hilfe der im ^{19}F -NMR-Spektrum getroffenen Zuordnung und des meist signifikanten Unterschiedes im Isomerenverhältnis ist in der Regel eine Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum anhand der Intensitäten möglich. Anderenfalls besteht die Möglichkeit, die fehlenden Informationen durch Aufnahme von ^{19}F - ^{13}C -Korrelationspektren zu erhalten.

2. Allgemeiner Teil

In den Isocyanidkomplexen, die nach Umsetzung von Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorethylenisocyanid)chrom **2a** isoliert werden, ist lediglich der Fluorsubstituent in β -Position vorhanden. Anstelle des Fluoratoms in α -Position ist in diesen Systemen ein Chlorsubstituent enthalten, so daß im ^{19}F -NMR-Spektrum für beide Signale nur je ein Singulett beobachtet werden kann. Eine eindeutige Zuordnung der Signale sowohl im ^{19}F - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum scheint auf den ersten Blick nicht möglich.

Ein Vergleich der bisher beschriebenen und in dieser Arbeit synthetisierten Isocyanidkomplexe mit einer 1,2-Difluorethylenfunktion zeigt, wie in Abbildung 4 dargestellt, drei weitere Gesetzmäßigkeiten, die eine Zuordnung der NMR-Signale zu den (*E*)/(*Z*)-Konfigurationsisomeren ermöglichen.



1. (*E*) - δ_{F} < (*Z*) - δ_{F}
2. (*E*) - $^1J_{\text{CF}}$ < (*Z*) - $^1J_{\text{CF}}$
3. (*E*) - $^2J_{\text{CF}}$ > (*Z*) - $^2J_{\text{CF}}$

Abbildung 4 : Darstellung der spektroskopischen Größen, die in den ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren eine zusätzliche Bestimmung der Konfiguration ermöglichen.

1. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Fluorsubstituenten am β -Kohlenstoffatom zeigt, daß die Signale der (*E*)-Isomeren mit *trans*-Stellung der Fluorsubstituenten in allen Systemen um etwa 10 ppm zu höherem Feld verschoben in Resonanz treten als die der (*Z*)-Isomeren mit einer *cis*-Anordnung der Fluorsubstituenten.

2. Die $^1J_{CF}$ -Kopplungskonstanten der vinyllischen Kohlenstoffatome (in β -Position zur Isocyanidfunktion) zum Fluorsubstituenten betragen bei den (*E*)-Isomeren 235 - 277 Hz, bei den (*Z*)-Isomeren 245 - 286 Hz, sind aber bei den erstgenannten immer um etwa 10 Hz kleiner.

3. Die $^2J_{CF}$ -Kopplungskonstanten der vinyllischen Kohlenstoffatome (in α -Position zur Isocyanidfunktion) zum Fluorsubstituenten in β -Position betragen bei den (*E*)-Isomeren 45 - 67 Hz, bei den (*Z*)-Isomeren 21 - 58 Hz, sind aber bei den erstgenannten immer um etwa 10 Hz größer.

In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der (*E*)/(*Z*)-Isomeren der 1,2-Difluorethenylisocyanidkomplexe aufgeführt.

Verbindung	dF (b-CF)			$^1J_{CF}$			$^2J_{CF}$		
	(<i>E</i>)	(<i>Z</i>)	D	(<i>E</i>)	(<i>Z</i>)	D	(<i>E</i>)	(<i>Z</i>)	D
R(CN-CF=CF-H) [15]	- 170.6	- 160.2	10.4	259			39		
R(CN-CF=CF ₂)* 2b [16]	- 112.5*	- 101.0*	11.5						
R(CN-CF=CF-CN) 3b [15]	- 165.8	-156.9	9.9	240	251	11	45	38	7
R(CN-CF=CF-CC-Ph) 6b	- 143.4	- 133.6	9.8	235	245	10	55	46	9
R(CN-CF=CF-C ₂ -TMS) 7b	- 144.3	- 134.8	9.5	237	246	9	54	45	9
R(CN-CF=CF-C ₂ -H) 8b	- 147.5	- 137.8	9.7	237	246	9	53	43	10
R(CN-CF=CF-CH ₃) 10b	- 134.4	- 126.1	8.3	255	260	5	56	21	35
R(CN-CF=CF-OCH ₃) 11b	- 155.8	- 150.2	5.6	277	286	11	67	58	9
R(CN-CF=CF-C ₄ -TMS) 12b	- 146.9	- 137.2	9.7	(230)	247			45	
R(CN-CF=CF-C ₄ -H) 13b	- 148.5	- 138.6	9.9						

Tabelle 1 : Chemische Verschiebung [ppm] der terminalen Fluoratome sowie die $^1J_{CF}$ -Kopplungskonstanten [Hz] des β -C-Atoms und $^2J_{CF}$ -Kopplungskonstanten [Hz] des α -C-Atoms der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren. (Δ = Betrag der Differenz der chemischen Verschiebung bzw. Kopplungskonstanten der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren; R = (CO)₅Cr; * = als (*E*) bzw. (*Z*) wird das Fluoratom in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zum Halogensubstituenten am α -C-Atom bezeichnet).

2. Allgemeiner Teil

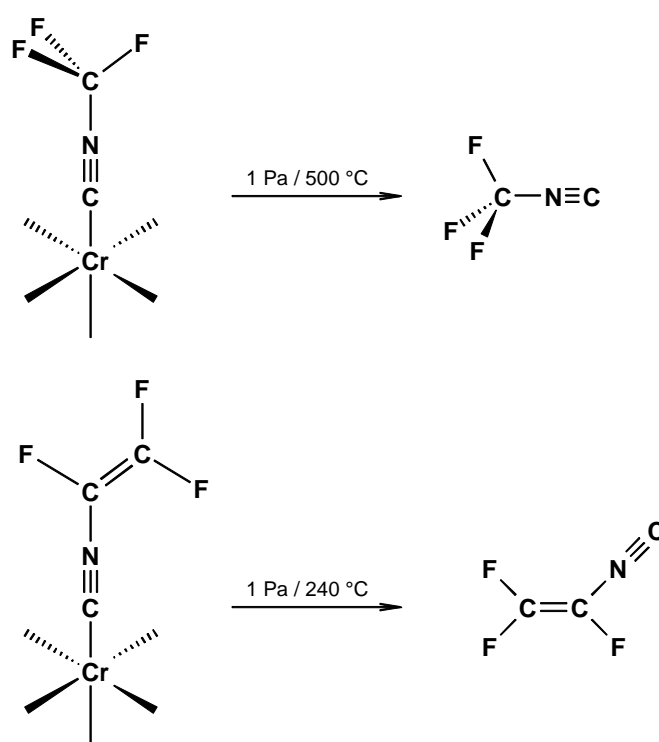
Die eindeutige Bestimmung der Konfiguration der Verbindungen mit einem monofluorierten Ethenylfragment ist nur anhand von Einkristallstrukturuntersuchungen möglich. Von der Verbindung **8a** konnte ein Einkristall aus einer isomerenreinen Lösung erhalten werden (siehe Abschnitt 2.3.1, Abbildung 10). Die Verfeinerung der Röntgenkristallstrukturanalyse ergab für diesen eine (*E*)-Konfiguration. Die spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt, daß auch in diesem Fall die für die difluorierten Ethenylisocyanidkomplexe gefundenen drei oben genannten Gesetzmäßigkeiten zutreffen. Wird nun die Konfiguration aller in dieser Arbeit erhaltenen 1-Chlor-2-fluorethenylisocyanidkomplexe z.B. anhand der unter **1.** beschriebenen chemischen Verschiebung bestimmt, folgen auch die Kopplungskonstanten den unter **2.** und **3.** aufgestellten Regeln. In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen und die relevanten Kopplungskonstanten dieser Verbindungen aufgeführt. Die Konfiguration wird im folgenden entsprechend der oben genannten Gesetzmäßigkeiten festgelegt.

Verbindung	dF			¹ J _{CF}			² J _{CF}		
	(<i>E</i>)*	(<i>Z</i>)*	D	(<i>E</i>)*	(<i>Z</i>)*	D	(<i>E</i>)*	(<i>Z</i>)*	D
R(CN-CCl=CF ₂)** 2a	- 89.6	- 82.3	7.3	294	300	6	51	39	12
R(CN-CCl=CF-CN) 3a	- 131.7	- 123.8	7.9	256	259	3	46	33	13
R(CN-CCl=CF-C ₂ -TMS) 7a	- 109.6	- 105.0	4.6	250	254	4	56	43	13
R(CN-CCl=CF-C ₂ -H) 8a	- 110.5	- 105.5	5.0	251	254	3	52	40	12
R(CN-CCl=CF-CH ₃) 10a	- 97.9	- 93.4	4.5	267	271	4			

Tabelle 2 : Chemische Verschiebung [ppm] des Fluoratoms sowie die ¹J_{CF}- und ²J_{CF}-Kopplungskonstanten [Hz] der monofluorierten Ethenylisocyanidkomplexe. (Δ = Betrag der Differenz der chemischen Verschiebung bzw. Kopplungskonstanten der Konfigurationsisomere; R = (CO)₅Cr; * = Die Bestimmung der (*E*)/(*Z*)-Konfiguration ist nur für **8a** bestätigt und wird für die anderen Verbindungen wie beschrieben festgelegt; ** = als (*E*) bzw. (*Z*) wird das Fluoratom in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zum Halogensubstituenten am α-C-Atom bezeichnet).

2.1.4 Pyrolyse von Pentacarbonylisocyanidkomplexen

Trotz der Vielzahl der bisher bekannten Isocyanidkomplexe sind nur wenig Versuche unternommen worden, die Isocyanide aus den entsprechenden metallorganischen Vorstufen freizusetzen. Wie Lentz berichtet, kann die Vakuumpyrolyse von Pentacarbonyl(isocyanid)chromkomplexen diese Möglichkeit bieten [28] (Schema 8).



Schema 8 : Pyrolyse zur Freisetzung der am Pentacarbonylchromfragment koordinierten Isocyanide am Beispiel der Trifluormethyl- und Trifluorethenylisocyanidkomplexe.

Die in dieser Arbeit verwendete Pyrolyseapparatur besteht aus einer schliffettfreien Hochvakuumapparatur ($p < 10^{-3}$ Pa) mit drei Kühlfallen, einem Ofen mit 30 cm langer Heizzone, einem austauschbaren Glasrohr und einem Quadropolmassenspektrometer. Eine Skizze der Pyrolyseapparatur ist in Abbildung 5 dargestellt.

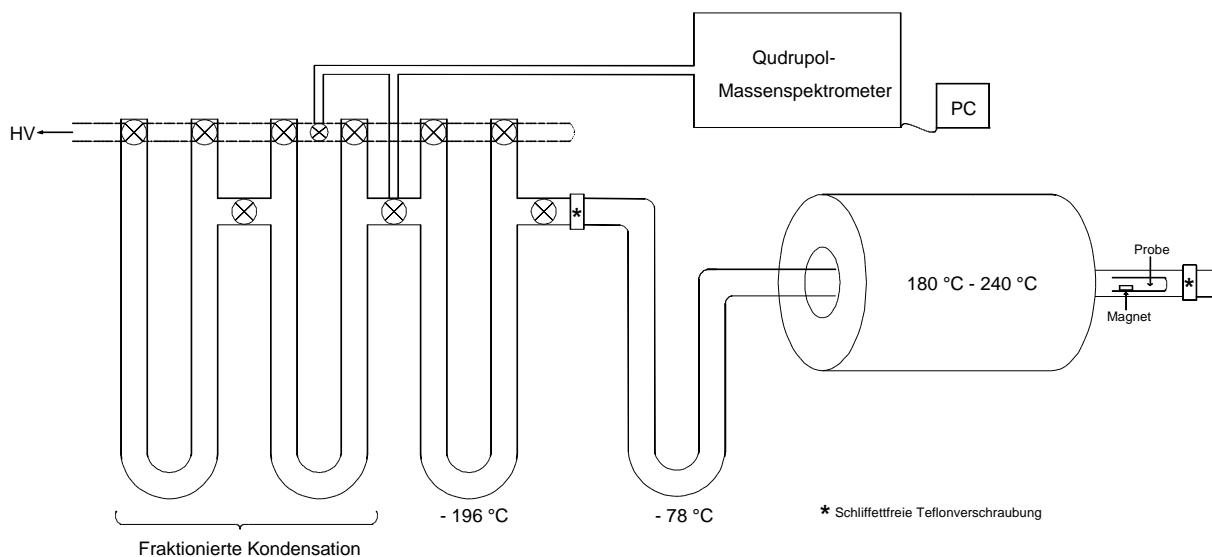
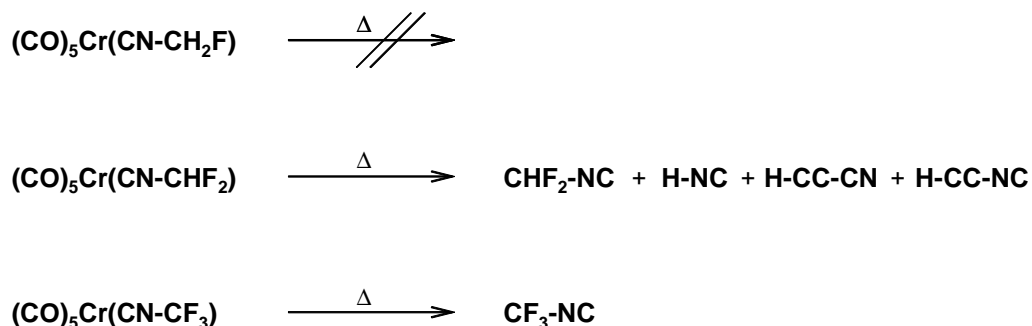


Abbildung 5 : Schematische Darstellung der verwendeten Pyrolyseapparatur.

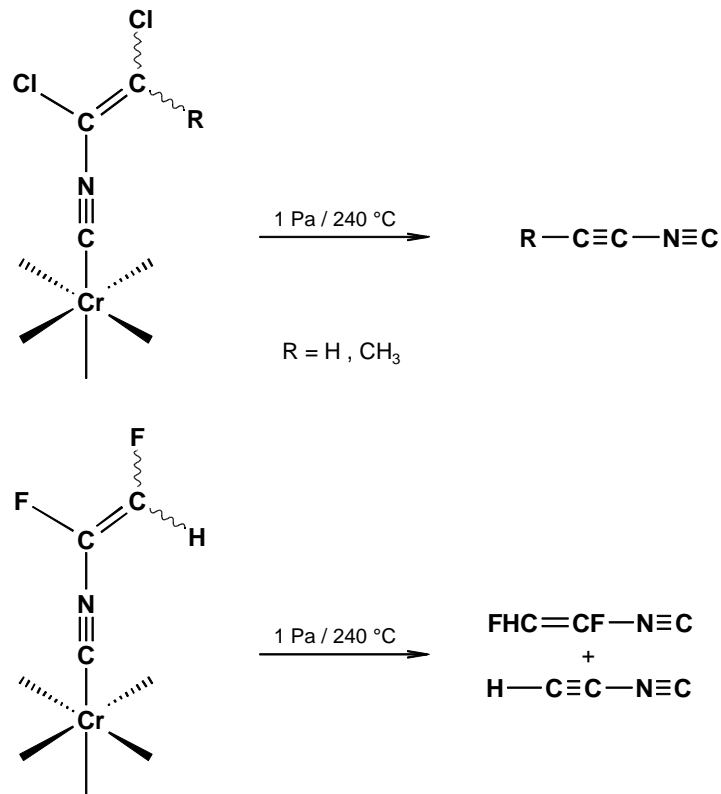
Für die Pyrolyse werden 1 - 2 mmol des Precursorkomplexes und ein Magnet in ein Probenbehältnis (kleines Reagenzglas) gegeben und im Pyrolyserohr vorgelegt. Der Magnet im Probenbehälter ermöglicht das Verschieben der Probe während der Pyrolyse. Im Hochvakuum von anfänglich $p < 0.1$ Pa wird der Precursor durch eine auf 180 - 280 °C erhitzte Heizzone sublimiert. Die Pyrolyse ist an der Abscheidung eines Chromspiegels in der Heizzone und eines Druckanstieges aufgrund des freigesetzten Kohlenmonoxids zu erkennen. Durch Verschieben der Probe kann die Entfernung der Probe zur Heizzone und damit die Sublimationsgeschwindigkeit bzw. der Druck in der Apparatur variiert werden. Der Druck während der Pyrolyse hat entscheidenden Einfluß auf Art und Ausbeute der gebildeten Pyrolyseprodukte. Die besten Ergebnisse werden bei einem Pyrolysedruck von etwa 0.1 - 1 Pa erzielt. Es erweist sich als zweckmäßig, direkt hinter der Heizzone eine Kühlfalle anzubringen, um die Resublimation nicht pyrolysierten Precursors in der Hochvakuumapparatur zu verhindern. Durch die Kühlfallen der Hochvakuumapparatur kann eine Trennung der unterschiedlichen Pyrolysegase ermöglicht werden. Zwischen den Kühlfallen ist eine Verbindung zu einem Quadropolmassenspektrometer vorhanden, welches erste Hinweise auf die gebildeten Produkte liefert und eine Optimierung der Pyrolyseparameter während der Versuchsdurchführung ermöglicht.

Die bisher beschriebenen Vakuumpyrolysen verlaufen mit unterschiedlichem Erfolg. Dies zeigt sich sehr deutlich bei der Pyrolyse der fluorierten Methylisocyanid-Komplexe.



Schema 9 : Pyrolyse der Monofluor-, Difluor- und Trifluormethylisocyanidkomplexe.

Aus der Reihe Fluormethyl-, Difluormethyl- und Trifluormethylisocyanid, jeweils am Pentacarbonylchromfragment koordiniert, lässt sich, wie in Schema 9 dargestellt, lediglich aus letzterem einheitlich das Isocyanid freisetzen [29], während Fluormethylisocyanid unter diesen Bedingungen nicht darstellbar ist [30]. Am interessantesten verläuft die Pyrolyse des Precursors für Difluormethylisocyanid. Neben dem gewünschten Isocyanid und großen Mengen Cyanwasserstoff können auch Spuren von Cyanacetylen (Propinnitril) und Isocyanacetylen (Isocyanethin) nachgewiesen werden [30]. Diese Beobachtung führte schließlich zur gezielten Synthese von Isocyanacetylen durch Pyrolyse von Pentacarbonyl(1,2-dichlor-ethenylisocyanid)chrom [8] (Schema 10).



Schema 10 : Pyrolyse der 1,2-Dichlorethenyl-, 1,2-Dichlor-1-propenyl- und 1,2-Difluorethenylisocyanidkomplexe.

Aus den in Schema 10 dargestellten Pyrolyseexperimenten können drei Erkenntnisse gewonnen werden.

1. Unter günstigen Bedingungen kann die Bildung der "freien" Ethenylisocyanide zugunsten der durch Dechlorierung entstehenden Isocyanalkine unterdrückt werden [8].
2. Wie die erfolgreiche Vakuumpyrolyse von Pentacarbonyl(1,2-dichlor-1-propenylisocyanid)chrom zu 1-Isocyanpropin zeigt, ist durch Pyrolyse auch die Darstellung längererkettiger Isocyanalkine möglich [11].
3. Der Nachweis von Spuren von Isocyanacetylen in den Pyrolyseprodukten von Pentacarbonyl(1,2-difluorethenylisocyanid)chrom [15] zeigt, daß auch eine Defluorierung während der Pyrolyse möglich ist, was angesichts der erhöhten CF-Bindungsstärke im Vergleich zur CCl-Bindung bemerkenswert ist.

Die fundamentale Beobachtung, daß die Pyrolyse nicht nur die Freisetzung der koordinierten vinylischen Isocyanide, sondern auch die Bildung von Isocyanalkinen durch Enthologenierung bewirken kann, eröffnet die Möglichkeit eines neuen und systematischen Zuganges zu den bisher nahezu unbekanntem Isocyanalkinen. Ihre Charakterisierung soll schließlich das Auffinden dieser Verbindungen in interstellaren Molekülwolken ermöglichen und so das Verständnis für die molekularen Vorgänge im interstellaren Raum erweitern.

2.2 Auf dem Weg zum Cyanisocyanacetylen

Obwohl Dicyanacetylen (Butindinitril) schon 1909, also gut 10 Jahre vor Cyanacetylen (Propinnitril) erstmals synthetisiert wurde [31], sind bis vor kurzen nur wenige spektroskopische Untersuchungen beschrieben worden [32,33]. Dies mag am Fehlen eines permanenten Dipolmomentes liegen, das einen radioastronomischen Nachweis dieses potentiell interstellaren Moleküls verhindert. Das Objekt ausführlicherer Untersuchungen wurde Dicyanacetylen erst nachdem eine Voyagermission im Infrarot-Emissionsspektrum des Saturnmondes Titan eine Bande bei 478 cm^{-1} detektierte, die dem Dicyanacetylen zugeschrieben wird [34]. Wenig später sind hochaufgelöste Rotationsschwingungsspektren von Winther *et al.* beschrieben worden [35]. Das für einen Nachweis im interstellaren Raum wesentlich besser geeignete, da mit einem permanenten Dipolmoment versehene Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropinnitril) **5** entzog sich jedoch weiterhin jeglicher Untersuchung, da ein präparativer Zugang zu diesem Molekül fehlte.

Smith *et al.* beschrieb 1993 ein Experiment, bei dem in einer Argonmatrix isoliertes Dicyanacetylen einer mehrstündigen gepulsten UV-Laserbestrahlung einer Wellenlänge von 235 nm ausgesetzt wird [13]. Die dabei erhaltenen neuen Infrarot-Banden können, verglichen mit "state-of-the-art" *ab initio* Rechnungen [36], den fünf Grundschwingungen und einer Reihe von Kombinationsschwingungen von Cyanisocyanacetylen **5** zugeordnet werden und gelten als erster Nachweis dieses

äußerst interessanten linearkonjugierten Moleküls. Dieses Verfahren ermöglicht es jedoch nicht die für einen radioastronomischen Nachweis so wichtige Rotationskonstante zu bestimmen. Hierfür bleibt es weiterhin unerlässlich, einen präparativen Zugang zu Cyanisocyanacetylen **5** zu suchen.

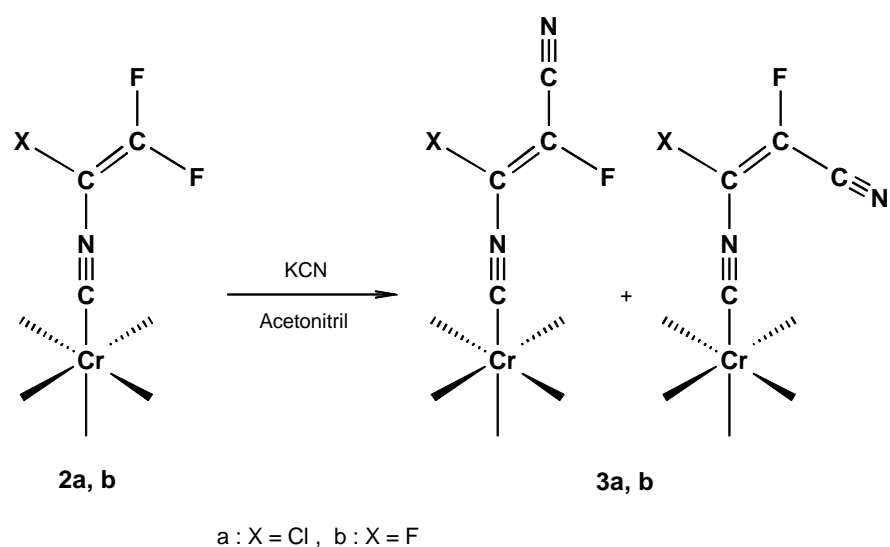
2.2.1 Synthese des Precursors für Cyanisocyanacetylen

Ein vielversprechender Precursor für das freie Cyanisocyanacetylen **5** wurde mit Pentacarbonyl(2-cyan-1,2-difluorethenylisocyanid)chrom **3b** bereits in eigenen Vorarbeiten synthetisiert (Schema 11) [15]. Die nur geringen Ausbeuten, der relativ hohe Substanzbedarf für eingehende Pyrolyseexperimente sowie Schwierigkeiten bei der Analyse der gebildeten Pyrolyseprodukte während des Experimentes ließen jedoch noch keine Versuche zur Freisetzung des Isocyanidliganden zu.

Nachdem Versuche zur Einführung eines Cyanidsubstituenten in den komplexierten Trifluorethenylisocyanidliganden über die fluoridkatalytische Reaktion mit Cyan(trimethyl)silan lediglich ein Produktgemisch mit nur mäßigen Produktkonzentrationen lieferten, zeigte sich, daß die Löslichkeit von Kaliumcyanid in Acetonitril ausreichend ist, um eine befriedigende Umsetzung zu erzielen [15]. Für die nur mäßigen Ausbeuten, die bei der Umsetzung des Trifluorethenylisocyanidkomplexes **2b** 35 % nicht übersteigen, sind auch hier wahrscheinlich die während der Reaktion frei werdenden Fluoridionen verantwortlich. Vor allem eine erhöhte Zugabe von Kaliumcyanid und längere Reaktionszeiten führen schnell zu Folgereaktionen, deren Produkte nicht isoliert werden können.

Eine wesentlich bessere Ausbeute wird bei der Umsetzung des ebenfalls als Eduktkomplex für eine Precursorsynthese geeigneten Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorethenylisocyanid)chrom-Komplexes **2a** erzielt. Die höchsten Reaktionsumsätze werden bei Zugabe von drei Äquivalenten Kaliumcyanid zu einer gesättigten Lösung des Komplexes **2a** in Acetonitril, einer leicht erhöhten Reaktionstemperatur von 45 °C und einer Reaktionszeit von etwa 45 Minuten erzielt. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum

der Reaktionslösung lässt sich durch Integration der Signale das Produkt / Edukt Verhältnis auf etwa 3 : 1 abschätzen. Die im Vergleich zum Edukt deutlich erhöhte Polarität von **3a**, ermöglicht eine bequeme chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel. Das Verhältnis der (*E*)/(*Z*)-Konfigurationsisomeren von 1 : 1.3 weist, wie auch bei der Umsetzung des Komplexes **2b**, eine erstaunliche Konstanz auf, die von der Reaktionsführung unabhängig ist.



Schema 11 : Bildung der Precursor **3a** und **3b** für Isocyanpropinnitril **5** durch Reaktion von **2a** und **2b** mit Kaliumcyanid.

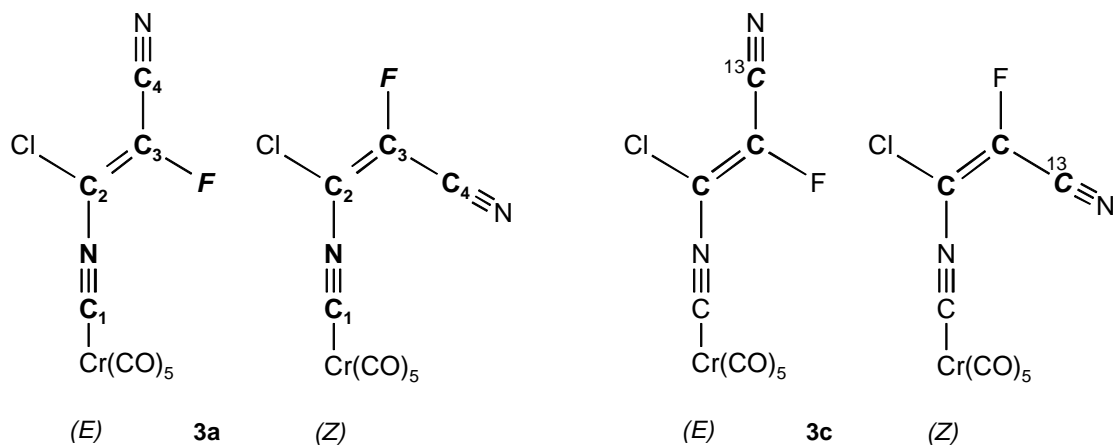
Mit der Synthese von **3a** gelingt die Darstellung eines zweiten möglichen Pyrolyseprecursors für die Erzeugung von "freiem" Cyanisocyanacetylen. Dabei gibt die im Vergleich zu **3b** deutlich erhöhte Ausbeute von rund 70 % **3a** bei der Suche nach geeigneten Pyrolysebedingungen deutlich den Vorzug, zumal eine ClF-Eliminierung bessere Ausbeuten verspricht als eine F₂-Eliminierung, wie sie bei der Darstellung von **5** durch Pyrolyse von **3b** nötig wäre.

2.2.2 Charakterisierung des Precursors für Cyanisocyanacetylen

Pentacarbonyl(1-chlor-2-cyan-2-fluorethenylisocyanid)chrom **3a** wird nach der Sublimation als ein gelbes Feststoffgemisch der (*E*)/(*Z*)-Isomeren mit einem Schmelzpunkt von 62 °C erhalten. Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die vorgeschlagene Zusammensetzung. Der Molpeak bei $m/z = 322$ entspricht der Summenformel $C_9ClCrFN_2O_5$. **3a** zeigt das typische Fragmentierungsmuster von Metallcarbonylkomplexen. Charakteristisch ist das Auftreten der Fragmentionen nach Abspaltung von 1 - 5 Äquivalenten Kohlenmonoxid, wobei sich dem Basispeak bei $m/z = 182$ die Summenformel $C_4ClCrFN_2$ entsprechend einer Fragmentation nach Abspaltung aller fünf Carbonylliganden zuordnen lässt. Das berechnete und das experimentell bestimmte Isotopenmuster des Moleküllions stimmen überein.

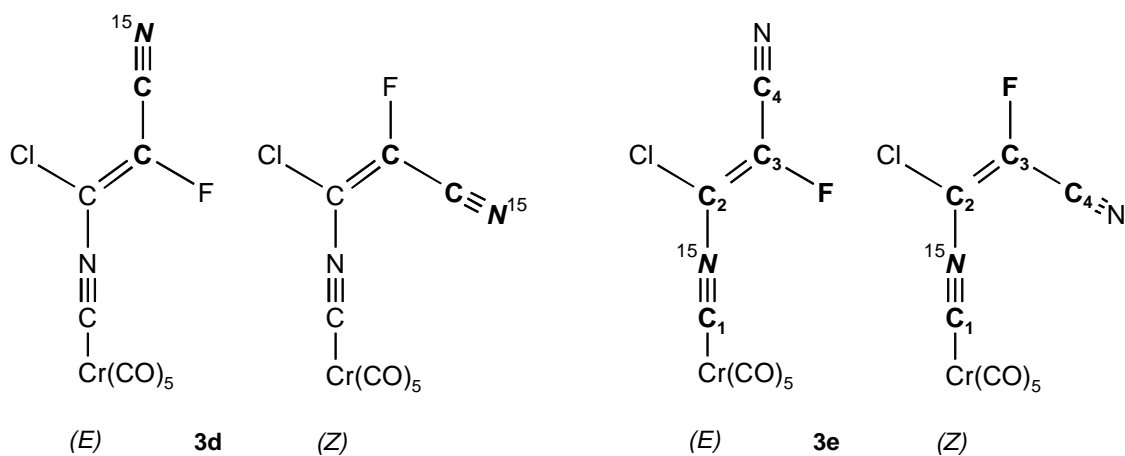
Da trotz zahlreicher Kristallisationsversuche keine für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, erfolgt die Struktursicherung im wesentlichen anhand der NMR-spektroskopischen Daten. Diese sind in diesem Fall ausreichend struktursichernd, da durch Isotopenmarkierungsexperimente mehrere Isotopomere zur Verfügung stehen.

Die Einführung eines Cyanidsubstituenten in **2a** führt im ^{19}F -NMR Spektrum zu einer Hochfeldverschiebung der Signale von gut 40 ppm und lässt diese bei allen vier synthetisierten Isotopomeren bei etwa -124 ppm für das (*Z*)- und -132 ppm für das (*E*)-Isomere erscheinen. Der Austausch des α -ständigen Fluoratom gegen ein Chloratom reduziert erwartungsgemäß die Multiplizität der Signale des Isotopomeren höchster natürlicher Häufigkeit bezüglich der Kohlenstoff- und Stickstoffatome auf je ein beobachtbares Singulett pro Isomer. Im Isotopomeren **3e** mit der ^{15}N -markierten Isocyanidfunktion wird aufgrund des Kernspins von 1/2 des ^{15}N -Nuklids eine Dublettaufspaltung beobachtet. Eine entsprechende $^3J_{FN}$ -Kopplung im Isotopomeren mit einer ^{15}N -Markierung der Nitrilfunktion wird dagegen nicht beobachtet. Die Kopplungskonstanten sind der Abbildung 6 zu entnehmen.



3a	$^1J_{FC3}$	$^2J_{FC2}$	$^2J_{FC4}$	$^4J_{FC1}$
(E)-Isomere	256	46	40	5
(Z)-Isomere	259	33	40	6

3c	$^1J_{CC}$	$^2J_{CC}$
(E)-Isomere	113	11
(Z)-Isomere	116	13



3d	$^1J_{NC}$	$^2J_{NC}$
(E)-Isomere	17	4
(Z)-Isomere	18	3

3e	$^1J_{NC1}$	$^1J_{NC2}$	$^2J_{NC3}$	$^3J_{NC4}$	$^3J_{NF}$
(E)-Isomere	22	30	7		3
(Z)-Isomere	22	30	2	3	3

Abbildung 6 : Kopplungskonstanten (Beträge) [Hz] die aus den ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren der Verbindungen **3a**, **3c-e** ermittelt werden konnten.

2. Allgemeiner Teil

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind alle erwarteten Signale zu beobachten und ermöglichen eine eindeutige Zuordnung. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** mit natürlicher Häufigkeit der ^{13}C -Isotopen ist in Abbildung 7 dargestellt.

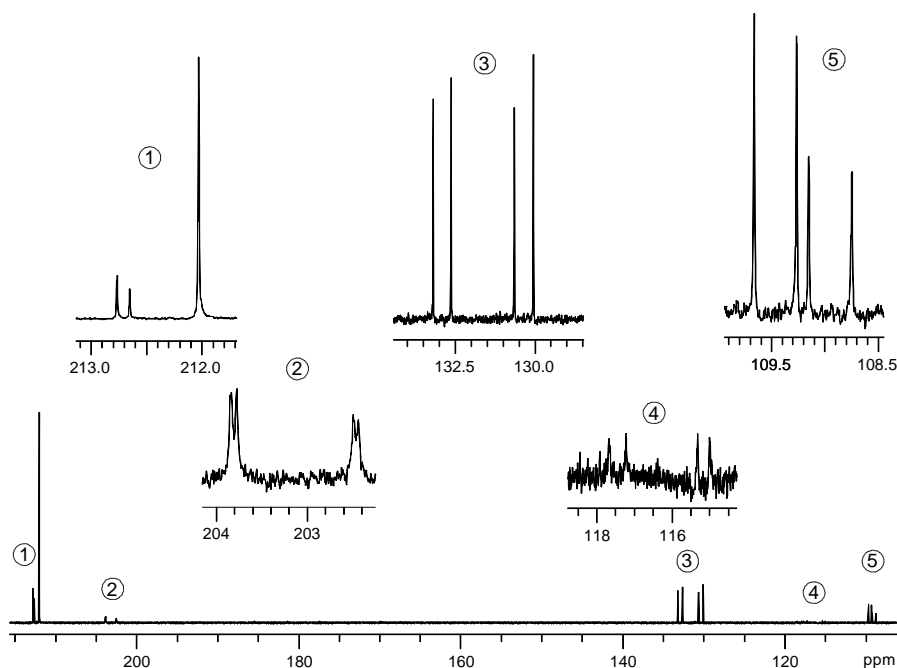


Abbildung 7 : ^{13}C -NMR-Spektrum von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-cyan-2-fluorethenylisocyanid)chrom **3a**.

Bei tiefstem Feld erscheinen die direkt am Chrom koordinierten Kohlenstoffatome. Das Signal höchster Intensität kann den vier zum Isocyanid *cis*-ständigen Carbonylliganden zugeordnet werden und tritt in beiden Isomeren bei 212.0 ppm in Resonanz. Mit 212.6 und 212.8 ppm leicht tieffeldverschoben erscheinen die Signale der *trans*-ständigen Carbonylkohlenstoffatome. Die Signale geringer Intensität bei 203.8 und 202.5 ppm sind den Isocyanidkohlenstoffatomen zuzuordnen. Sie erfahren durch die in Systemen dieser Art kaum zu beobachtende $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung eine Dublettaufspaltung.

Die Signale der vinylichen Kohlenstoffatome werden in ihrer Lage zueinander stark vom β -ständigen Substituenten beeinflusst. Die vier Resonanzen zwischen 132 und 115 ppm erscheinen durch Kopplung zum Fluoratom zu Dubletts aufgespalten.

Die in ihrem Betrag deutlich unterschiedlichen ^{13}C - ^{19}F -Kopplungskonstanten ermöglichen jedoch eine eindeutige Zuordnung der Signale. Das β -Kohlenstoffatom tritt im (*E*)-Isomeren bei 131.9, im (*Z*)-Isomeren bei 131.1 ppm in Resonanz. Die α -Kohlenstoffatome erscheinen bei 117.5 bzw. 115.2 ppm.

Das Kohlenstoffatom des Cyanidsubstituenten ist von allen sechs chemisch inäquivalenten Kohlenstoffkernen bei höchstem Feld zu finden. Im (*E*)-Isomeren tritt es bei 108.9 ppm, im (*Z*)-Isomeren bei 109.4 ppm in Resonanz. Durch Isotopenmarkierungsexperimente ist es möglich, drei verschiedene Kopplungskonstanten zu ermitteln.

Die Synthese der ^{15}N -markierten Verbindungen ermöglicht die bequeme Bestimmung der chemischen Verschiebung dieser Kerne sowie die Ermittlung zusätzlicher, sonst nicht zu beobachtender Kopplungskonstanten. Im ^{15}N -NMR-Spektrum tritt das Isocyanidstickstoffatom bei -202.1 bzw. -204.4 ppm in Resonanz. Das Stickstoffatom der Cyanidfunktion erscheint mit -91.9 und -90.5 ppm bei deutlich tieferem Feld. Die ermittelten Kopplungskonstanten sind der Abbildung 6 zu entnehmen.

Für die drei infrarotspektroskopisch untersuchten Komplexe **3a**, **3c**(- ^{13}CN) und **3d**(- C^{15}N) werden nahezu identische Infrarot-Spektren erhalten. In den Infrarot-Spektren der Pentanlösungen ist im wesentlichen die sehr intensive Carbonylschwingung der E-Rasse bei 1987 cm^{-1} zu beobachten. Das in Richtung zu kleineren Wellenzahlen stark verbreiterte Signal weist zwei Schultern bei etwa 1977 und 1955 cm^{-1} auf. Bei höherer Frequenz können zwei sehr schwache Banden bei 2114 und 2028 cm^{-1} beobachtet werden. Die Valenzschwingung der Nitrilfunktion, die aufgrund der Konjugation bei etwa 2200 cm^{-1} gefunden werden müsste und einen Isotopeneffekt zeigen sollte kann in den Infrarot-Spektren nicht beobachtet werden.

In den Raman-Spektren sind die Banden bei höheren Wellenzahlen deutlich intensiver. Die wahrscheinlich der Isocyanidvalenzschwingung zuzuordnende Bande, die in den Infrarot-Spektren nur angedeutet ist, wird in den Raman-Spektren unabhängig vom Isotopomeren mit mittlerer Intensität bei 2115 cm^{-1} beobachtet.

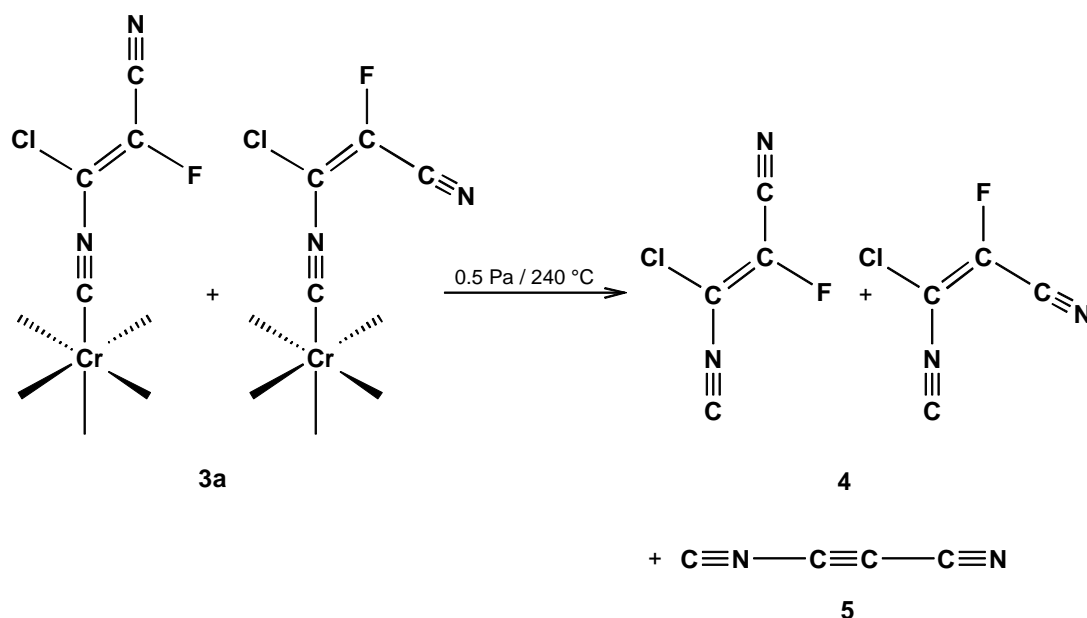
Im Bereich der Nitril-Moden werden im unmarkierten Komplex **3a** drei Banden beobachtet, von denen die bei 2222 cm^{-1} die höchste Intensität aufweist. Erwartungsgemäß wird aufgrund der zunehmenden reduzierten Masse der Nitrilfunktion von **3a** ($^{12}\text{C}^{14}\text{N}$) über **3d** ($^{12}\text{C}^{15}\text{N}$) nach **3c** ($^{13}\text{C}^{14}\text{N}$) die Valenzschwingung bei kleineren Wellenzahlen beobachtet. In **3d** erscheint die Bande bei 2198 cm^{-1} , in **3c** bei 2175 cm^{-1} .

2.2.3 Pyrolyse des Precursors für Cyanisocyanacetylen

Die Darstellung von Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropinnitril) **5** erfordert die Vakuumpyrolyse des Precursorkomplexes Pentacarbonyl(1-chlor-2-cyan-2-fluorethenylisocyanid)chrom **3a**. Die Pyrolyse erfolgt in der unter Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Apparatur.

Für die Pyrolyse wird der Precursorkomplex in einer Entfernung von etwa 3 cm zu der auf 240 °C geheizten Pyrolysezone vorgelegt. Bei einem anfänglichen Druck von $p < 0.1\text{ Pa}$ ist eine allmähliche Sublimation des Komplexes zu beobachten. Unpyrolysiertes **3a** wird direkt hinter der Pyrolysezone in einer -78 °C kalten Kühlfalle resublimiert. Nach etwa zehn Minuten ist im Pyrolyserohr deutlich die Abscheidung eines Chromspiegels zu erkennen. Der Druck in der Apparatur steigt währenddessen durch freiwerdendes Kohlenmonoxid an. Die Pyrolysegeschwindigkeit und damit die Bildung von Kohlenmonoxid wird durch Verschieben der Probe so eingestellt, daß ein Kohlenmonoxid-Partialdruck von $0.5 - 1\text{ Pa}$ herrscht. Die gebildeten Pyrolyseprodukte werden in eine -196 °C kalte Kühlfalle geleitet. Auf diese Weise lassen sich etwa 2 mmol des Komplexes in einem Zeitraum von 3 - 4 Stunden pyrolysieren. Nach Beendigung der Pyrolyse werden die Pyrolysegase durch fraktionierte Kondensation bei 0.1 Pa und -100 °C in eine -196 °C kalte Kühlfalle gepumpt. In der auf -196 °C gekühlten Falle kann das Zielmolekül Isocyanpropinnitril **5** nachgewiesen werden. In der auf -100 °C gekühlten Kühlfalle

verbleibt in wesentlichen das "freie" Isocyanid (*E*)/(*Z*)-3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril **4**.



Schema 12 : Pyrolyse von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-cyan-2-fluorethenylisocyanid)-chrom **3a** zur Freisetzung von (*E*)/(*Z*)-3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril **4** und Bildung von Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropennitril) **5**.

(*E*)/(*Z*)-3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril **4** ist eine unter Normalbedingungen instabile Verbindung, die den für Isocyanide charakteristischen unangenehmen Geruch aufweist. In kondensierter Phase tritt schon bei -78 °C eine allmähliche Zersetzung ein. In der Gasphase ist **4** selbst bei kleinen Drücken von etwa 5 - 10 Pa nicht stabil. Innerhalb kürzester Zeit wird die Bildung einer schwarzen Flüssigkeit hoher Viskosität beobachtet, so daß die Aufnahme von Gasphasen-Infrarot-Spektren unter Normalbedingungen nicht möglich ist. In verdünnter Lösung ist es jedoch bei -45 °C ausreichend stabil, um die Aufnahme von NMR-Spektren zu gewährleisten.

2. Allgemeiner Teil

Die Charakterisierung des Ethenylisocyanides **4** erfolgt anhand der ein- und zweidimensionalen ^{19}F - und ^{13}C -NMR Spektren.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind neben wenigen weiteren Signalen, die nur etwa 15 % der Gesamtintensität ausmachen und nicht zugeordnet werden können, deutlich die zwei Singulets der Fluoratome im (*E*)- und (*Z*)-Isomeren zu beobachten. Werden die Signale dem (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren nach den im Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Gesichtspunkten für Ethenylisocyanidkomplexe zugeordnet, tritt das Fluoratom im (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren bei -121.1 bzw. -114.5 ppm in Resonanz.

Die Stabilität von **4** in Lösung ist zwar ausreichend um eine direkte Observation der ^{13}C -Resonanzen zu ermöglichen, dies jedoch nur bei gleichzeitiger Entkopplung des Fluorkernes. Ein derartiges $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum zeigt im wesentlichen drei Paare von Signalen bei etwa 109, 134 und 181 ppm. Ein Aussage, ob es sich bei diesen Signalen tatsächlich um die der Kohlenstoffatome in **4** handelt und wie diese zugeordnet werden können, ist anhand solch eines Spektrums nur bedingt möglich.

Zuverlässigere Aussagen lassen sich anhand eines ^{19}F - ^{13}C -Korrelationspektrums treffen. Wird während der Aufnahme des Korrelationsspektrums eine ^{13}C - ^{19}F -Kopplung zugelassen, können aus den ^{13}C -Satelliten der ^{19}F -Signale die entsprechenden Kopplungskonstanten ermittelt werden. Dies ermöglicht eine Zuordnung der Signale. Ein derartiges Korrelationsspektrum (HMBC) der Verbindung **4** ist in Abbildung 8 dargestellt. Es zeigt für das in geringerer Konzentration vorliegende (*E*)-Isomere drei, für das (*Z*)-Isomere lediglich zwei Korrelationen von ^{19}F - und ^{13}C -Resonanzen.

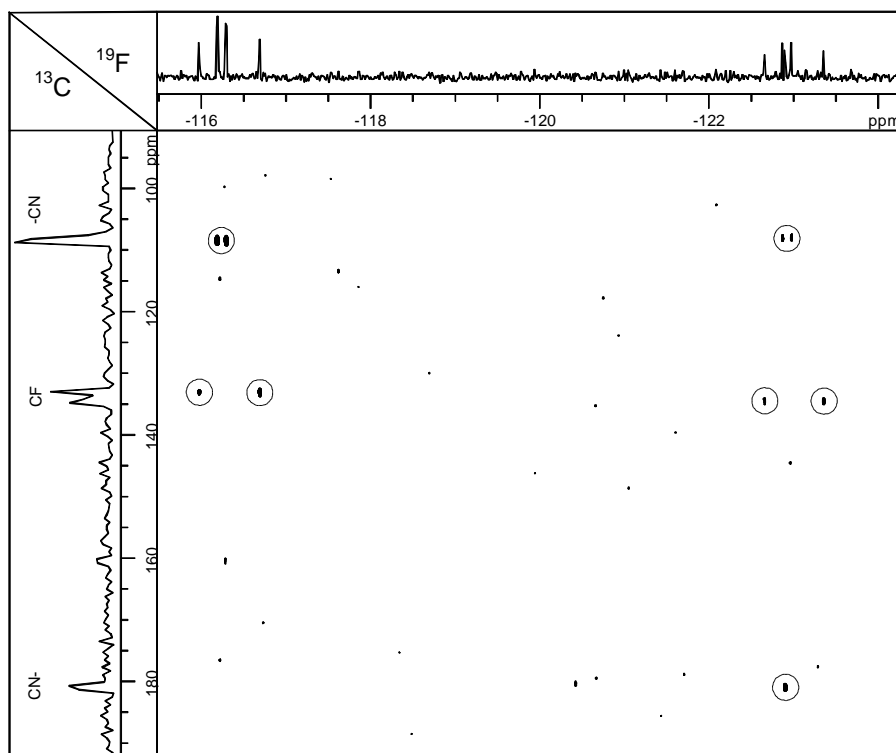


Abbildung 8 : ^{19}F - ^{13}C -NMR-Korrelationspektrum (HMBC, CD_2Cl_2) von (*E*)/(*Z*)-3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril **4**. Korreliert werden die ^{13}C -Satelliten der Fluorsignale mit den ^{13}C -Signalen (Korrelationen sind eingekreist).

Die Korrelation mit größter Kopplung ist den β -Kohlenstoffatomen mit den direkt gebundenen Fluorsubstituenten zuzuordnen. Im (*E*)-Isomeren tritt das entsprechende Kohlenstoffatom bei 134.5 ppm, im (*Z*)-Isomeren bei 133.1 ppm in Resonanz. Die Kopplungskonstanten betragen im (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren 261 bzw. 271 Hz. Die kleineren Kopplungskonstanten von jeweils 39 Hz entsprechen der $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung. Diese sollte sowohl bei den α -Kohlenstoffatomen, als auch bei den Kohlenstoffatomen der Cyanidsubstituenten auftreten. Ein in Tabelle 3 enthaltener Vergleich der Kopplungskonstante und der chemischen Verschiebung mit denen der in Frage kommenden Kohlenstoffatome des am Pentacarbonylchromfragment koordinierten Isocyanidliganden zeigt, daß es sich bei den Signalen bei 108.7 und 109.1 ppm um die der Cyanidkohlenstoffatome handelt. Zudem ist aufgrund der stets geringen Intensität des zum Isocyanidstickstoffatom benachbarten α -Kohlenstoffatoms eine Detektion dieses Kohlenstoffatoms in einer verdünnten Lösung kaum

2. Allgemeiner Teil

möglich. Im (*E*)-Isomeren ist eine weitere Korrelation zu einem ^{13}C -Signal bei 181.1 ppm zu beobachten. Dieses Signal kann dem Isocyanidkohlenstoffatom zugeordnet werden. Im Vergleich zum koordinierten Isocyanid in **3a** führt die erhöhte Elektronendichte im "freien" Isocyanid zur verstärkten Abschirmung des Isocyanidkohlenstoffatoms und damit zu einer Verschiebung um gut 20 ppm zu höherem Feld. Die Ermittlung von $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten ist in einem Spektrum dieser Art nicht möglich. Eine entsprechende Korrelation im (*Z*)-Isomeren wird nicht beobachtet.

	3 a		4	
	(<i>E</i>)	(<i>Z</i>)	(<i>E</i>)	(<i>Z</i>)
NC-CCI=CF-CN	202.4 (5)	203.8 (6)	181.1	
NC-CCI=CF-CN	117.5 (46)	115.2 (33)		
NC-CCI=CF-CN	131.9 (256)	131.3 (259)	134.7 (261)	131.1 (271)
NC-CCI=CF-CN	108.9 (40)	109.4 (40)	108.7 (39)	109.1 (39)

Tabelle 3 : Chemische Verschiebungen [ppm] (J_{CF} -Kopplungskonstanten [Hz]) der Kohlenstoffatome des Isocyanidliganden von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-cyan-2-fluorethenylisocyanid)chrom **3a** und von (*E*)/(*Z*)-3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropinnitril **4**.

2.2.4 Charakterisierung von Cyanisocyanacetylen

Die Pyrolyseexperimente der Precursor für Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropinnitril) **5** wurden sowohl in unserer Arbeitsgruppe, als auch in der Arbeitsgruppe von Guarnieri (Universität Kiel) durchgeführt, wo auch die millimeterwellenspektroskopische Charakterisierung der Verbindung erfolgte. Die hochaufgelösten Infrarot-Spektren wurden im Arbeitskreis von Bürger (Universität Wuppertal) aufgenommen. Ausführliche *ab initio* Rechnungen, die für die Suche von **5** im Millimeterwellenspektrum benötigt werden, wurden von Botschwina *et al.* (Universität Göttingen) unter Verwendung der CCSD(T)-Methode [37] und des cc-pVTZ Basissatzes [38] durchgeführt.

Die Bindungsabstände der aus neueren *ab initio* Rechnungen erhaltenen Gleichgewichtsstruktur von **5** sind in Abbildung 8 angegeben. Wie auch in Isocyanacetylen (Isocyanethin) [8] werden diese um einen systematischen Fehler korrigiert und ermöglichen die Berechnung der Gleichgewichtsrotationskonstanten B_e . Aus dieser läßt sich die Grundzustandsrotationskonstante B_0 berechnen. Die berechnete Grundzustandsrotationskonstante beträgt $B_0 = 1409.63$ MHz. Sie ermöglicht die Suche des Hauptisotopomeren von **5** im Millimeterwellenbereich [39].

Neben den Rotationsübergängen ($J \leftarrow J + 1$) des Hauptisotopomeren $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{12}\text{C}_3^{14}\text{N}$ konnten alle vier bezüglich der Kohlenstoffatome einfach isotopenmarkierten ^{13}C -Isomeren in natürlicher Häufigkeit beobachtet werden. Die Pyrolyse des an der Cyanidfunktion ^{15}N -markierten Isomeren **3d** ermöglichte die Untersuchung des ^{15}N - und der ^{15}N - und einfach ^{13}C -markierten Isotopomeren. Die Synthese des an der Isocyanidfunktion ^{15}N -markierten Isomeren **3e** ergab keine für eine Pyrolyse ausreichende Menge, so daß insgesamt zehn Isotopomere untersucht werden konnten. Die experimentell erhaltenen Grundzustandsrotationskonstanten B_0 sind in Tabelle 4 angegeben [39].

2. Allgemeiner Teil

Isotopomere	B ₀	Isotopomere	B ₀
CNCCCN	1409.9753(1)	CNCCC ¹⁵ N	1374.0804(1)
¹³ CNCCCN	1395.6872(3)	¹³ CNCCC ¹⁵ N	1361.0556(6)
CN ¹³ CCCN	1408.7519(2)	CN ¹³ CCC ¹⁵ N	1373.0753(4)
CNC ¹³ CCN	1408.3020(2)	CNC ¹³ CC ¹⁵ N	1372.2917(4)
CNCC ¹³ CN	1372.6245(2)	CNCC ¹³ C ¹⁵ N	1337.6935(3)

Tabelle 4 : Millimeterwellenspektroskopisch erhaltene Grundzustandsrotationskonstanten B₀ [MHz] der zehn untersuchten Isotopomeren von Isocyanpropinnitril **5**.

Unter Verwendung aller zehn experimentell erhaltenen Rotationskonstanten läßt sich die Grundzustandsstruktur von **5** ermitteln [39], die in Abbildung 9 dargestellt ist.

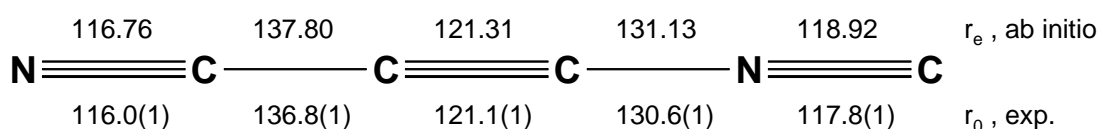


Abbildung 9 : Struktur von Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropinnitril). Oben : Gleichgewichtsstruktur (r_e) auf Grundlage von *ab initio* Rechnungen (CCSD(T)-Methode, cc-p VTZ-Basissatz). Unten : Experimentell erhaltene Grundzustandsstruktur (r_0).

Vergleicht man die r_0 -Struktur von **5** mit den berechneten Bindungslängen für Dicyanacetylen (Butindinitril) [35], stellt man fest, daß in beiden Isomeren etwa gleiche Bindungsverhältnisse vorliegen. Zum Teil recht deutliche Unterschiede werden bei einem Vergleich der Bindungslängen von Cyanisocyanacetylen **5** und Isocyanacetylen festgestellt. Aufgrund der zunehmenden Konjugation in **5** ist die CC-Dreifachbindung verlängert, und die CN-Einfachbindung verkürzt. Mit 130.6(1) pm ist in **5** die bisher kürzeste C-NC-Einfachbindung eines Isocyanides experimentell nachgewiesen. Die vergleichbaren Bindungslängen von Cyanisocyanacetylen **5**, Isocyanacetylen und Dicyanacetylen sind in Tabelle 5 einander gegenübergestellt. Tabelle 6 enthält Angaben über C-NC-Einfachbindungen ausgewählter Isocyanide.

	NC-CC-NC 5	H-CC-NC	NC-CC-CN
r(N≡C-)	116.0(1)		116.1
r(C-C)	136.8(1)		137.3
r(C≡C)	121.1(1)	120.2(1)	120.9
r(C-N)	130.6(1)	131.8(1)	
r(-N≡C)	117.8(1)	117.6(1)	

Tabelle 5 : Bindungslängen [pm] im Grundzustand von Cyanisocyanacetylen **5** und Isocyanacetylen (Isocyanethin) [8], korrigierte Bindungslängen von Dicyanacetylen im Gleichgewichtszustand [39].

Isocyanid	r(C-NC)	Lit.	Isocyanid	r(C-NC)	Lit.
H ₃ C-NC	142.8(2)	[41]	NC-NC	131.6(3)	[44]
Ph-NC	141.0	[42]	H-C≡C-NC	131.7(1)	[8]
H ₂ C=CH-NC	137.9(6)	[43]	NC-C≡C-NC	130.6(1)	[39]

Tabelle 6 : C-NC-Einfachbindungslängen [pm] ausgewählter Isocyanide.

Wie bereits berichtet ermöglichte die Photoisomerisierung von Dicyanacetylen zu Cyanisocyanacetylen in einer Argonmatrix den infrarotspektroskopischen Nachweis von **5** [13]. Das von uns synthetisierte **5** ermöglichte die Aufnahme hochaufgelöster Gasphasen-IR-Spektren im Bereich der Dreifachbindungen von 2400 bis 1800 cm⁻¹. Das Spektrum ist in diesem Bereich aufgrund der Anwesenheit von "heißen" Banden sehr dicht, erlaubt aber die eindeutige Identifizierung der bereits von Smith *et al.* detektierten und theoretisch vorhergesagten [36] Schwingungsbanden ν_1 , ν_2 und ν_3 . Die Infrarot-Frequenzen der drei bestimmten Fundamentalschwingungen [39] sind in Tabelle 7 aufgeführt.

	Gasphase	Argonmatrix [13]	<i>ab initio</i> [36]
ν_1	2295.72337(9)	2287.1	2320.7
ν_2	2209.62521(4)	2203.6	2231.1
ν_3	2052.98160(7)	2044.8	2061.3

Tabelle 7 : Infrarot-Frequenzen (cm⁻¹) der Schwingungsbanden ν_1 , ν_2 , ν_3 . Gemessen in einer Gas-IR-Zelle, einer Argonmatrix und berechnet (CEPA-1-Methode).

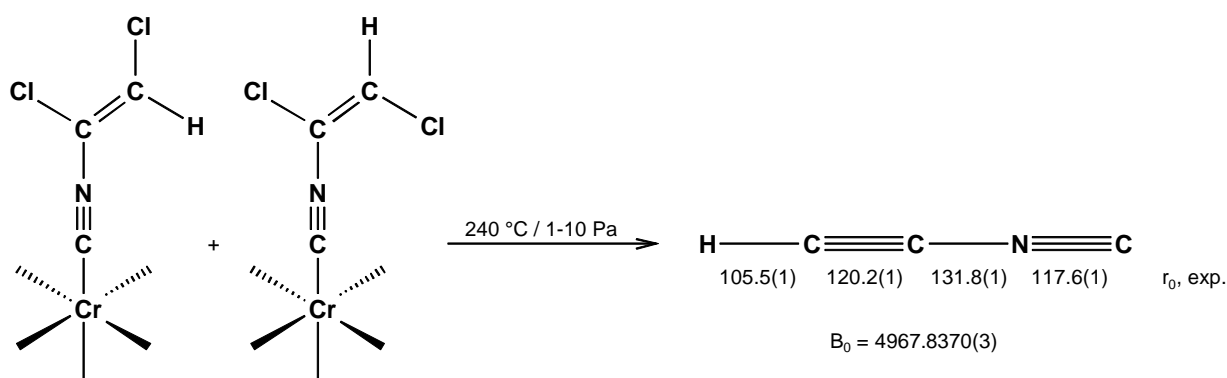
2.3 Auf dem Weg zu Isocyanbutadiin und Isocyanhexatriin

Die Rotationskonstante des 1920 erstmals beschriebenen Cyanacetylen (Propinnitril) [6] wurde bereits 1950 bestimmt [45]. Über 20 Jahre galt Cyanacetylen als längstes lineares Molekül, das mikrowellenspektroskopisch untersucht wurde. Dies sollte sich ändern, als 1971 Cyanacetylen und Blausäure in der Molekülwolke TMC-1 detektiert und als interstellare Moleküle identifiziert wurden [46,47]. Fünf Jahre später gelang es in den Laboratorien von Kroto *et al.*, das nächst höhere Homologe Cyanbutadiin (Pentadiinnitril) mikrowellenspektroskopisch zu charakterisieren [48]. Die ermittelte Rotationskonstante ermöglichte noch im selben Jahr die Detektion dieser Verbindung in der Molekülwolke Sgr B2 (Sagittarius B2) [49]. Überschlagen sollten sich die Ereignisse, als noch während der Veröffentlichung des Mikrowellenspektrums von Cyanhexatriin (Heptatriinnitril) [50] dieses ebenfalls im interstellaren Raum nachgewiesen werden konnte [51]. Unter Verwendung der Daten der Cyanpolyinhomologen $H(C\equiv C)_nCN$ mit $n = 1 - 3$ war es möglich die Rotationsfrequenzen für $H(C\equiv C)_4CN$ vorherzusagen [52] und damit diese Verbindung fast 20 Jahre vor der mikrowellenspektroskopischen Charakterisierung in der Molekülwolke Heile 2 zu detektieren [53]. Heute sind die Rotationskonstanten der Cyanpolyine $H(C\equiv C)_nCN$ bis $n = 8$ experimentell bestimmt [54,55] und die Homologen bis $n = 5$ im interstellaren Raum nachgewiesen [54].

Im Gegensatz zu den Cyanpolyinen ist über die korrespondierenden Isocyanpolyine $H(C\equiv C)_nNC$ nur sehr wenig bekannt. Vor Beginn dieser Arbeit war mit Isocyanacetylen (Isocyanethin) lediglich der kleinste Vertreter dieser Stoffklasse darstellbar. Lentz *et al.* beschrieb 1991 die Synthese von Isocyanacetylen durch Vakuumpyrolyse von Pentacarbonyl(1,2-dichlorethenylisocyanid)chrom [8]. Hierbei wird in einem ersten Schritt der vinylische Isocyanidligand neben Kohlenmonoxid aus dem Komplex freigesetzt und erfährt in einem zweiten Schritt eine Enthalogenierung am sich während der Pyrolyse bildenden fein verteilten Chrom. Durch fraktionierte Kondensation läßt sich das entstehende Isocyanid von weiteren Pyrolyseprodukten wie Cyanwasserstoff trennen. Das auf diesem Wege dargestellte

Isocyanacetylen kann in ausreichender Menge und Reinheit synthetisiert werden, um neben dem Hauptisotopomeren alle vier bezüglich der Kohlenstoffatome und des Stickstoffatoms einfach isotopenmarkierte Isomeren in natürlicher Häufigkeit mikrowellenspektroskopisch zu untersuchen. Diese Messungen ermöglichten die Zuordnung bereits detektierter interstellarer Linien in der Molekülwolke TMC-1 zu den entsprechenden Rotationsübergängen von Isocyanacetylen [10]. Neben der mikro- und millimeterwellenspektroskopischen Untersuchung konnte Isocyanacetylen mittels hochauflöser FTIR- [56], Photoelektronen- [57] und NMR-Spektroskopie [58] charakterisiert werden.

Das Schema 13 zeigt die Bildung von Isocyanacetylen durch Pyrolyse des entsprechenden Precursorkomplexes, sowie ausgewählte, aus den spektroskopischen Untersuchungen erhaltene Größen.



Schema 13 : Pyrolyse von (*E*)/(*Z*)Pentacarbonyl(1,2-dichlorethenylisocyanid)chrom sowie Bindungslängen r_0 [pm] der Grundzustandsstruktur und Rotationskonstante B_0 [MHz] des Hauptisotopomeren von Isocyanacetylen (Isocyanethin).

Noch während dieser Arbeit sind mit Isocyanbutadiin und Isocyanhexatriin die beiden nächsthöheren Isocyanpolyine beschrieben worden [14].

In der Arbeitsgruppe von Thaddeus konnten innerhalb von zwei Jahren mehr als 20 Cyan-, Isocyan-, Methyl- und Radikalpolyine erstmals erzeugt und mikrowellenspektroskopisch nachgewiesen werden [55]. Das Konzept der Generierung dieser Verbindungen ist dabei stets das gleiche. In einem Molekularstrahlexperiment wird

2. Allgemeiner Teil

ein geeignetes 1 - 2 %-iges Gasmisch aus Acetylen- und Cyanwasserstoffderivaten in Neon oder Argon während eines 200 - 400 μ s langen Gaspulses einer synchronisierten elektrischen Entladung (\sim 1000 V) ausgesetzt und in eine Fabry-Pérot-Cavität expandiert, die eine Untersuchung der Produkte mit Hilfe eines FT-Mikrowellenspektrometers erlaubt. Für die Erzeugung der Isocyanpolyine können verschiedene Gasmische wie 2-Butinnitril / Butadiin, Propinnitril / Dicyan oder Propinniril / Butadiin verwendet werden, die jeweils 1 % beider Gase in Neon oder Argon enthalten. Dabei sind die Parameter, wie die Auswahl der Precursorgase, des Inertgases oder der elektrischen Entladung rein empirisch, da keine adäquaten Modelle des synthetischen Prozesses existieren. Unter diesen Bedingungen entstehen vorwiegend die oben erwähnten korrespondierenden Cyanpolyine. Die Intensität der isomeren Isocyanpolyine beträgt dabei nur etwa 1/400 bzw. 1/8000 der entsprechenden Cyanpolyine.

Die aus den Rotationsübergängen ermittelten Rotationskonstanten für HC_4NC und HC_6NC betragen 1401.18227(1) bzw. 582.5203(1) MHz und stimmen mit den theoretisch vorhergesagten Gleichgewichtsrotationskonstanten gut überein [14]. Die ebenfalls experimentell bestimmten Zentrifugalverzerrungskonstanten betragen 34.3(9) und 5.4(3) MHz für HC_4NC und HC_6NC . Für die aus den Messungen nicht erhaltenen Dipolmomente ergeben neuere Rechnungen für HC_4NC und HC_6NC 3.25 und 3.49 D [14]. Beide Isocyanide sind vielversprechende Kandidaten für einen radioastronomischen Nachweis, da die ersten zwei Glieder dieser homologen Reihe, HNC und HC_2NC , in der Molekülwolke TMC-1, der bisher ergiebigsten Quelle für Kohlenstoffketten, detektiert wurden. Die doch recht großen Dipolmomente, die mit wachsender Kettenlänge steigen, sollten den Nachweis als interstellare Moleküle erleichtern.

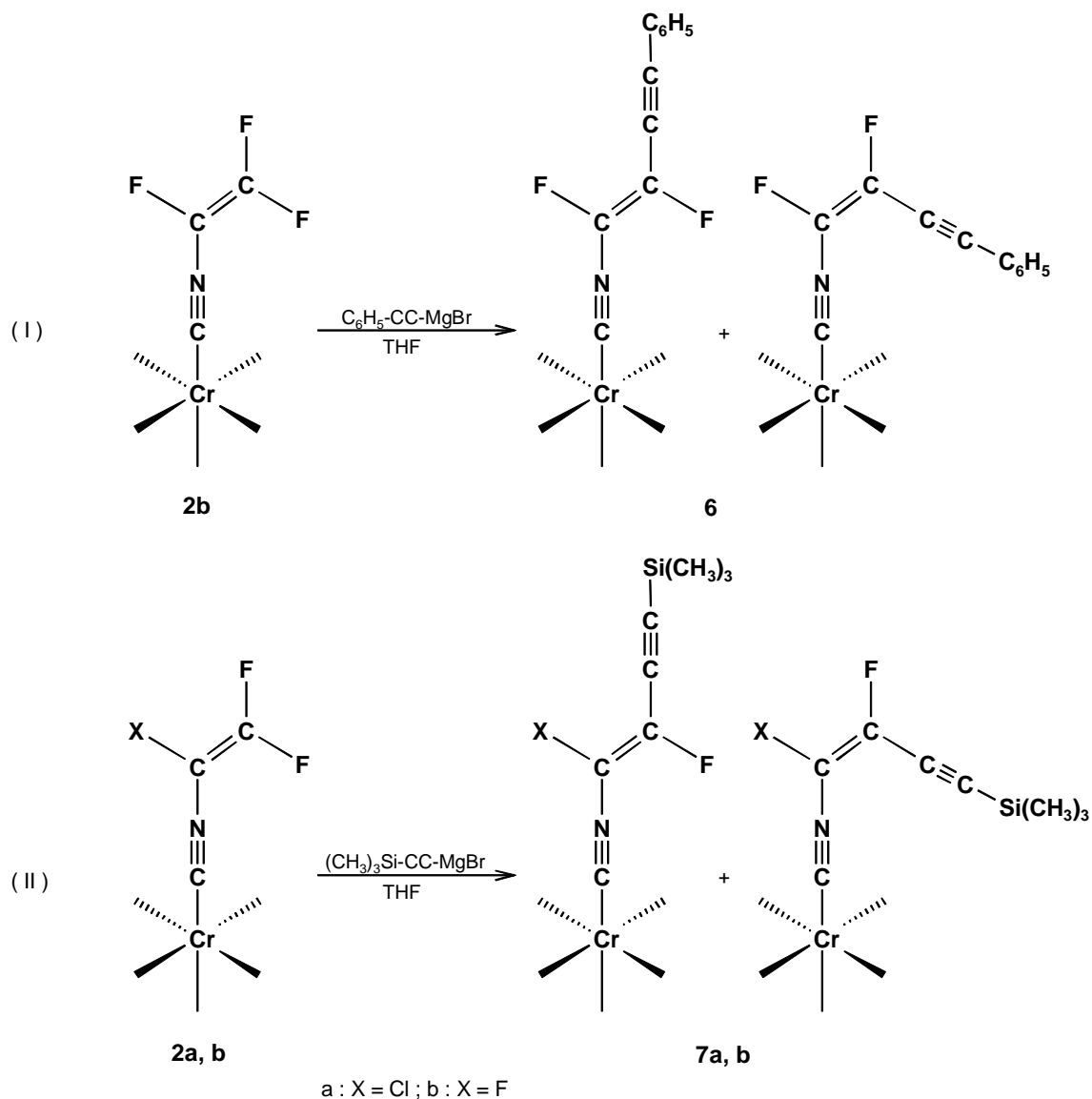
Dieses Verfahren zur Erzeugung von Isocyanpolyinen ermöglicht zwar die experimentelle Bestimmung aller Größen, die für einen radioastronomischen Nachweis dieser Moleküle im interstellaren Raum benötigt werden, erlaubt aber kaum weitere spektroskopische Untersuchungen. Pro Gaspuls (s.o.) entstehen etwa 10^{11} Moleküle Isocyanbutadiin und Isocyanhexatriin und etwa das tausendfache der entsprechenden Cyanpolyine. Unter diesen Bedingungen ist die für die Struktur-

bestimmung notwendige Ermittlung der Rotationskonstanten unterschiedlicher Isotopomeren oder gar die Aufnahme von Infrarot- und NMR-Spektren kaum möglich. Es ist also weiterhin von Interesse, einen Zugang zu Isocyanbutadiin und Isocyanhexatriin zu finden, der diese Verbindungen in einem präparativen Maßstab liefert und eine eingehende spektroskopische Charakterisierung ermöglicht.

2.3.1 Synthese möglicher Precursor für Isocyanbutadiin

Dem bei der erfolgreichen Synthese von Cyanisocyanacetylen (Isocyanpropinnitril) angewandten Synthesekonzept (Abschnitt 2.1) folgend, sollte die Einführung einer Acetyleneinheit in den Eduktkomplexen **2a** und **2b** potentielle Precursorkomplexe für Isocyanbutadiin liefern. Ein der Precursor für Isoyanacetylen und Cyanisocyanacetylen analoges Verhalten vorausgesetzt, könnte die Vakuumpyrolyse neben den "freien" Ethenylisocyaniden das durch Enthaloxygenierung entstehende gewünschte Zielmolekül Isocyanbutadiin **9** liefern.

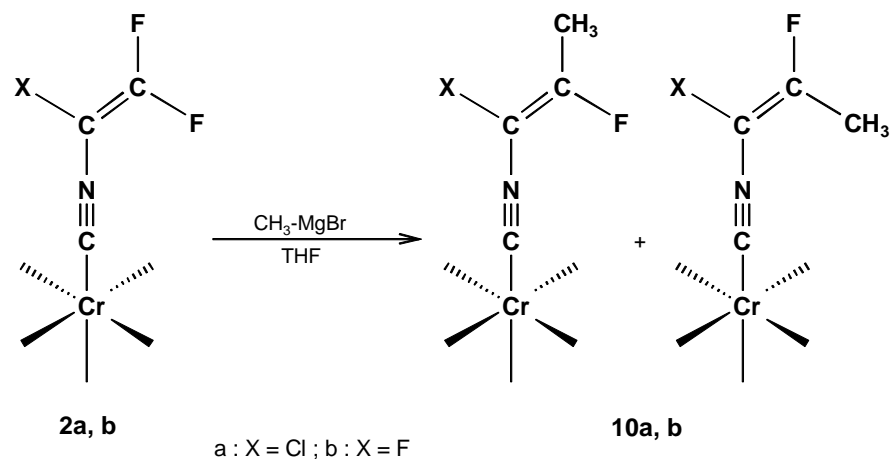
Für die Substitution eines terminalen Fluoratoms der Komplexen **2a** und **2b** durch ein Nucleophil werden metallierte Acetylide benötigt. Wie durch die Darstellung der Komplexe **6** und **7a** bzw **7b** gezeigt werden kann, gelingt dies erstaunlich gut und in unerwartet hohen Ausbeuten durch Umsetzung mit den entsprechenden Grignardverbindungen von Ethinylbenzol und Ethinyl(trimethyl)silan. Die Darstellung erfolgt durch Zugabe der Ethenylisocyanidkomplexe **2a** oder **2b** zu einer Lösung der Grignardverbindungen in Tetrahydrofuran oder Diethylether bei leicht erhöhter Temperatur von 30 - 45 °C. Wie auch bei der Synthese von **3a** und **3b** ist die Umsetzung an der raschen Bildung einer schwarzen Suspension der ursprünglich hellgelben Lösungen der Eduktkomplexe zu erkennen. Nach etwa 20 - 30 Minuten sind die Eduktkomplexe vollständig umgesetzt.



Schema 14 : Bildung von **6** (I) und **7a, b** (II) durch Reaktion der Grignardverbindungen von Ethynylbenzol und Ethynyl(trimethyl)silan mit **2a** bzw. **2b**.

Im Gegensatz zur Synthese des Precursors für Cyanisocyanacetylen verläuft die Umsetzung zu **6** und **7** einheitlich. Neben- und Folgereaktionen bei leicht variierten Reaktionsbedingungen, die schnell zu einer dramatischen Verminderung der Ausbeuten bei der Synthese von **3a** und **3b** führen, werden hier nicht beobachtet. Lediglich unumgesetztes oder überschüssiges Methylmagnesiumbromid führt zur Methylierung der Edukte durch Substitution eines Fluoratoms. Die durch Methylierung erhaltenen Nebenprodukte **10a** bzw. **10b** können isoliert werden und sind mit denen identisch, die bei der direkten Umsetzung von **3a** bzw. **3b** mit

Methylmagnesiumbromid erhalten werden. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, die aufgrund der ähnlichen R_F -Werte von **7** und **10** eine chromatographische Aufarbeitung erschweren, wurde stets ein Überschuß des Acetylenderivates verwendet.

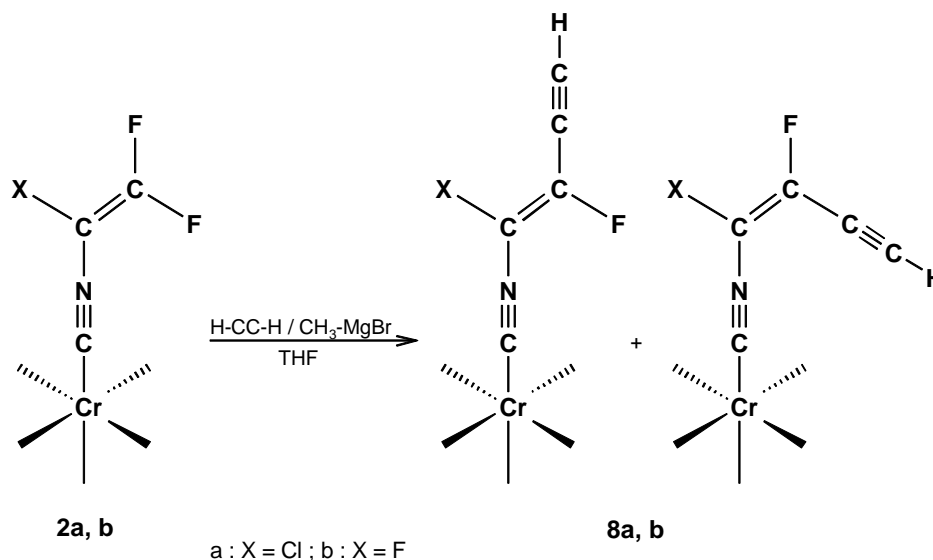


Schema 15 : Bildung der Nebenprodukte **10** durch Reaktion von **2** mit Methylmagnesiumbromid.

Die Verbindungen **6b**, **7a** und **7b** werden als feste, gelbe bis orange (*E*)/(*Z*)-Isomerengemische erhalten. Die Verbindungen zeigen ein gutes Kristallisationsverhalten und sind bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimierbar. Durch fraktionierte Kristallisation oder Sublimation ist eine Trennung der Konfigurationsisomeren möglich. Alle drei Verbindungen sind durch NMR- (^1H , ^{13}C , ^{19}F)-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie durch Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Schmelzpunkt charakterisiert.

Entsprechend der erfolgreichen Umsetzungen zu **6** und **7** kann auch Acetylen direkt über die einfach metallierte Grignardverbindung als Substituent eingeführt werden. Hierzu werden mehrere Äquivalente gereinigtes Acetylen über eine Glasvakuumapparatur auf eine Lösung von Methylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran oder Diethylether aufkondensiert. Nach beendeter Bildung des monometallierten

Acetylide werden der Eduktkomplexe **2a** bzw. **2b** zugegeben. Die weiteren Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Darstellung von **6** oder **7**.



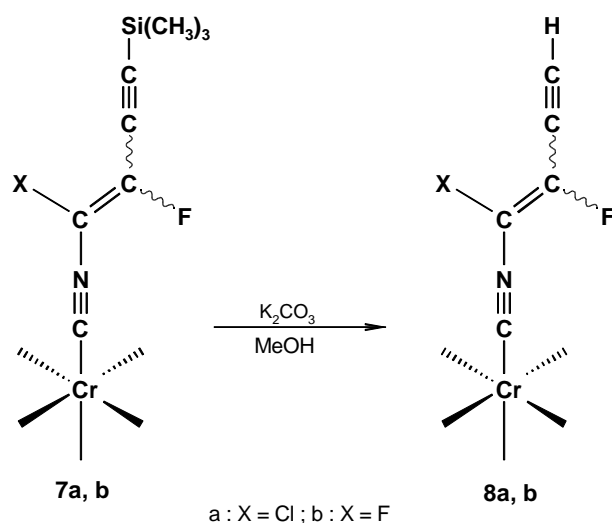
Schema 16 : Bildung von **8** durch Reaktion der monometallierten Grignardverbindungen von Ethin mit **2**.

Verglichen mit den leicht zu handhabenden flüssigen Ethinyl(trimethyl)silan oder Ethinylbenzol, die in ausreichender Reinheit kommerziell erhältlich sind, ist der Einsatz von gasförmigem Acetylen, welches noch vom vorhandenen Aceton zu reinigen ist, ungleich komplexer und erschwert die Reproduktion der Versuchsergebnisse. Im keinem Fall konnte eine ähnlich hohe Ausbeute an **8** wie bei der Darstellung von **6** oder **7** erzielt werden. Oft konnte eine nur partielle Umsetzung oder die zusätzliche Bildung des methylierten Komplexes **10** durch unumgesetztes oder überschüssiges Methylmagnesiumbromid beobachtet werden. Überschüssiges **2** oder gebildetes **10** erschweren erheblich eine chromatographische Aufarbeitung der nur mäßig luftstabilen Zielverbindungen **8a** und **8b**.

Das für die Pyrolyse benötigte **8** lässt sich aber auch durch Desilylierung des leicht zu synthetisierenden **7** darstellen. Schon während der chromatographischen Aufarbeitung von **7** an Kieselgel ist eine partielle Desilylierung von etwa 5 - 10 % zu beobachten. Versuche die Trimethylsilylgruppe quantitativ an Kieselgel zu entfernen

schlugen fehl. Standardreagenzien für die Entfernung der oft als Schutzgruppe eingesetzten Trimethylsilylfunktion sind Tetrabutylammoniumfluorid in Ether oder Kaliumcarbonat in Methanol [59].

Bereits die Zugabe 0.01 Äquivalenten Tetrabutylammoniumfluorid führt zur sofortigen Verfärbung der ehemals gelben Lösung nach schwarz. Kurz nach der Zugabe des Fluorids ist im ^{19}F -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung das Edukt nicht mehr zu beobachten. Neben den Resonanzen der Zielverbindungen **8a** und **8b** sind viele weitere nicht zuzuordnende Signale zu finden, die bei längerer Reaktionsdauer deutlich an Anzahl und Intensität zunehmen. Das recht gut lösliche Fluorid scheint auch hier, wie bei der Bildung von **3**, schnell zur Zersetzung bzw. zur Bildung von Nebenprodukten zu führen, die eine Verwendung von Tetrabutylammoniumfluorid zur Desilylierung von **7** ungeeignet erscheinen lässt.



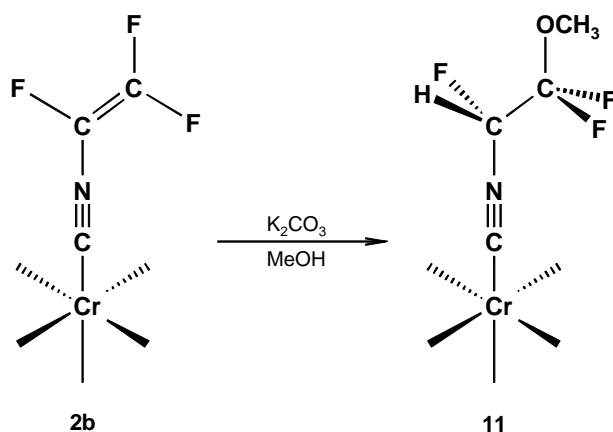
Schema 17 : Desilylierung von **7** zu **8** in methanolischer Kaliumcarbonat Suspension.

Wesentlich bessere Ergebnisse bezüglich der Versuchsdurchführung und Ausbeute werden bei der Umsetzung von **7** mit Kaliumcarbonat erhalten. Dazu wird eine methanolische Suspension von **7** mit 0.1 Äquivalenten Kaliumcarbonat versetzt. Unter Auflösung des Komplexes tritt eine allmähliche Schwarzfärbung ein. Nach etwa 10 Minuten ist im ^{19}F -NMR-Spektrum das Edukt **7** nicht mehr nachzuweisen.

2. Allgemeiner Teil

Das Produkt **8** kann mit Pentan aus der methanolischen Lösung extrahiert und nach Entfernung des Lösungsmittels sublimiert werden.

Die Umsetzung von **7** zu **8** verläuft einheitlich. Lediglich bei der Verwendung von **7**, welches noch mit dem entsprechenden Edukt **2** verunreinigt ist wird die Bildung eines zweiten fluorhaltigen Carbonylchromkomplexes beobachtet. Das Nebenprodukt **11** (Schema 18) kann isoliert und vollständig charakterisiert werden und entspricht dem, welches auch bei einer direkten Umsetzung von **2b** mit Kaliumcarbonat in Methanol erhalten wird. Hierbei handelt es sich um das formale Additionsprodukt von **2** und Methanol. Im Falle von **2b** kann zumindest eine partielle Bildung von **11** auch in Abwesenheit von Kaliumcarbonat beobachtet werden. Die Reaktivität von **2b**, selbst gegenüber reinem Methanol, belegt sehr schön die Neigung der 2,2-difluorsubstituierten vinylischen Einheit in **2** mit Nucleophilen zu reagieren und bestätigt die Eignung derart substituierter Isocyanide für weitere Derivatisierungen.



Schema 18 : Bildung von Pentacarbonyl(1,2,2-trifluor-2-methoxyethylisocyanid)chrom **11** durch formale Addition von Methanol an Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b**.

2.3.2 Charakterisierung der Precursor für Isocyanbutadiin

Die Verbindungen **8a** und **8b** sind bei Raumtemperatur im Hochvakuum sublimierbare gelbe bis hellbraune Feststoffgemische ihrer (*E*)/(*Z*)-Isomeren. Das Isomerenmisch schmilzt je nach Zusammensetzung bei etwa 25° - 40 °C. Die beiden Isomerenpaare sind mit allen Mitteln der modernen Spektroskopie charakterisiert. Zur Struktursicherung werden vor allem die ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Daten herangezogen. Aus Lösungen von **8a** und **8b** in Pentan konnten bei -30 °C Einkristalle des jeweils schwerer löslichen (*E*)-Isomeren erhalten werden, die eine Röntgenstrukturuntersuchung bei -110 °C (**8a**) bzw. -150 °C (**8b**) ermöglichen. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung zeigt Abbildung 10 in Form der ORTEP-Darstellungen [60].

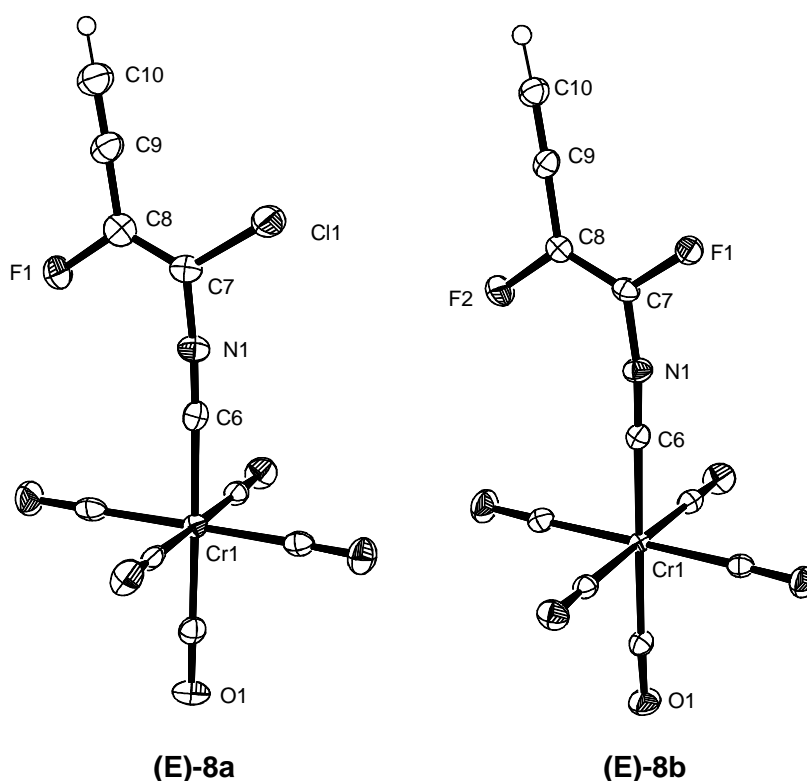


Abbildung 10 : Ergebnisse der Verfeinerungen nach der Röntgenstrukturanalysen der Einkristalle von (*E*)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **8a** [61] und (*E*)-Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **8b** [62] in Form der ORTEP-Darstellungen [60]. Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

2. Allgemeiner Teil

In beiden Komplexen ist das Zentralatom nahezu oktaedrisch von fünf Carbonylliganden und dem Isocyanidliganden koordiniert. Die Bindungsabstände zu den Carbonylkohlenstoffatomen in *cis*-Stellung zum Isocyanidliganden betragen in beiden Komplexen 189.8(3) - 192.0(3) ppm. Der Chrom-Kohlenstoffabstand zum *trans*-ständigen Carbonylliganden unterscheidet sich mit 189.9(3) ppm für **8a** bzw. 191.1(2) ppm für **8b** nicht signifikant von denen in *cis*-Stellung, was auf einen carbonylähnlichen *trans*-Effekt der Isocyanidliganden hindeutet. Verglichen mit den Chrom-Carbonylbindungsabständen sind die Chrom-Isocyanidbindungsabstände deutlich verlängert. In **8b** ist dieser mit 193.4 (2) ppm jedoch kürzer als der in **8a** mit 194.2(3) ppm. Ein Vergleich der Bindungsabstände der Isocyanidliganden in **8a** und **8b** zeigt, daß in **8b** deutlich verlängerte Mehrfach- bzw. verkürzte Einfachbindungen gefunden werden, was auf eine verstärkten Konjugation des difluorierten π -Elektronensystems in **8b** zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Struktur von **8b** und der des Trifluorethenylisocyanidkomplex **2b** [16] zeigt für den Liganden mit erweiter-ten π -Elektronensystem längere CC- und CN-Mehrfachbindungsabstände und einen kürzeren Chrom-Isocyanidkohlenstoffabstand. Die zu vergleichenden Bindungsabstände sind in Tabelle 8 angegeben.

Die im Regelfall nicht exakt lineare Anordnung der Isocyanidfunktion bestätigt sich auch in den Strukturen der Komplexe **8a** und **8b**. besonders stark ist die Abwinkelung am Isocyanidstickstoffatom in **8b**. Der C(6)-N(1)-C(7)-Winkel beträgt hier nur 167.6(2)°.

	Cr-C(6)	C(6) \equiv N(1)	N(1)-C(7)	C(7)=C(8)	C(8)-C(9)	C(9) \equiv C(10)
8a	194.2(3)	117.0(4)	137.7(4)	131.3(4)	142.4(5)	117.2(5)
8b	193.4(2)	117.5(2)	135.6(2)	133.6(2)	141.8(2)	118.6(2)
2b	194.2(2)	116.2(2)	135.7(2)	131.3(3)		

Tabelle 8 : Ausgewählte Bindungsabstände [pm] von (*E*)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **8a**, (*E*)-Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **8b** und Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** [16].

Die Elementaranalysen stimmen mit den vorgeschlagenen Zusammensetzungen $C_{10}HCrClFNO_5$ für **8a** bzw. $C_{10}HCrF_2NO_5$ für **8b** überein. Im Massenspektrum werden als Peaks höchster Masse, die der Molekülonen mit $m/z = 321$ (**8a**) und 305 (**8b**) gefunden. Charakteristisch ist das Auftreten von Peaks mit Massen entsprechend der Abspaltung von 1 - 5 äquivalenten Kohlenmonoxid. Dabei entsprechen die Basispeaks bei $m/z = 181$ (**8a**) bzw. 165 (**8b**) den Fragmentationen nach Abspaltung aller Carbonylliganden. Die berechneten und die experimentell erhaltenen Isotopenmuster stimmen überein.

Im 1H -NMR-Spektrum treten die acetylenischen Protonen im Bereich um 4 ppm bei unerwartet tiefen Feld in Resonanz. Im Spektrum von **8a** erscheinen sie bei 4.00 und 3.97 ppm und erfahren durch Kopplung zum Fluor eine Dublettaufspaltung von $^4J_{HF} = 3 - 4$ Hz. In **8b** zeigen die Signale bei 4.11 und 3.92 ppm eine weitere Kopplung von $^5J_{HF} = 3$ Hz für das (*E*)-Isomere und $^5J_{HF} = 1$ Hz für das (*Z*)-Isomere zum Fluorkern am α -Kohlenstoffatom.

Am deutlichsten unterscheiden sich **8a** und **8b** im ^{19}F -NMR-Spektrum. **8a** zeigt für die beiden Isomeren jeweils ein Signal bei -105.5 und -110.5 ppm mit der bereits im 1H -NMR-Spektrum beobachteten $^4J_{HF}$ -Kopplung von 3 - 4 Hz. Dabei ist das bei höherem Feld in Resonanz tretende Signal dem Fluoratom des (*E*)-Isomeren zuzuordnen (siehe Abschnitt 2.1.2). Aufgrund des zweiten Fluoratoms erscheinen im Spektrum von **8b** je zwei Signale für beide Isomeren. Bei -127.4 und -147.6 ppm sind die Signale des (*E*)-Isomeren zu beobachten. Sie liegen damit wieder bei höherem Feld als die Signale des (*Z*)-Isomeren bei -108.3 und -137.8 ppm. Die (*E*)- und (*Z*)-Isomeren lassen sich deutlich anhand ihrer unterschiedlich großen $^3J_{FF}$ -Kopplung unterscheiden. Die *trans*-Kopplung im (*E*)-Isomeren beträgt 127 Hz, die *cis*-Kopplung des (*Z*)-Isomeren kann nicht aufgelöst werden. Die jeweils bei höherem Feld liegenden Signale beider Isomeren zeigen wieder die bereits im 1H -NMR-Spektrum beobachtete $^4J_{HF}$ -Kopplung von 3 Hz und ermöglichen damit die Zuordnung dieser Signale zu den geminal zum Acetylen substituenten stehenden Fluoratomen.

2. Allgemeiner Teil

Aufgrund der recht ähnlichen ^{13}C -NMR-Spektren von **8a** und **8b** sind im Folgenden stellvertretend für **8a** nur die Daten von **8b** angegeben.

Die sieben chemisch inäquivalenten Kohlenstoffatome werden in drei Bereichen des ^{13}C -NMR-Spektrums beobachtet. Bei etwa 200 ppm findet man die direkt am Chrom koordinierten, um etwa 130 ppm die vinylischen und um ungefähr 10 - 20 ppm hoch- und tieffeldverschoben zum Chloroformsignal die acetylenischen Kohlenstoffatome. Bei tiefstem Feld treten die Signale der Carbonylkohlenstoffatome in Resonanz. Die Signale höchster Intensität bei 212.9 bzw. 212.7 ppm können den vier in *cis*-Stellung zum Isocyanidliganden stehenden Carbonylkohlenstoffatomen des (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren zugeordnet werden. Hierzu um etwa 1 ppm tieffeldverschoben sind die Signale des in *trans*-Stellung zum Isocyanid koordinierten Carbonylliganden zu beobachten. Bei 197.8 ppm erscheint das Signal des Isocyanidkohlenstoffatoms des (*Z*)-Isomeren. Mit 202.7 ppm tritt das entsprechende Kohlenstoffatom im (*E*)-Isomeren bei deutlich tieferem Feld in Resonanz und zeigt eine Aufspaltung von 9 Hz, die einer $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung zugeordnet werden muß.

Die je zwei Signale der vinylischen Kohlenstoffatome der Isomeren erscheinen zwischen 130 und 136 ppm. Die Signale der am Stickstoff gebundenen α -Kohlenstoffatome des (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren bei 135.9 bzw. 133.7 ppm spalten durch Kopplung zu den beiden Fluoratomen zu Doppeldoublets auf. Die $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung beträgt 254 bzw. 265 Hz, die $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung 53 bzw. 43 Hz. Mit 132.2 bzw. 130.5 ppm treten die Signale der β -Kohlenstoffatome bei etwas höherem Feld in Resonanz. Neben den Kopplungen zu den Fluoratomen von 237 und 58 Hz bzw. 246 und 34 Hz für das (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomere ist eine weitere Aufspaltung von 5 Hz zu beobachten, die einer $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung zuzuordnen ist und zu einer dreifachen Doubletaufspaltung der Signale führt. Auffällig ist, daß im (*E*)-Isomeren jeweils eine kleinere $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung und eine größere $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung als im (*Z*)-Isomeren gefunden wird. Dies ist vor allem für die Zuordnung der Isomeren in **8a** sowie allen anderen hier vorgestellten monofluorierten Verbindungen hilfreich (Abschnitt 2.1.2). Schließlich können die Kohlenstoffatome der CC-Dreifachbindung einmal hochfeld- und einmal

tieffeldverschoben zum Chloroformsignal beobachtet werden. Mit 96.2 bzw. 92.8 ppm bei höherem Feld erscheinen die endständigen Kohlenstoffatome des (*E*)- bzw. (*Z*)-Isomeren. Diese Zuordnung kann aufgrund der großen $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung von etwa 260 Hz getroffen werden. Zusätzliche Aufspaltung erfahren die Signale durch Kopplungen zu den Fluoratomen. Im (*Z*)-Isomeren beträgt sowohl die $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung als auch die $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung 6 Hz. Im (*E*)-Isomeren ist die $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung mit 12 Hz unerwartet groß, die $^4J_{\text{CF}}$ -Kopplung beträgt ebenfalls 6 Hz. Bei höchstem Feld treten die direkt an das vinylische System gebundene Acetylenkohlenstoffatome in Resonanz. Das Signal des (*E*)-Isomeren ist mit einer dreifachen Dublettaufspaltung von $^2J_{\text{CH}} = 51$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 35$ Hz und $^3J_{\text{CF}} = 10$ Hz bei 69.2 ppm zu beobachten. Das entsprechende Signal des (*Z*)-Isomeren weist mit 70.1 ppm eine ähnliche Verschiebung auf, und erfährt eine Doppeldublettaufspaltung. Die $^2J_{\text{CH}}$ - und $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten betragen 51 und 35 Hz. Die $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung ist bei diesem Isomeren nicht aufgelöst.

Eine Zuordnung der im Infrarot-Spektrum beobachteten Frequenzen im Bereich der Dreifachbindungen zwischen 2200 und 1900 cm^{-1} ist angesichts der diversen Kopplungsmöglichkeiten der vier Valenzschwingungen mit A_1 -Symmetrie [$\nu(\text{CO})_{\text{cis}}$, $\nu(\text{CO})_{\text{trans}}$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$] nicht möglich. Lediglich die $\nu(\text{CO})_{\text{cis}}$ der *E*-Rasse lässt sich aufgrund der hohen Intensität des Signals zuordnen. In Tabelle 9 sind einige charakteristische Infrarot-Absorptionen sowie die entsprechenden Raman-Verschiebungen von Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom **8a** und Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom **8b** angegeben.

	$\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
8a IR ^[a]	3304 w	2117 w, 2021 s, 1978 vs (<i>E</i>), 1947 m	1609 w
Ra ^[b]		2105s, 2029 s, 2015 s, 2004 s, 1941 w	1624
8b IR ^[a]	3309 m	2119 w, 2110 w, 2014 m, 1981 vs (<i>E</i>), 1951 s	1677
Ra ^[b]		2105 s, 2038 m, 2028 m, 1998 vs, 1948 w	1667

Tabelle 9 : Ausgewählte Infrarot-Absorptionen [cm^{-1}] und Raman-Verschiebungen [cm^{-1}] von Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom **8a** und Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom **8b**. [a] : in Pentan, [b] : in Substanz.

2.3.3 Pyrolyse der Precursor für Isocyanbutadiin

Der hohe präparative Aufwand zur Darstellung einer für ein Pyrolyseexperiment ausreichenden Menge der potentiellen Precursor (E)/(Z)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **8a** und (E)/(Z)-Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **8b** sowie deren geringe Stabilität ermöglichte die Durchführung nur weniger Pyrolyseversuche. Diese wurden sowohl von uns, als auch im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Guarnieri in Kiel durchgeführt und erwiesen sich verglichen mit der Pyrolyse der Precursor für Isocyanacetylen oder Cyanisocyanacetylen als ungleich schwerer.

Im Falle der Verbindung **8b** führen die geringen Schmelzpunkte der (E)/(Z)-Isomerengemische zum Schmelzen der Probe wenn diese in die Nähe der Pyrolysezone gebracht werden und verhindern so eine kontinuierliche Sublimation bei einem geeigneten Druck (siehe Abschnitt 2.1.3).

Mehrmals führten die Pyrolyseexperimente zu einer schlagartigen Verpuffung der Probe unter Ausbildung eines schwarzen, in keinem gängigen organischen Lösungsmittel löslichen Staubes, der die gesamte Apparatur ausfüllte.

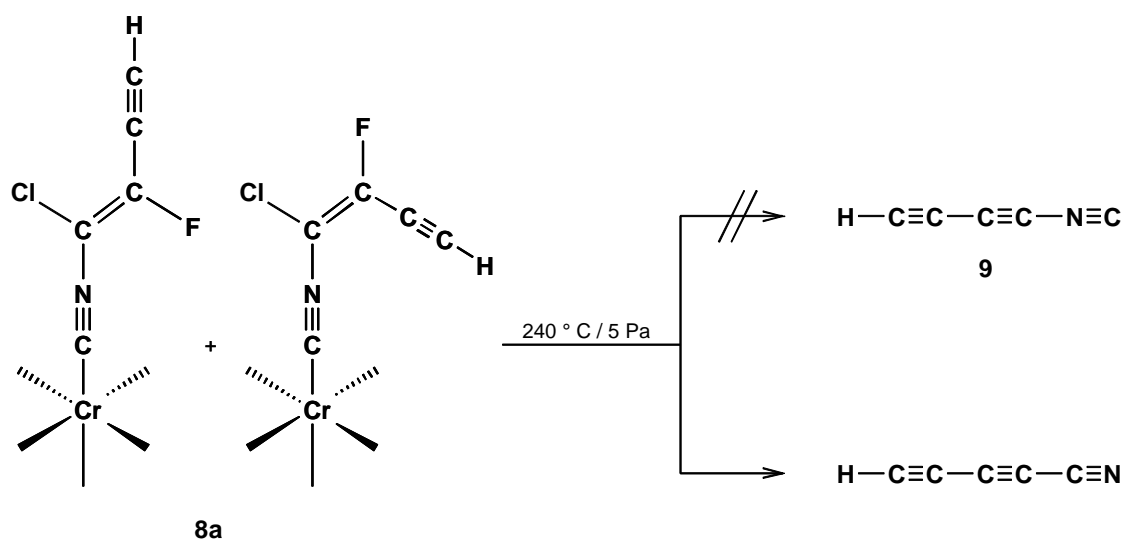
Lediglich in einem einzigen Pyrolyseexperiment konnte bei der *on line* massenspektroskopischen Untersuchung der Pyrolyseprodukte ein Molekülion der Masse $m/z = 75$, entsprechend der Masse des Zielmoleküls Isocyanbutadiin **9**, beobachtet werden. Im Gasphasen-Infrarot-Spektrum der Pyrolyseprodukte konnten neben der Bande von Cyanwasserstoff bei 713 cm^{-1} mehrere Banden im Bereich der $\equiv\text{CH}$ bzw. CC- und CN-Dreifachbindungen bei $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ bzw. $2300 - 2100\text{ cm}^{-1}$, sowie eine weitere sehr starke Bande bei 649 cm^{-1} detektiert werden. Diese können aber nicht den berechneten Schwingungsfrequenzen von Isocyanbutadiin **9** zugeordnet werden [63]. Relativ gute Übereinstimmungen werden dagegen mit den von Winnewisser *et al.* [64,65] experimentell erhaltenen drei Banden bzw. den von Botschwina *et al.* berechneten [66] Frequenzen des zum Isocyanbutadiin isomeren Pentadiinnitril gefunden. Wie Botschwina *et al.* hervorhebt, sind insbesondere die berechneten

Absorptionen der $\equiv\text{CH}$ -Valenzschwingungen hoher Intensität bei 3334 und 3349 cm^{-1} geeignet, um einen Nachweis dieser Verbindung zu ermöglichen. Ein Vergleich der von uns unter relativ einfachen Bedingungen beobachteten Infrarot-Absorptionen mit den bekannten bzw. berechneten Banden ist in Tabelle 10 dargestellt.

[diese Arbeit]	exp.	<i>ab initio</i> [66]
3321		$3334 (v_3+v_5) / 3349 (v_1)$
2255	2256 [64]	$2262 (2v_5) / 2319 (v_2)$
2180	2188 [65]	$2198 (v_3)$
649	642 [65]	

Tabelle 10 : Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Infrarot-Absorptionen [cm^{-1}] von Pentadiinnitril mit den experimentell bestimmten und den berechneten.

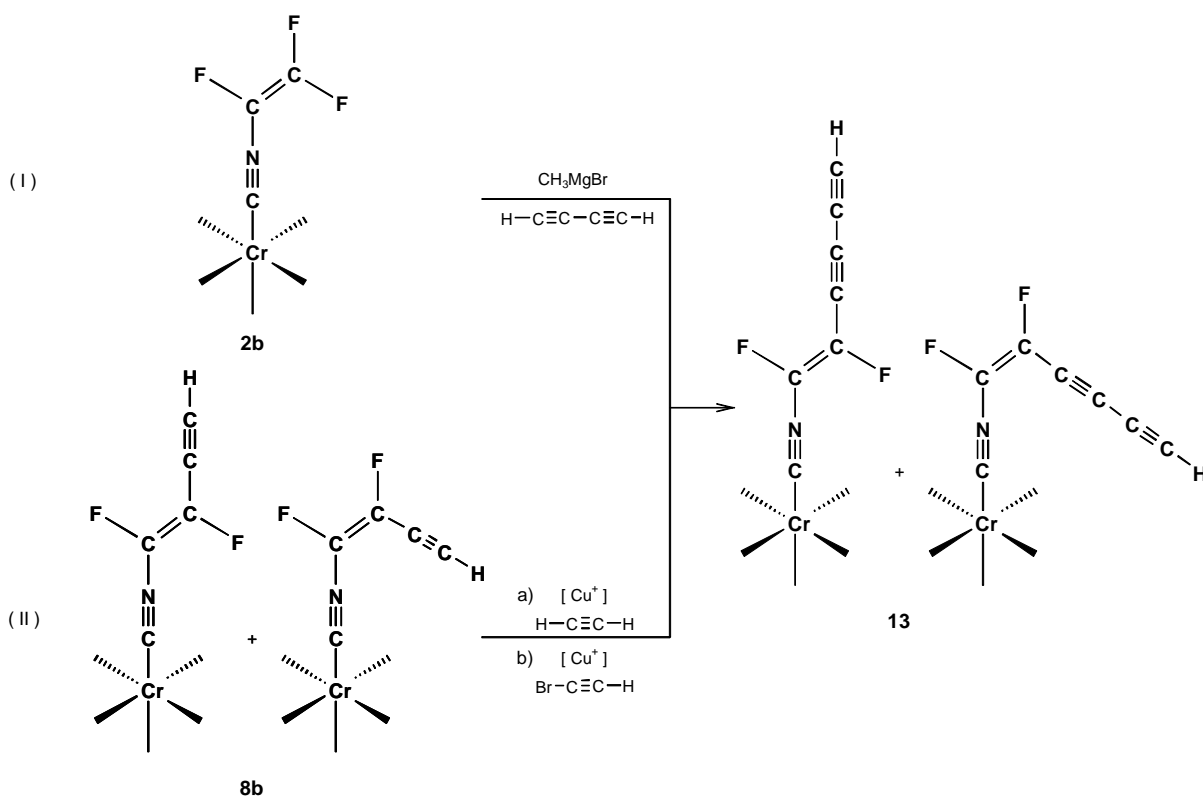
Eine rotationsspektroskopische Untersuchung liefert die Bestätigung, daß die Pyrolyse von Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **8a** nicht zur Bildung von Isocyanbutadiin führt, sondern stattdessen das Berechnungen [55] zufolge um 115.8 kJ mol^{-1} stabilere, isomere Pentadiinnitril gebildet wird [67] (Schema 19).



Schema 19 : Die Pyrolyse von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorhex-1-en-3,5-diynylisocyanid)chrom **8a** führt nicht zur Bildung des gewünschten Isocyanbutadiin **9**, sondern liefert Spuren des isomeren Cyanbutadiin (Pentadiinnitril).

2.3.4 Synthese möglicher Precursor für Isocyanhexatriin

Für die Darstellung der Zielverbindung Pentacarbonyl(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **13** stehen zwei prinzipielle Synthesewege zur Verfügung, die in Schema 20 dargestellt sind.

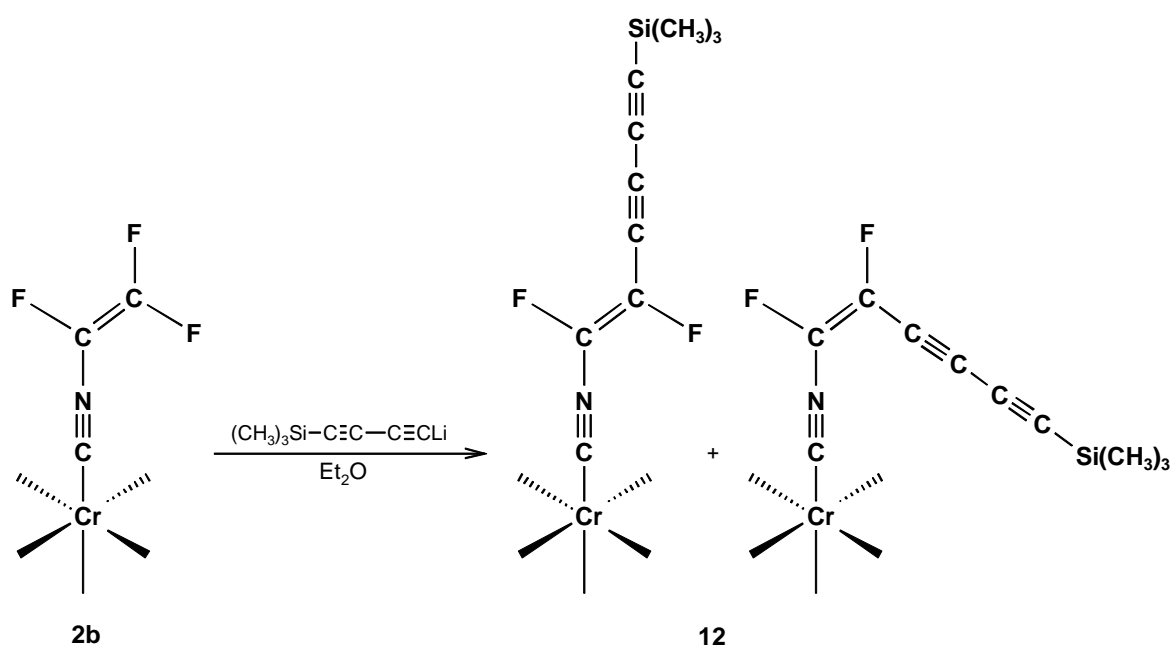


Schema 20 : Mögliche Synthesewege zum Aufbau von **13**, (I) durch Einführung eines Carbanions von Diacetylen in **2**, (II) durch Modifizierung von **8** z.B. durch Kupplungsreaktionen.

Zum einen kann, wie auch bei der Darstellung von **8**, Diacetylen oder eines seiner Derivate metalliert werden, um in einer nucleophilen Substitution mit den Eduktkomplexen **2** umgesetzt zu werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, von dem bereits synthetisierten **8** auszugehen und den Acetylen substituenten um eine C₂-Einheit zu erweitern. Dies könnte unter anderem durch eine Kupplungsreaktion, wie der Eglinton-Glaser- [68] oder der Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion [69] ermöglicht werden. Da das Hauptinteresse der Darstellung von Isocyanbutadiin durch Pyrolyse

von **8** galt, **8** aber aufgrund der geringen Stabilität nur im Maßstab von 1 - 2 mmol synthetisiert werden konnte, wurden keine Versuche zur weiteren Modifizierung von **8** unternommen. Die Synthese des Precursors **13** erfolgt daher nur unter Verwendung des in ausreichender Menge darstellbaren Eduktkomplexes **2b**.

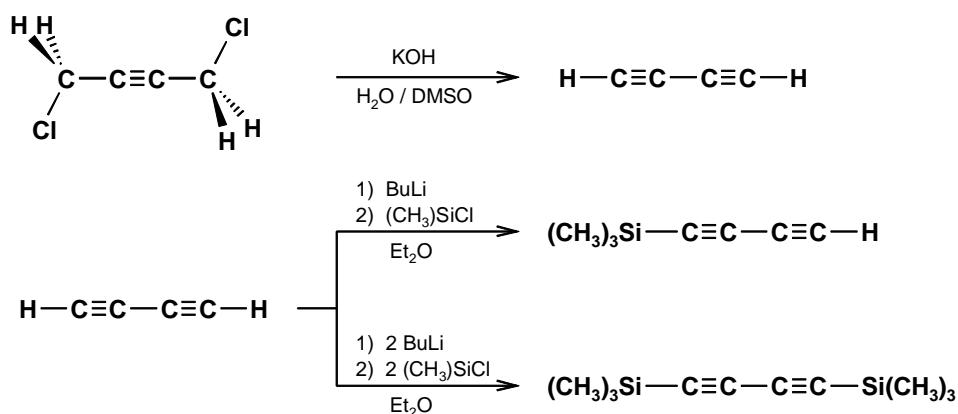
Die direkte Einführung eines Butadiin substituents in **2b** erfordert die Darstellung, Lagerung und Umsetzung des explosiven, in kondensierter Phase nur unterhalb von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ stabilen Butadiins. Die schon bei **8b** beobachtete Instabilität sollte sich bei dem um eine C_2 -Einheit erweiterten Precursorkomplex **13** verstärken, so daß eine mehrstufige Synthese über trimethylsilylgeschützte Butadiinderivate vorgeschlagen wird. In Analogie zur Darstellung von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-ynylisocyanid)chrom **7b** läßt sich auch der silylierte Precursorkomplex **12** durch Umsetzung von metalliertem Butadiinyl(trimethyl)silan mit **2b** in guten Ausbeuten erhalten.



Schema 21 : Darstellung von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-6-trimethylsilylhex1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **12** durch Lithiierung von Butadiinyl(trimethyl)silan und Umsetzung mit Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b**.

2. Allgemeiner Teil

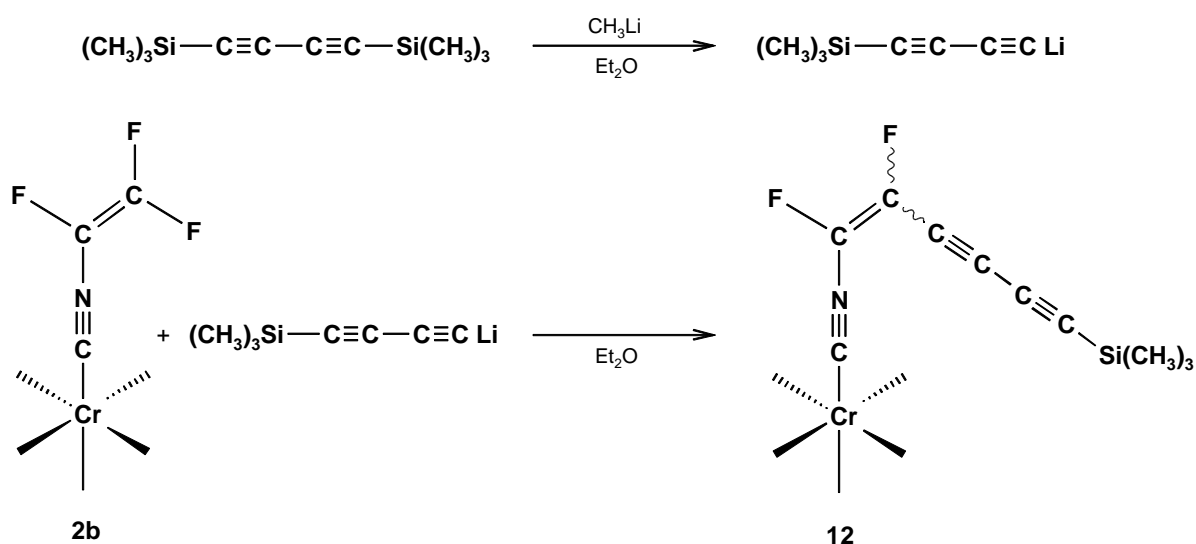
Butadiinyl(trimethyl)silan ist in einer dreistufigen Synthese ausgehend von 1,4-Dichlor-2-buten erhältlich [70]. Das hieraus nach einer zweifachen Chlorwasserstoffeliminierung in wässriger Kaliumhydroxydlösung gebildete Butadiin wird mit Butyllithium unter milden Bedingungen lithiiert. Die Lithiierung erfordert einen 100 %-igen Überschuß des Alkins um, die irreversible Bildung des stabileren dilithiierten Nebenproduktes zu unterdrücken. Nach Umsetzung mit Chlor(trimethyl)silan und destillativer Aufarbeitung wird schließlich das luftempfindliche und thermisch instabile Butadiinyl(trimethyl)silan erhalten (Schema 22).



Schema 22 : Darstellung von Butadiinyl(trimethyl)silan und Bis(trimethylsilyl)butadiin nach Brandsma [70].

Für die Synthese von **12** wird Butadiinyl(trimethyl)silan im Überschuß in einer etherischen Lösung vorgelegt, mit Butyllithium lithiiert und bei -50 °C mit **2b** umgesetzt. Die Darstellung von **12** gelingt zwar mit einer guten Ausbeute von 65 %, erfordert aber einen erheblichen präparativen Aufwand, da sowohl bei der Umsetzung als auch bei der Darstellung von Butadiinyl(trimethyl)silan jeweils ein erheblicher Überschuß von Butadiin bzw. Butadiinyl(trimethyl)silan verwendet werden muß.

Einfacher lässt sich die Darstellung von **12** realisieren, wenn das in nahezu quantitativen Ausbeuten erhältliche, bei Raumtemperatur stabile 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin eingesetzt wird. Umsetzung des bissilylierten Butadiins mit einem Äquivalent Methyllithium erlaubt die quantitative Entfernung nur einer Trimethylsilylgruppe [71]. Das erhaltene lithiierte Butadiinyl(trimethyl)silan kann ohne weitere Aufarbeitung mit **2b** umgesetzt werden und liefert in guten Ausbeuten **12**. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels kann **12** im Hochvakuum bei Raumtemperatur sublimiert werden. Das (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch wird als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 34 °C erhalten. Das Produkt weist eine erstaunliche Stabilität auf und unterliegt selbst nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur keiner Zersetzung, sodaß eine spektroskopische Charakterisierung leicht möglich ist.



Schema 23 : Darstellung von **12** durch Lithiierung von Bis(trimethylsilyl)butadiin und Umsetzung mit Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b**.

Die Elementaranalyse bestätigt für H, C, N die berechnete Zusammensetzung von $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CrF}_2\text{NO}_5\text{Si}$. Im Massenspektrum wird ein Molpeak bei $m/z = 401$ entsprechend der Masse des Molekülions beobachtet. Charakteristisch ist das Auftreten von Peaks mit $m/z = 345$, 289 und 261 entsprechend der Massen der Fragmentationen nach Abspaltung von 2, 4 und 5 Äquivalenten Kohlenmonoxid. Das berechnete und das experimentell erhaltene Isotopenmuster des Molekülions stimmen überein.

2. Allgemeiner Teil

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden mit einer Probe durchgeführt, in der ein durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie ermitteltes Isomerenverhältnis von (*E*) : (*Z*) = 1 : 6.7 vorliegt und eine Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Isomeren anhand der Intensitätsunterschiede ermöglicht. Im folgenden ist jeweils die erstgenannte chemische Verschiebung oder Kopplungskonstante dem (*Z*)-Isomeren zuzuordnen und die zweite dem (*E*)-Isomeren.

Die neun chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen der Trimethylsilylgruppe treten bei 0.22 und 0.24 ppm in Resonanz. Eine Kopplung zu den Fluorkernen wird aufgrund der großen Entfernung nicht beobachtet.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind für das (*Z*)-Isomere zwei Singulets bei -104.2 (α -CF zur Isocyanidfunktion) und -137.2 (β -CF) ppm und für das (*E*)-Isomere aufgrund der großen *trans*- $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 127 Hz zwei Dubletts bei -125.3 (α -CF) und -146.9 (β -CF) ppm zu beobachten.

In Abbildung 11 ist das $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum einer Probe abgebildet, die im wesentlichen das (*Z*)-Isomere enthält.

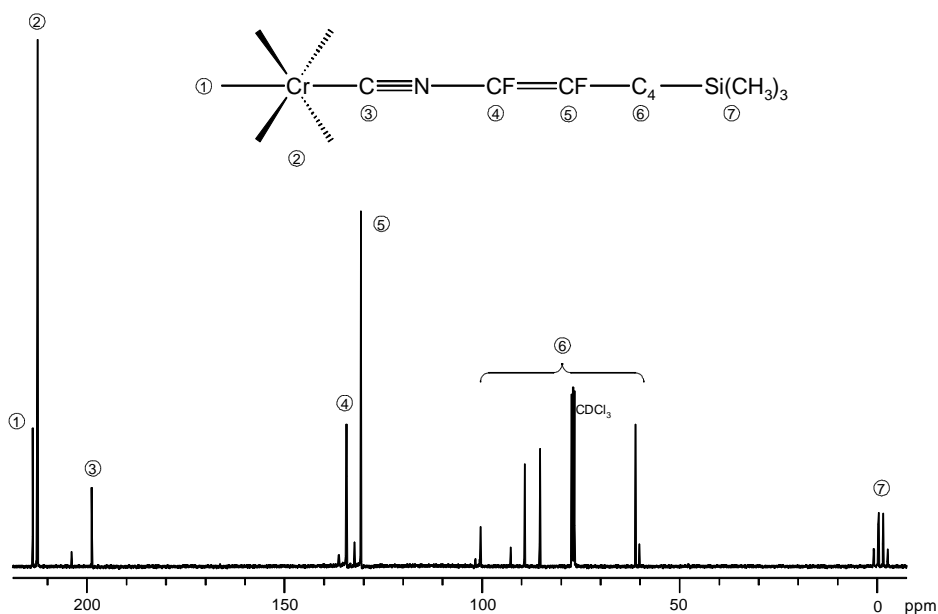


Abbildung 11 : $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von (*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-6-trimethylsilylhex-1-en-3,5-diynylisocyanid)chrom **12**.

Das Spektrum lässt sich in vier Bereiche einteilen. Im Bereich um etwa 200 ppm treten die direkt am Chrom koordinierten Kohlenstoffatome in Resonanz. Das Signal höchster Intensität bei 212.6 ppm ist den vier Carbonylkohlenstoffatomen in *cis*-Stellung zum Isocyanidliganden zuzuordnen. Leicht tieffeldverschoben bei 213.7 ppm ist das Signal des verbleibenden Carbonylliganden zu finden. Das stärker abgeschirmte Signal des Isocyanidkohlenstoffatoms erscheint bei 198.7 ppm.

Die Signale bei etwa 130 ppm können aufgrund von ^{19}F - ^{13}C -Korrelationspektren und ihrer Multiplizität im ^{13}C -NMR-Spektrum den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung zugeordnet werden. Diese Spektren ermöglichen die in Abbildung 11 getroffene Zuordnung. Die für diese Systeme typischen CF-Kopplungskonstanten sind der Tabelle 1 (Abschnitt 2.1.2) zu entnehmen.

In dem für die Kohlenstoffatome des Butadiinfragmentes interessanten Bereich des $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrums von etwa 60 - 100 ppm, der in Abbildung 12 gezeigt ist, sind deutlich jeweils vier Signallagen für die beiden Isomeren zu erkennen. Aufgrund des Isomerenverhältnisses sind die Signale jeweils höherer Intensität dem (*Z*)-Isomeren zuzuordnen. Mit Hilfe von unentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren und ^{19}F - ^{13}C -Korrelationsspektren ist eine Zuordnung der Signale der endständigen Kohlenstoffatome C1 und C4 des Butadiinfragmentes möglich. Die in diesem Bereich bei höchstem Feld in Resonanz tretenden Signale werden aufgrund von J_{CF} -Kopplungen den C1-Kohlenstoffatomen mit Bindung zum vinyllischen System zugeordnet. Das Signal des (*Z*)-Isomeren zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Dublettaufspaltung mit einer $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplungskonstanten von 34 Hz. Für das (*E*)-Isomere wird zusätzlich eine $^3J_{\text{CF}}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstanten von 12 Hz beobachtet. Keinerlei Kopplungen oder Korrelationen sind für die mit 100.5 bzw. 101.7 ppm bei tiefstem Feld in Resonanz tretenden Signale zu beobachten. Sie können den Kohlenstoffatomen mit Bindung zum Silicium zugeordnet werden. Für die verbleibenden mittleren Kohlenstoffatome C2 und C3 der Butadiineinheit sind die entsprechenden Kopplungen und Korrelationen zwar angedeutet, für eine eindeutige Zuordnung der Signale aber nicht ausreichend aufgelöst. Die spektroskopischen Daten aus ^{13}C -NMR- und ^{19}F - ^{13}C -Korrelationsspektren sowie eine Vergleich mit den

2. Allgemeiner Teil

chemischen Verschiebung im entsprechenden desilylierten Komplex **13** deuten auf eine Zuordnung, wie sie in Abbildung 12 getroffen ist, hin.

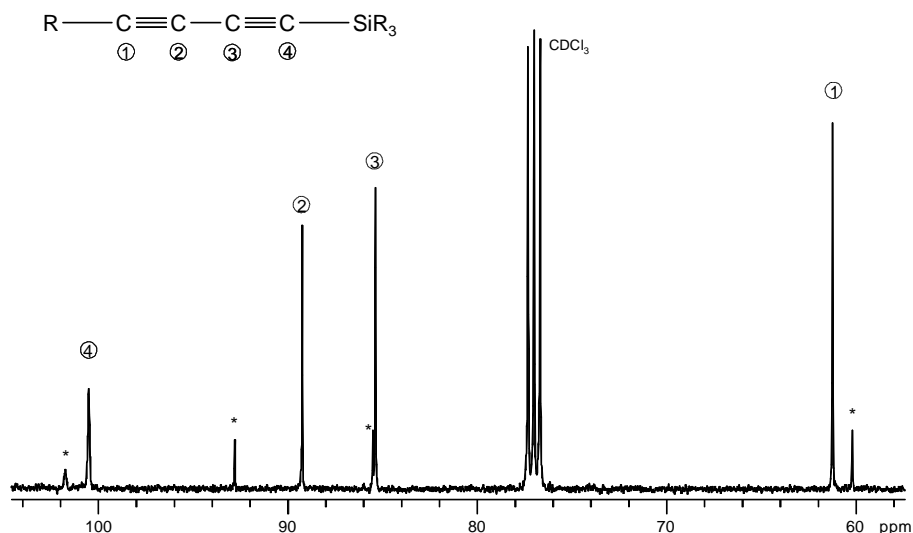
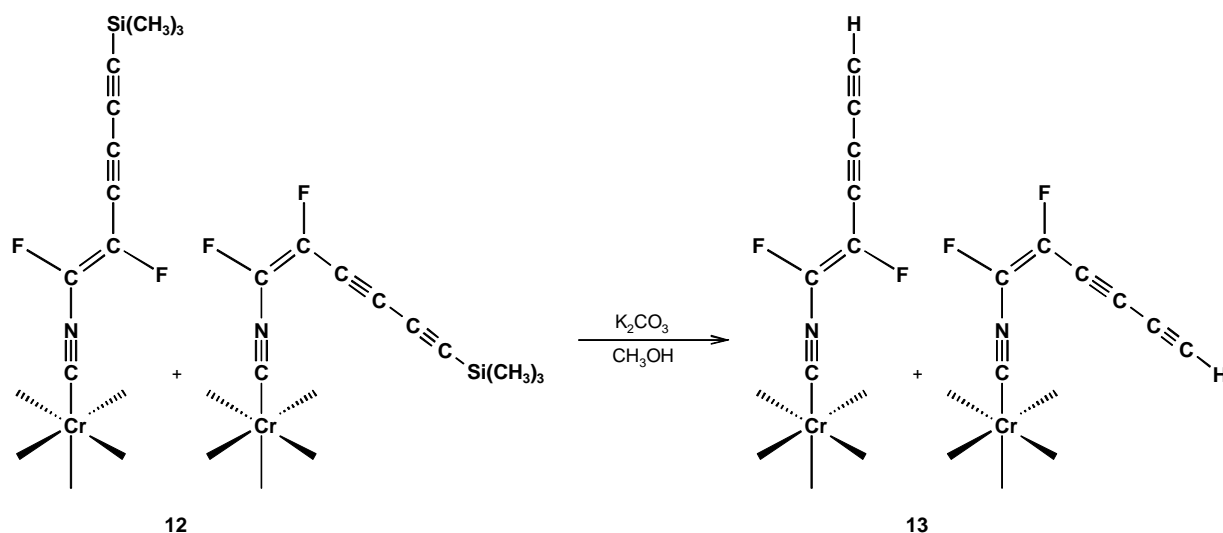


Abbildung 12 : Bereich der Kohlenstoffatome des Butadiinfragmentes im $^{13}C\{^{19}F\}$ -NMR-Spektrum von (*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-6-trimethylsilylhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)-chrom **12** in d-Chloroform (* = Signale des (*E*)-Isomeren).

Im Infrarot-Spektrum einer Lösung von **12** in Pentan werden im Bereich der CO-, CN- und CC-Dreifachbindungen fünf Banden bei 2199 (vw), 2113 (w), 2012 (m), 1982 (vs) und 1952 (m) cm^{-1} beobachtet, von denen sich lediglich die intensivste der CO-Valenzschwingung der *E*-Rasse zuordnen läßt.

Für die Darstellung des potentiellen Pyrolyseprecursors Pentacarbonyl-(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **13** für Isocyanhexatriin muß der Komplex **12** desilyliert werden. Wie ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, läßt sich **12** in methanolischer Lösung durch Zugabe von Kaliumcarbonat leicht in **13** überführen. Die bei **13** erwartete erhöhte Luftempfindlichkeit verglichen mit der des um eine C_2 -Einheit kleineren Homologen **8** bestätigt sich bei Versuchen, **13** aus der methanolischen Lösung zu isolieren. Neben der erwarteten Luftempfindlichkeit scheint **13** zusätzlich temperatur- oder lichtempfindlich zu sein, da sowohl in Substanz als auch in Lösung unter Schutzgasatmosphäre eine Zersetzung zu beobachten ist. Dies zeigt sich durch rasche Verfärbung des gelben Feststoffes oder

einer gelben Lösung von **13** in Pentan oder Chloroform nach dunkelbraun. Bisher konnten lediglich einige Milligramm **13** isoliert werden, die nur eine NMR-spektroskopische Charakterisierung ermöglichen.



Schema 24 : Bildung von Pentacarbonyl(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **13** durch Reaktion von Pentacarbonyl(1,2-difluor-6-trimethylsilylhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **12** mit Kaliumcarbonat in Methanol.

2.3.5 Charakterisierung des möglichen Precursors für Isocyanhexatriin

Im 1H -NMR-Spektrum tritt das Signal des im Überschuss vorliegenden (*Z*)-Isomeren bei 2.91 ppm, das des (*E*)-Isomeren bei 3.01 ppm in Resonanz. Die im Vergleich zu dem um eine C_2 -Einheit verkürzten Komplex **8b** deutliche Hochfeldverschiebung des Protons in **13** rückt dieses aufgrund der größeren Entfernung zum Pentacarbonylcyanofragment und den Fluoratomen in den für Acetylenprotonen zu erwarteten Bereich bei etwa ca. 2 - 3 ppm [72].

Verbindung	δ_H [ppm]
(CO)Cr(CN-CF=CF-C \equiv C-C \equiv C-H) 13	3.01 (2.91)
(CO)Cr(CN-CF=CF-C \equiv C-H) 8b	4.11 (3.92)
(CO)Cr(CN-C \equiv C-H) [73]	3.2 oder 4.0

Tabelle 11: Chemische Verschiebungen der bekannten Pentacarbonyl(isocyanid)-chromkomplexe [E- und (Z)-Isomeren] mit -C \equiv C-H-Funktion.

Erstaunlicherweise ist trotz der großen Entfernung zu den Fluorkernen bei beiden Signalen eine Aufspaltung zu beobachten. Aufgrund der kleinen $^6J_{HF}$ - und $^7J_{HF}$ -Kopplung von 1 - 2 Hz ist die Aufspaltung der Signale vom ABX-Typ nicht vollständig aufgelöst. Bei dem (Z)-Isomeren fallen die Signale des formalen Doppeldublett zu einem Triplet zusammen, im (E)-Isomeren erscheint das Signal gar nur als Dublett.

Die im 1H -NMR-Spektrum beobachteten J_{HF} -Kopplungen sind im ^{19}F -NMR-Spektrum nicht aufgelöst, sodaß die Signale des (Z)-Isomeren als Singulets bei -103.0 und -138.6 ppm, die des (E)-Isomeren als Dubletts bei -124.4 und -148.5 ppm mit einer $^3J_{FF}$ -Kopplungskonstanten von 126 Hz erscheinen. Dabei läßt sich durch ein ^{19}F - ^{13}C -Korrelationsspektrum (HMQC) zeigen, daß die Signale bei höherem Feld der jeweiligen CF-Gruppe in β -Position zur Isocyanidfunktion zuzuordnen sind.

Die von **13** isolierten Mengen reichen nicht zur direkten Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums aus. Zur Ermittlung der chemischen Verschiebung und der Kopplungskonstanten sind indirekte Messungen, wie ^{19}F - ^{13}C - und 1H - ^{13}C -Korrelationsspektren nötig.

Die Korrelation der ^{13}C -Satelliten im 1H -NMR-Spektrum mit den indirekt gemessenen ^{13}C -Signalen (Abbildung 13) ermöglicht neben der Detektion der beiden endständigen Kohlenstoffatome im Butadiinsubstituenten des (Z)-Isomeren die Bestimmung der zugehörigen Kopplungskonstanten. Das C4-Kohlenstoffatom mit der Bindung zum Proton tritt bei 79 ppm, das C3-Kohlenstoffatom bei 66 ppm in Resonanz. Die zugehörigen Kopplungskonstanten betragen 245 Hz für die $^1J_{CH}$ -Kopplung und 44 Hz für die $^2J_{CH}$ -Kopplung. Das C2-Kohlenstoffatom ist durch

Korrelation des ^1H -NMR-Signals mit dem ^{13}C -Signal beobachtbar (HMBC), ermöglicht aber nicht die Ermittlung der zugehörigen Kopplungskonstanten. Die chemische Verschiebung von C2 beträgt 89 ppm. Die entsprechenden Spektren des in wesentlich geringerer Konzentration vorhandenen (*E*)-Isomeren ermöglicht lediglich die Beobachtung des durch die Bindung zum Proton am leichtesten detektierbaren endständigen C4-Kohlenstoffatoms. Es tritt bei 80 ppm in Resonanz und weist ebenfalls eine $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung von 245 Hz auf.

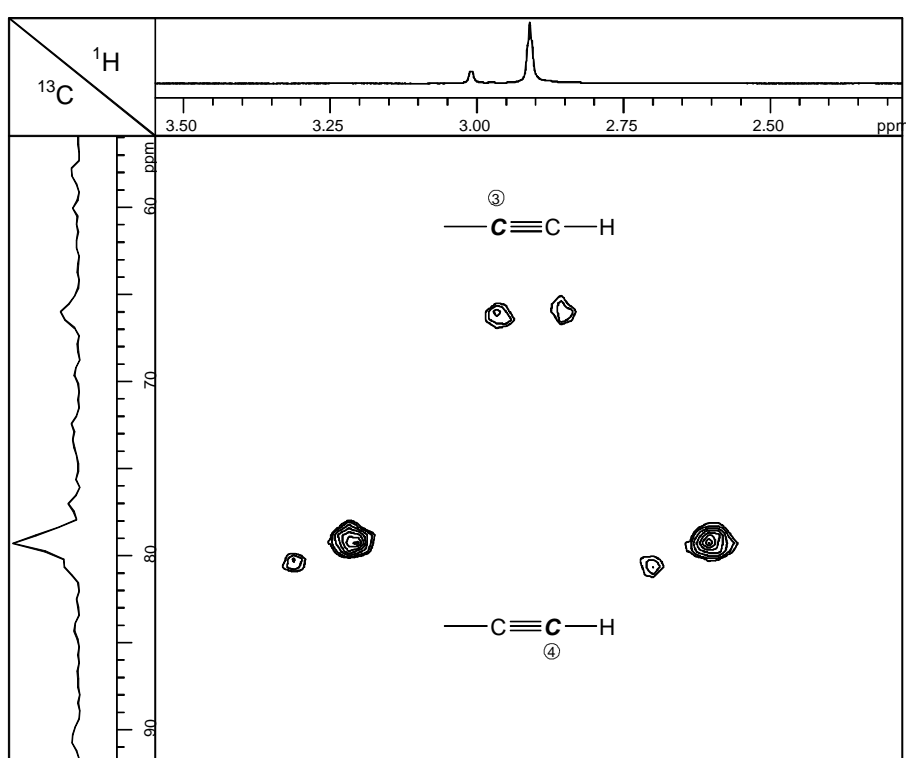


Abbildung 13 : ^1H - ^{13}C -Korrelation (HMBC) der endständigen C3 und C4 des Butadiin-substituenten von (*E*)/(*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **13**. Korreliert werden die ^{13}C -Satelliten der ^1H -Signalen mit den ^{13}C -Signalen. Auf der x-Achse ist aus Gründen der besseren Übersicht ein gemessenes ^1H -NMR-, auf der y-Achse das indirekt gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum aufgetragen.

Das ^{19}F - ^{13}C -Korrelationsspektrum des (*Z*)-Isomeren ermöglicht die Bestimmung der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome die eine $^2J_{\text{CF}}$ -Kopplung (HMBC) aufweisen. Mit 60.5 ppm erscheint das C1 des Butadiinsubstituenten von allen

2. Allgemeiner Teil

beobachteten Kohlenstoffatomen bei höchstem Feld. Die in α - und β -Position zur Isocyanidfunktion stehenden Kohlenstoffatome mit Fluorsubstituenten treten bei 134.4 und 130.3 ppm in Resonanz.

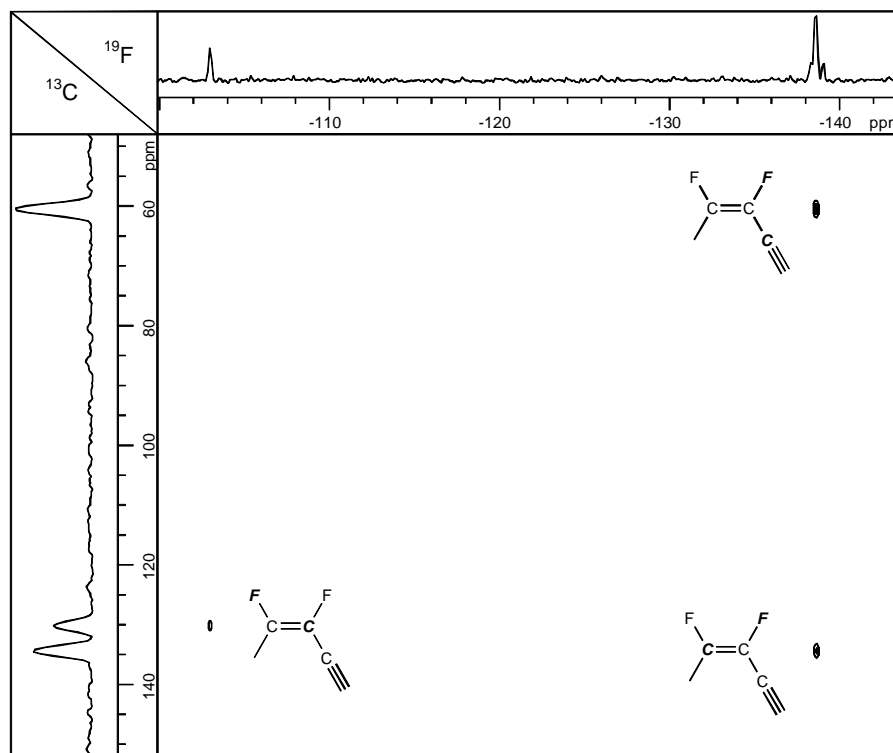


Abbildung 14 : ^{19}F - ^{13}C -Korrelation (HMBC) von (Z)-Pentacarbonyl(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **13**. Auf der x-Achse ist das direkt gemessene ^{19}F -NMR, auf der y-Achse das indirekt gemessene ^{13}C -NMR-Spektrum aufgetragen.

2.4 Precursor für Cyanisocyan- und Diisocyanpolyine

Wie bereits in der Einleitung zu Abschnitt 2.2 dargelegt, ist Dicyanacetylen (Butindinitril) schon seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt [31]. Und auch die Darstellung des nächsthöheren Homologen Dicyandiacylen (Hexadiindinitril), welches heute am zweckmäßigsten durch oxidative Kupplung des Kupfersalzes von Cyanacetylen hergestellt wird, ist schon seit fast 80 Jahren bekannt [74]. Das Auffinden eines geeigneten Verfahrens zur Darstellung weiterer Dicyanpolyine sollte

dagegen noch 80 Jahre in Anspruch nehmen. Erst die Entdeckung der Fullerene und der Versuch zur Darstellung von Azafullerenen führte zur Synthese und Charakterisierung der nächsthöheren Dicyanpolyine $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-CN}$ mit $n = 3 - 8$ [75]. Die Darstellung erfolgt in einem Fullerenreaktor, der so modifiziert wird, daß die Verdampfung des Graphits in einer Dicyanatmosphäre erfolgen kann [76]. Unter diesen Bedingungen werden keine Fullerene erhalten. Stattdessen enthält der Toluolextrakt der Reaktionsprodukte 55 % $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{-CN}$, 35 % $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_4\text{-CN}$ und 10 % $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-CN}$ mit $n = 5 - 7$ [75].

Wie die Cyanpolyine $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-CN}$ gelten auch die Dicyanpolyine $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-CN}$ als interstellare Moleküle. Im Gegensatz zu diesen erschwert das Fehlen eines permanenten Dipolmomentes jedoch den Nachweis der Dicyanpolyine, der für die Cyanpolyine bis $n = 5$ innerhalb weniger Jahre möglich war.

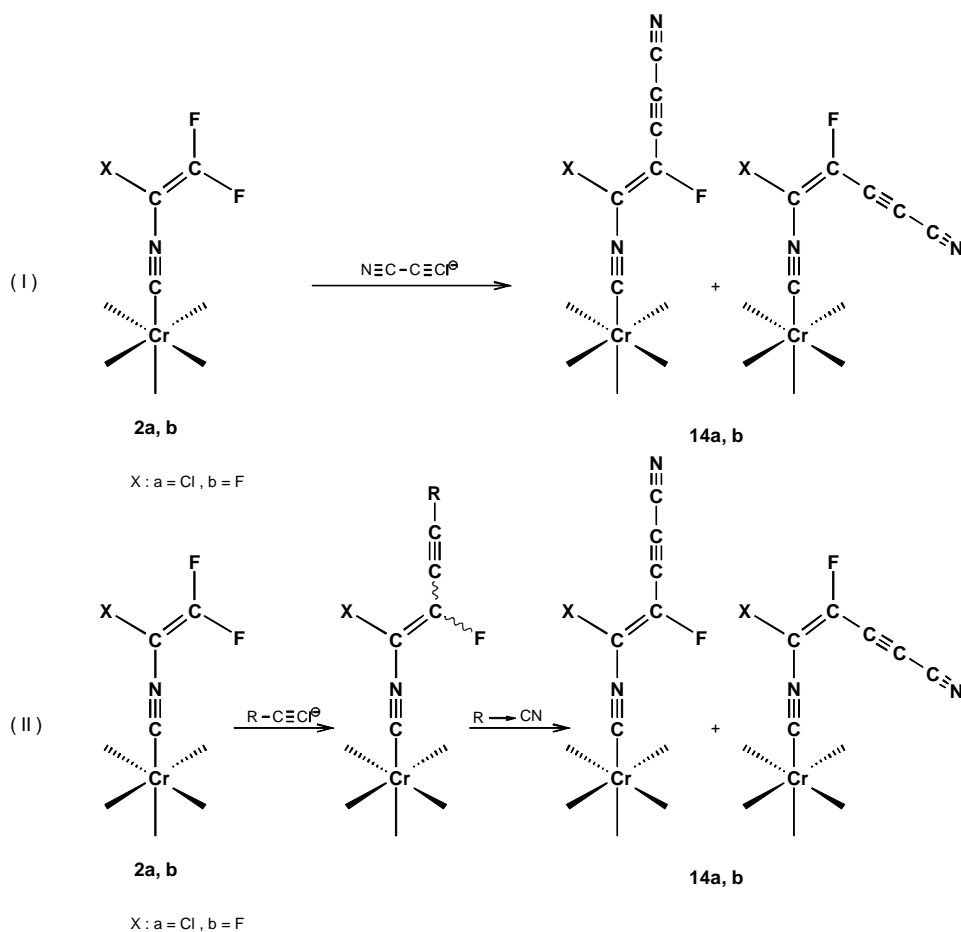
Die zu den Dicyanpolyinen isomeren Cyanisocyanpolyine $\text{NC}-(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-NC}$ weisen jedoch wieder ein permanentes Dipolmoment auf und sollten einen Nachweis im interstellaren Raum ermöglichen, sofern die Darstellung und rotationsspektroskopische Charakterisierung gelingen sollte. Diese Motivation führte schließlich, wie in Abschnitt 2.2 dargelegt, zum ersten Nachweis von Cyanisocyanacetylen in einer Argonmatrix [13] und der in dieser Arbeit beschriebenen ersten gezielten Synthese einer präparativen Menge dieser Verbindung, die eine umfangreiche spektroskopische Charakterisierung ermöglichte.

Weitere Vertreter der Cyanisocyanpolyine sind gänzlich unbekannt. Wie in dieser Arbeit mehrfach gezeigt, könnte die Pyrolyse einer geeigneten metallorganischen Vorstufe die Synthese von Vertretern dieser Stoffklasse ermöglichen.

Die Synthese solch eines metallorganischen Precursors für Cyanisocyanbutadiin (Isocyanpentadiinnitril) erfordert dem im Abschnitt 2.1.2 vorgestellten Synthesekonzept folgend, den Aufbau eines Cyanacetylen substituents an der CF_2 -Gruppe eines 1-Halogen-2,2-difluorethenylisocyanidliganden. Hierfür stehen prinzipiell zwei Synthesewege zur Verfügung.

2. Allgemeiner Teil

Zum einen könnte Cyanacetylen direkt nach Deprotonierung als Nucleophil eingesetzt werden, um durch Substitution eines terminalen Fluoratoms in **2** die Darstellung der Zielverbindung **14** zu ermöglichen. Alternativ hierzu kann in einem ersten Schritt ein geeignet funktionalisiertes Acetylenderivat in **2** eingeführt werden, welches in einem zweiten Schritt in die gewünschte Cyanacetylenfunktion der Zielverbindung **14** umfunktionalisiert werden muß. In Schema 25 sind die zwei theoretischen Synthesewege zur Darstellung der Zielverbindung **14** eines potentiellen Precursors für Cyanisocyanbutadiin dargestellt.



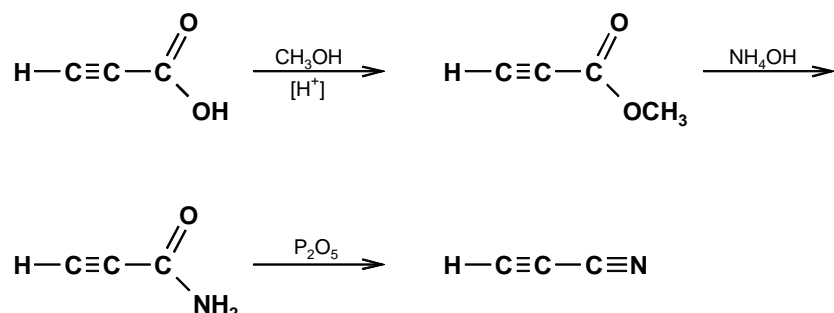
Schema 25 : Synthesemöglichkeiten zur Darstellung eines möglichen Precursors für Cyanisocyanbutadiin.

Die direkte Einführung eines Cyanacetylen substituents durch Substitution eines Fluoratoms in **2** erfordert, wie in Schema 25 (I) dargestellt, die Deprotonierung von Cyanacetylen. Cyanacetylen ist jedoch eine ausgesprochen reaktive Verbindung mit

einer großen Neigung zur Polymerisation. Viele Deprotonierungsreagenzien wie Butyllithium oder Triethylamin fungieren als anionische Initiatoren einer Polymerisation [77]. In keinem der Versuche, in denen Butyllithium, Lithiumdiisopropylamid, Methylmagnesiumbromid oder Natriumhydrid als Basen zur Deprotonierung von Cyanacetylen verwendet werden, kann die Bildung des gewünschten Substitutionsproduktes von **2** beobachtet werden.

Die direkte Einführung eines Cyanacetylen substituents scheint nicht möglich. Dem oben beschriebenen alternativen Synthesekonzept folgend werden nun geeignete Acetylderivate benötigt, die nach Deprotonierung und Substitution eines Fluoratoms der terminalen CF_2 -Gruppe in einer weiteren Umsetzung in Cyanacetylen überführt werden können. Im folgenden sind zwei Versuche beschrieben, die diesen Syntheseweg verfolgen.

Eine mögliche Synthese von Cyanacetylen aus Propiolsäure erfordert, wie in Schema 26 gezeigt, die Darstellung von Propiolsäuremethylester [6,45].



Schema 26 : Darstellung von Cyanacetylen aus Propiolsäure.

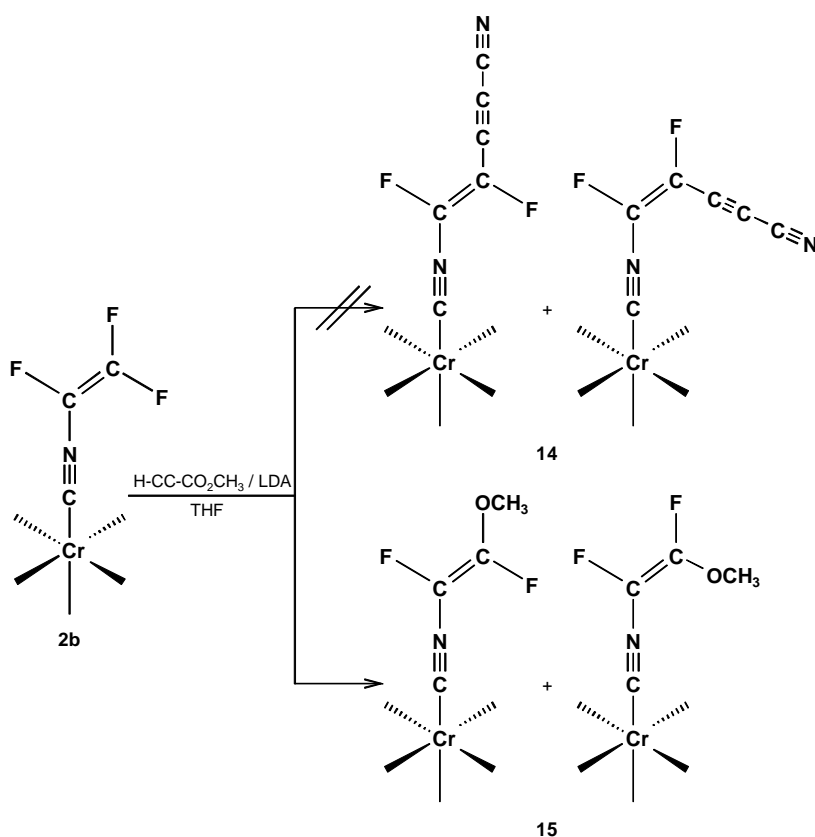
Propiolsäuremethylester könnte eine für die oben genannte Strategie benötigte Vorstufe darstellen. Sollte die Einführung des Esters in **2** gelingen, könnte nach Amidbildung und anschließender Dehydratation der gewünschte Precursor **14** für Cyanisocyanbutadiin (Isocyanpentadiinnitril) erhalten werden.

Um eine Esterspaltung zu vermeiden, muß zur Deprotonierung eine nicht nucleophile Base wie Lithiumdiisopropylamid verwendet werden. Wie auch bei allen anderen bisher dargestellten acetylen substituierten Isocyanidkomplexen erfolgt die

2. Allgemeiner Teil

Darstellung in zwei Schritten. Im ersten wird das Acetylderivat in Diethylether oder Tetrahydrofuran mit der metallorganischen Base umgesetzt, um dann in einem zweiten Schritt mit dem Eduktkomplex **2b** versetzt zu werden.

Bei der Umsetzung von **2b** mit Propiolsäuremethylester / Lithiumdiisopropylamid sind schon nach wenigen Minuten im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur noch die für Substitutionsprodukte von **2b** typischen Signallagen zu beobachten. Das Spektrum zeigt zwei Dubletts mit kleiner $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung für ein Produkt mit (*Z*)-Konfiguration und zwei Dubletts mit großer $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung für ein (*E*)-konfiguriertes Produkt. Nach vollständiger Aufarbeitung und ersten ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigt sich jedoch, daß nicht die gewünschte Verbindung erhalten wird. Vielmehr scheint die Freisetzung von Methanolat, wahrscheinlich durch Ester-spaltung bevorzugt, die schließlich, wie in Schema 27 gezeigt, zur Bildung der methoxysubstituierten Verbindung **15** führt.



Schema 27 : Umsetzung von Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** mit Propiolsäuremethylester / Lithiumdiisopropylamid führt ausschließlich zur Bildung von Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-methoxyethenylisocyanid)chrom **15**.

Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-methoxyethenylisocyanid)chrom **15** wird nach Sublimation in Hochvakuum bei Raumtemperatur als blaßgelbes Feststoffgemisch der beiden Isomeren erhalten. ^{19}F -NMR-spektroskopisch läßt sich ein (*E*)/(*Z*)-Isomerenverhältnis von (*E*) : (*Z*) = 1 : 1.4 ermitteln. Die bessere Löslichkeit des (*Z*)-Isomeren läßt sich ausnutzen, um eine partielle Trennung der Isomeren zu erzielen. Aus einer Lösung beider Isomeren in Pentan kristallisiert bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ analysenrein das (*E*)-Isomere aus. Unter diesen Bedingungen kann ein für die Röntgenkristallstrukturanalyse bei $-120\text{ }^\circ\text{C}$ geeigneter Einkristall erhalten werden. Die nach der Strukturverfeinerung erhaltenen Ergebnisse sind in Form einer ORTEP-Darstellung [60] in Abbildung 15 dargestellt.

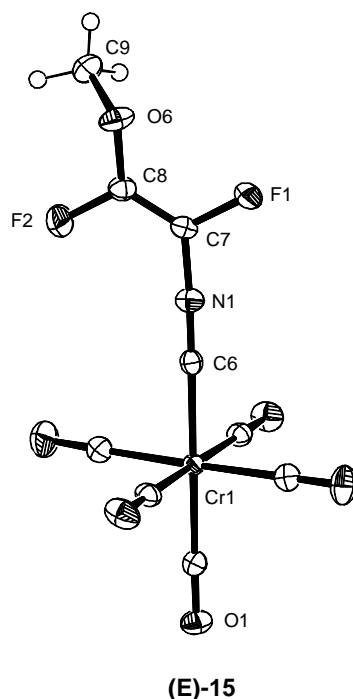


Abbildung 15: Ergebnisse der Verfeinerung nach einer Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von (*E*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-methoxyethenylisocyanid)chrom **15** [78] in Form einer ORTEP-Darstellung. Schwingungselipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie in allen Pentacarbonyl(isocyanid)chromkomplexen ist auch in **15** das Zentralatom nahezu oktaedrisch von den sechs Liganden koordiniert. Der Cr-C(1)-Bindungsabstand des zum Isocyanid *trans*-ständigen Carbonylliganden unter-

2. Allgemeiner Teil

scheidet sich nicht von denen der *cis*-ständigen. Die Bindungslängen betragen 190.5(2) - 191.6(2) ppm. Der Cr-C(6)-Bindungsabstand ist mit 194.7(2) ppm erwartungsgemäß deutlich länger als die Cr-CO-Abstände. Die Isocyanidfunktion weist mit 179.0(1)° für den Cr-C(6)-N(1)- und mit 176.9(2)° für den C(6)-N(1)-C(7)-Winkel eine nahezu lineare Anordnung auf. Verglichen mit dem Trifluorethenylisocyanidkomplex **2b** führt der Methoxysubstituent in **15** zu einer leichten Aufweitung der C(7)-C(8)-Dopplebindung von 131.1(3) ppm auf 132.3(2) ppm. Die Difluorethenylfunktion ist nahezu planar angeordnet. Der F(1)-C(7)-C(8)-F(2)-Diederwinkel beträgt 178.8(2)°.

Die Elementaranalyse bestätigt die für H, C, N die berechnete prozentuale Zusammensetzung. In Massenspektrum wird ein Molekülion der Masse $m/z = 311$ entsprechend der Zusammensetzung $C_9H_3CrF_2NO_6$ gefunden. Signale höherer Intensität werden bei Massen gefunden, die den Fragmentationen nach Abspaltung von 1 - 5 Molekülen Kohlenmonoxid entsprechen.

Die Trennung der Isomeren ermöglicht eine eingehende NMR-spektroskopische Charakterisierung der einzelnen Isomeren. Stellvertretend für das (*Z*)-Isomere sind im folgenden nur die Daten des (*E*)-Isomeren angegeben.

Im 1H -NMR-Spektrum treten die drei äquivalenten Protonen der Methoxygruppe bei 3.93 ppm in Resonanz. Eine Kopplung zu den Fluoratomen kann nicht beobachtet werden, sodaß das Signal als Singulett erscheint.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird für die beiden chemisch inäquivalenten Fluoratome jeweils ein Dublett bei -155.8 und -114.4 ppm beobachtet. Das Signal bei höherem Feld kann dem Kohlenstoffatom in β -Position zur Isocyanidfunktion zugeordnet werden. Für die Kopplung der beiden Fluoratome wird eine Kopplungskonstante von $^3J_{FF} = 114$ Hz ermittelt.

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten im ^{13}C -NMR-Spektrum von (*Z*)-**15** sind der Abbildung 16 zu entnehmen.

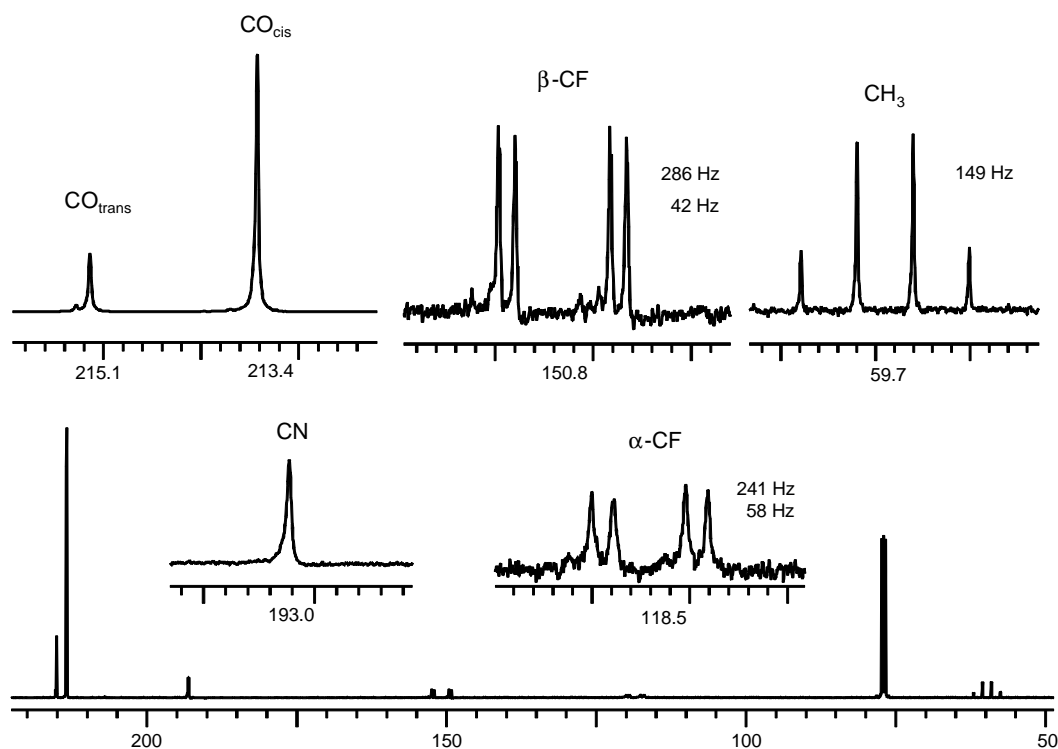
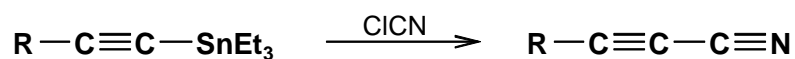


Abbildung 16 : ^{13}C -NMR-Spektrum von (*Z*)-Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-methoxyethenyl-isocyanid)chrom **15**. Chemische Verschiebung in [ppm] Kopplungskonstanten in [Hz].

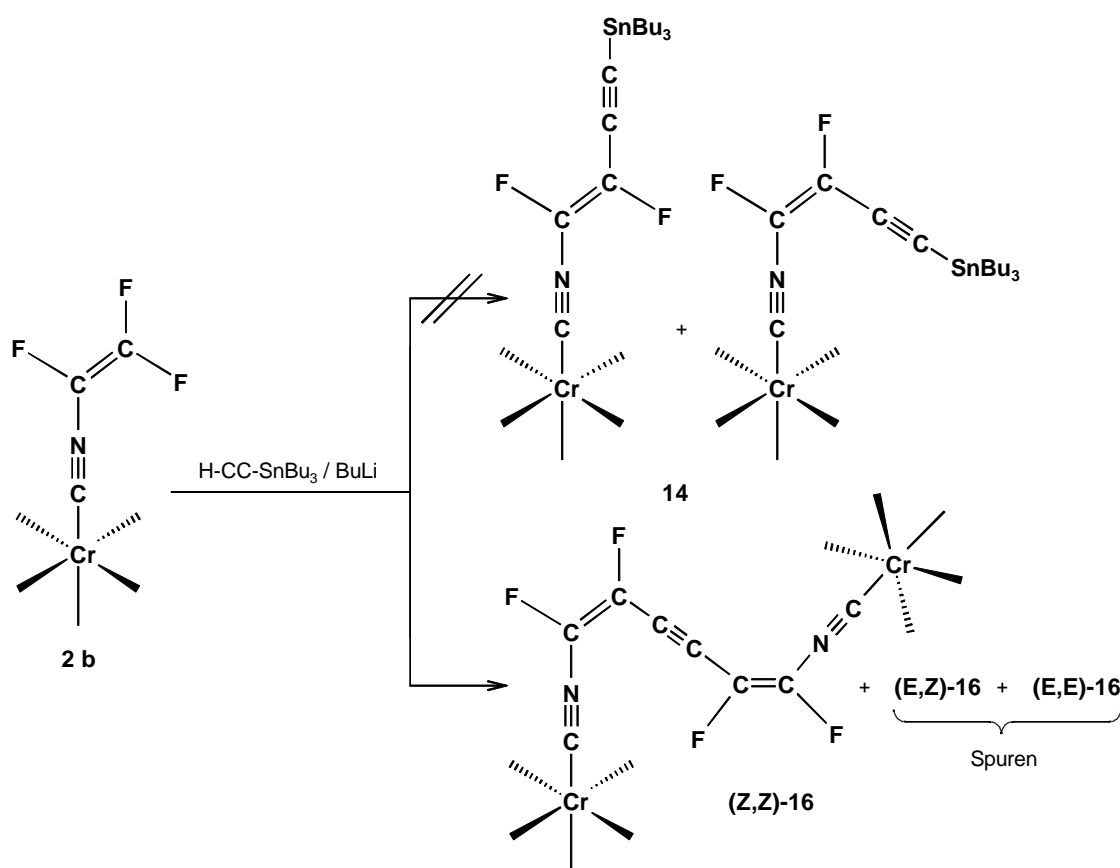
Tributyl(ethinyl)stannan könnte ein ebenfalls zur Darstellung von Cyanacetylen geeignetes Edukt darstellen. Tributylstannyl geschützte Acetylene lassen sich, wie in Schema 28 dargestellt, mit Chlorcyan in Cyanacetylene überführen [48].



Schema 28 : Darstellung von Cyanacetylenen durch Umsetzung von Ethinyl(triethyl)stannanen mit Chlorcyan.

2. Allgemeiner Teil

Mit Tributyl(ethinyl)stannan steht also ein weiteres Acetylderivat zur Verfügung, das nach Deprotonierung als Nucleophil zur Umsetzung mit **2** geeignet ist, um in einer Folgereaktion die gewünschte Verbindung **14**, einen potentiellen Precursor für Cyanisocyanbutadiin zu liefern. Mit Ethinyl(trimethyl)silan wurde bereits, wie in Abschnitt 2.3.1 dargelegt, ein ähnliches Acetylderivat erfolgreich umgesetzt. Eine hierzu analoge Versuchsdurchführung, Deprotonierung des Acetyls mit Butyllithium oder Methylmagnesiumbromid und Umsetzung mit **2b** liefert jedoch ein gänzlich anderes Produkt. Nach Filtration und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird mit etwa 85 %-iger Ausbeute ein oranger Feststoff erhalten, der im wesentlichen das (Z,Z)-Isomere der Verbindung **16** enthält. Die Umsetzung zu **16** ist in Schema 29 dargestellt.



Schema 29 : Umsetzung von **2b** mit Tributyl(ethinyl)stannan / Butyllithium führt nicht zur Bildung von **14**, sondern liefert ausschließlich (Z,Z)-**16** und etwa 5 - 10 % der (E,Z)- und (E,E)-Isomeren.

16 wird als orangegelbes Feststoffgemisch der Isomeren erhalten. Das Gemisch sublimiert im Hochvakuum bei 80 °C unter allmählicher Zersetzung. Aufgrund der nur mäßigen Löslichkeit in Pentan erfolgt die Reinigung am zweckmäßigsten durch Umkristallisation in Pentan. Die unterschiedliche Löslichkeit der Isomeren kann ausgenutzt werden, um eine partielle Trennung der Isomeren zu erreichen. Dabei kann das am schwersten lösliche (*Z,Z*)-Isomere analysenrein erhalten werden. In der Lösung reichern sich die zu 5 - 10 % im Rohprodukt enthaltenen (*E,Z*)- und (*E,E*)-Isomeren an und ermöglichen eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Charakterisierung. Eine weitere Anreicherung dieser beiden Isomeren, die eine eingehendere Charakterisierung ermöglichen würde, ist unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die für **16** vorgeschlagene Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{Cr}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_{10}$. Im Massenspektrum wird das Signal höchster Masse bei $m/z = 584$ entsprechend der Masse des Molekülions gefunden. Die Signale höherer Intensität lassen sich den Fragmentationen nach Abspaltung von 4 - 10 Kohlenmonoxidliganden zuordnen. Der Basispeak bei $m/z = 304$ entspricht der Masse des Fragmentions nach Abspaltung aller Carbonylliganden.

Das (*E,E*)-Isomere enthält zwei, das (*E,Z*)-Isomere vier chemisch inäquivalente Fluoratome. Aufgrund der *trans*-Anordnung der Fluoratome im (*E,E*)-Isomeren zeigen beide Signale eine Dublettaufspaltung mit einer $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplungskonstanten von 124 Hz. Sie treten bei -151.3 und -120.5 ppm in Resonanz. Im (*E,Z*)-Isomeren sind bezüglich der Fluorsubstituenten beide Konfigurationsmöglichkeiten realisiert. Folglich sind im Spektrum dieses Isomeren für die Fluoratome an der *cis*-konfigurierten Doppelbindung zwei Signale ohne $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung bei -142.0 und -102.0 ppm und für die Fluoratome an der *trans*-konfigurierten Doppelbindung zwei Signale mit einer $^3J_{\text{FF}}$ -Kopplung von 124 Hz bei -151.5 und -120.0 ppm zu beobachten. Dabei ist das jeweilige Signal bei tieferem Feld dem Fluoratom am Kohlenstoff in α -Position zur Isocyanidfunktion zuzuordnen. Bis auf das Singulett bei -102.0 ppm weisen alle anderen Signale zusätzliche Aufspaltungen von 2 - 3 Hz durch J_{FF} -Kopplungen über mehr als 4 Bindungen auf, die nicht zugeordnet werden können.

2. Allgemeiner Teil

Für das (Z,Z)-Isomere wird erwartungsgemäß ein kopplungsfreies ^{19}F -Spektrum beobachtet. Das Fluoratom am Kohlenstoffatom in α -Position zur Isocyanidfunktion tritt bei -100.6 ppm, das am β -Kohlenstoffatom bei -140.9 ppm in Resonanz.

Von den acht Kohlenstoffatomen des (Z,Z)-Isocyanidliganden sind jeweils zwei chemisch und magnetisch äquivalent, so daß neben den beiden Signalen der Carbonylliganden in *cis*- und *trans*-Stellung zum Isocyanid nur vier Signale zu beobachten sind. Das Isocyanidkohlenstoffatom tritt bei 201.7 ppm als Singulett in Resonanz. Das Kohlenstoffatom in α -Position zur Isocyanidfunktion ist bei 134.5 ppm zu beobachten und erfährt durch Kopplung zu den beiden Fluoratomen eine Aufspaltung zum Doppeldublett. Die Kopplungskonstanten der $^1\text{J}_{\text{CF}}$ - und $^2\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplung betragen 272 und 43 Hz. Entsprechend werden für das β -Kohlenstoffatom bei 129.6 ppm Kopplungskonstanten von 245 und 35 Hz beobachtet. Das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom tritt bei 89.6 ppm in Resonanz. Eine $^2\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplung von 36 Hz führt zur Dublettaufspaltung. Die zwei möglichen $^3\text{J}_{\text{CF}}$ -Kopplungen können nicht aufgelöst werden.

Mit **16** ist zwar die Synthese eines weiteren Isocyanidkomplexes gelungen, doch ist die Eignung dieser Verbindung als Precursor für ein Isocyanopolyin äußerst zweifelhaft. Die geringe Flüchtigkeit dieser Verbindung im Hochvakuum kann eine Pyrolyse unter den bisherigen Bedingungen nicht gewährleisten. Desweiteren würde die Bildung der möglichen Zielverbindung 1,4-Diisocyan-1,3,5-hexatriin eine "zweifache" Enthalogenierung der fluorierten Doppelbindungen erfordern, die nur eine äußerst geringe Ausbeute erwarten läßt. Schließlich dürfte eine Charakterisierung des Pyrolyseproduktes sehr schwierig sein, da eine rotationsspektroskopische Untersuchung aufgrund des fehlenden permanenten Dipolmomentes des Diisocyanalkins nicht möglich ist. Doch alleine die Tatsache der Bildung von **16** zeigt, daß das Konzept zur Darstellung von substituierten Ethenylisocyaniden am Pentacarbonylchromfragment geeignet ist, um mögliche metallorganische Vorstufen für Alkynylisocyanide zu synthetisieren.