

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Angaben

4.1.1 Verwendete Geräte

Die **NMR**-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer der Firma Jeol Typ Lambda 400 (400 MHz, ^1H) durchgeführt. Die in ppm angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan (^1H , extern), den deuterierten Lösungsmitteln (^{13}C , CDCl_3 und CD_2Cl_2 , intern), Trichlorfluormethan (^{19}F , extern und intern) und Nitromethan (^{15}N , extern). Die Werte steigen entsprechend der IUPAC-Übereinkunft mit abnehmendem Feld. Die angegebenen Kopplungskonstanten sind als Beträge zu verstehen.

Für die **IR**-spektroskopischen Untersuchungen wurden Spektrometer der Firmen Perkin-Elmer Modell 883 (Gase) und 983 (KBr-Presslinge) und Bruker Modell Vector 22 (Lösungen) verwendet. Für die Gasmessungen wurde eine Küvette ($l = 10 \text{ cm}$, $\varnothing = 3.5 \text{ cm}$) mit Kaliumchloridfenstern verwendet.

Die **Raman**-Spektren wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker aufgenommen. Vermessen wurden, falls nicht anders angegeben, die Reinsubstanzen.

Die **Massenspektren** wurden mit einem MAT 711 (70 eV) der Firma Varian aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren von Pyrolyseprodukten erfolgte mit einem Quadropolmassenspektrometer der Firma Balzers Modell QME 200.

Die **Elementaranalysen** wurden mit einem CHN-Rapid-Elementaranalysator der Firma Heraeus durchgeführt.

Die **Schmelzpunkte** sind mit einer elektronischen Schmelzpunktapparatur der Firma Gallenkamp bestimmt worden.

4.1.2 Ausgangsverbindungen, Lösungsmittel, sonstige Materialien

Anilin	Fa. Merck
1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin	Darstellung nach Lit. [70]
Butadiinyl(trimethyl)silan	Darstellung nach Lit. [70]
Butyllithium (2,6 M in n-Hexan)	Fa. Aldrich
Butyllithium (2,6 M in n-Pentan)	Fa. Aldrich
1,4-Dichlor-2-butin	Fa. Aldrich
1,2-Dichlor-1,2,2-trifluorethan (F 123a)	Fa. DuPont, Fa. Hoechst
Ethynyl(trimethyl)silan	Fa. Aldrich
Kaliumcyanid (^{13}C , ^{15}N)	Fa. Chemotrade
Litiumdiisopropylamid (2,0 M in THF/ Heptan/ Ethylbenzol)	Fa. Aldrich
Methylithium (1,6 M in Diethylether)	Fa. Acros
Methylmagnesiumbromid (3 M in Diethylether)	Fa. Aldrich
Pentacarbonyl(1,2-dichlor-1,2,2-trifluorethenyl isocyanid)chrom 1b	Darstellung nach Lit. [16]
Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom 2b	Darstellung nach Lit. [16]
Pentachlorethan	Darstellung nach Lit. [24]
Phenyldiazoniumtetrafluoroborat	Darstellung nach Lit. [79]
Propiolsäure	Fa. Aldrich
Propiolsäuremethylester	Darstellung nach Lit [45]
Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat	Fa. Aldrich
Tetrafluoroborsäure 50%	Fa. Riedel de Haen

Tetraethylammonium-pentacarbonyl(cyano)chromat	Darstellung nach Lit. [80]
Tributyl(ethinyl)stannan	Fa. Aldrich
Trichlorethen	Fa. Merck
1,2,2-Trichlor-1,1-difluorethan	Fa. Hoechst, Darstellung nach Lit. [25]

Deuterierte Lösungsmittel wurden über die Firmen Chemotrade und ICB bezogen. Alle übrigen Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel wurden über die Materialausgabe des Fachbereiches Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin bezogen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift absolutiert [81].

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel (63 - 200 μm F₂₅₄) der Firma ICN, für die präparative Dünnschichtchromatographie PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 1 mm) der Firma Merck benutzt.

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Pentacarbonyl(1,1,2-trichlor-2,2-difluorethylisocyanid)chrom (1a)

9.40 g (27.0 mmol) Tetraethylammonium-pentacarbonyl(cyano)chromat werden bei -78 °C und -20 °C Rückflußkühlung in 80 ml 1,2,2-Trichlor-1,1-difluorethan suspendiert. Im Argongegenstrom wird die Suspension mit 5.75 g (30.0 mmol) Phenyl diazoniumtetrafluorborat versetzt und unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Das Einsetzen der Reaktion ist an einer Stickstoffentwicklung zu erkennen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die schwarze Suspension noch zwei Stunden weitergerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei -20 °C in eine auf -196 °C gekühlte Falle kondensiert. Der Rückstand wird mehrmals mit je 50 ml Pentan extrahiert und das Lösungsmittel des Extraktes im Hochvakuum bei -20 °C entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt an Kieselgel (Kieselgel / Pentan, $R_F = 0.76$). Die erste Fraktion enthält das gewünschte Produkt, das nach Sublimation im Hochvakuum bei 35 °C an einen -25 °C kalten Kühlfinger isoliert werden kann.

Es werden 5.52 g (14.3 mmol, 53 % d.Th.) des hellgelben Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 62 °C erhalten.

$C_8Cl_3CrF_2NO_5$ (386.44 g/mol)	Ber.	C	24.86	N	3.62
	Gef.	C	24.94	N	3.94

MS (80 eV) : m/z = 385 (M^+ , ^{52}Cr , $^{35}Cl_3$), 329 (M^+ -2 CO), 301 (M^+ -3 CO), 273 (M^+ -4 CO), 245 (M^+ -5 CO), 210 (M^+ -5 CO - Cl), 175 (M^+ -5 CO -2 Cl), 71 (CrF^+), 52 (Cr^+ , 100%).

4. Experimenteller Teil

IR (Pentan) : ν (cm^{-1}) = 2005 m, 1985 vs, 1956 s, 1188 w, 1165 w, 1100 w, 1020 w, 1005 w, 851 w, 781 m, 658 s, 658 w.

IR (KBr) : ν (cm^{-1}) = 2185 m, 2120 s, 1955 vs, 1190 s, 1160 s, 1100 s, 1018 s, 1002 m, 841 s, 773 s, 676 vs, 648 vs, 545 s, 522 w, 441 s.

Raman : $\nu_{\text{shift}}(\text{cm}^{-1})$ = 2184 vw, 2110 m, 2002 vs, 1942 w, 1101 m, 1018 m, 1001 w, 841 m, 774 m, 679 vw, 648 w, 625 vw, 545 w, 526 w, 500 vw, 454 m, 442 m, 388 s, 351 m.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) : δ (ppm) = 212.6 (s, CO_{trans}),
212.1 (s, CO_{cis}),
202.5 (s, NC),
124.6 (t, $^1J_{\text{CF}} = 303$ Hz, CClF_2),
84.8 (t, $^2J_{\text{CF}} = 37$ Hz, CCl_2).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , CFCl_3 intern) :
 δ (ppm) = - 66.82 (s, CClF_2).

4.2.2 Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorethenylisocyanid)chrom (2a)

3.80 g (9.8 mmol) Pentacarbonyl(1,1,2-trichlor-2,2-difluorethylisocyanid)chrom **1a** werden in 50 ml Diethylether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Die Lösung wird mit 6.40 g (98.0 mmol) Zinkstaub und 2 ml Eisessig versetzt. Nach dem Einsetzen der exothermen Reaktion wird die Suspension sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird filtriert, das Lösungsmittel des Filtrates im Hochvakuum bei -20 °C entfernt und der Rückstand an Kieselgel gereinigt (Kieselgel / Pentan, $R_F = 0.66$). Die erste Fraktion enthält das Produkt, das nach Sublimation im Hochvakuum bei 35 °C an einen -25 °C kalten Kühlfinger isoliert werden kann.

Es werden 2.47 g (7.8 mmol, 80% d.Th.) des gelben Feststoffes mit einem Schmelzpunkt von 60 °C erhalten.

C ₈ ClCrF ₂ NO ₅ (315.54 g/mol)	Ber.	C	30.45	N	4.44
	Gef.	C	30.58	N	4.68

MS (80 eV) : m/z = 315 (M⁺, ⁵²Cr, ³⁵Cl), 287 (M⁺ - CO), 259 (M⁺ - 2 CO), 231 (M⁺ - 3 CO), 203 (M⁺ - 4 CO), 175 (M⁺ - 5 CO, 100 %), 78 (CrCN⁺), 52 (Cr⁺).

IR (Pentan) : ν (cm⁻¹) = 2116 w, 2029 s, 1977 vs, 1946 m, 1731 s, 1379 m, 1338 m, 1188 m, 1135 w, 1033 m, 919 vw, 908 vw, 730 w, 683 m, 658 s, 540 m, 441 m.

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 2125 s, 2051 vs, 1942 b, 1733 vs, 1336 s, 1187 m, 1145 vw, 1029 s, 685 s, 650 vs, 572 vw, 539 w, 507 vw, 490 vw, 464 w, 445 m.

Raman : ν_{shift} (cm⁻¹) = 2120 m, 2027 s, 1996 vs, 1968 m, 1942 vw, 1734 m, 1338 vw, 1188 m, 1145 vw, 1029 vw, 683 m, 647 vw, 572 m, 537 w, 464 w, 436 m.

¹³C-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 214.6 (s, CO_{trans}),
213.2 (s, CO_{cis}),
191.2 (s, NC),
156.8 (dd, ¹J_{CF} = 300 Hz, ¹J_{CF} = 294 Hz, CF₂),
86.3 (dd, ²J_{CF} = 51 Hz, ²J_{CF} = 39 Hz, CCl).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern) :

δ (ppm) = -82.31 (d, ²J_{FF} = 11 Hz),
-89.63 (d, ²J_{FF} = 11 Hz).

4.2.3 Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluor-2-isocyanpropennitril)chrom (3a)

a)

Eine Lösung aus 966 mg (3.1 mmol) Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorisocyanid)-chrom **2a** in 20 ml Acetonitril abs. wird auf 45 °C erwärmt und unter heftigen Rühren mit 586 mg (9.0 mmol) Kaliumcyanid versetzt. Der Fortgang der Reaktion wird ¹⁹F-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach etwa 45 Minuten wird die schwarze Suspension auf eine 20 cm lange Säule (Kieselgel / Pentan) gegeben und mit Pentan eluiert. Es können zwei acetonitrilfreie Fraktionen erhalten werden. Die erste Fraktion enthält unumgesetztes Edukt, die zweite Fraktion enthält das Produkt ($R_F = 0.10$). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei -20 °C entfernt und der Rückstand bei 35 °C im Hochvakuum an einen -20 °C kalten Kühlfinger sublimiert.

Es werden 706 mg (2.2 mmol ; 71 % d.Th.) des gelben Feststoffes erhalten. Das Isomerengemisch (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 1 : 1.3 ; ¹⁹F-NMR spektroskopisch bestimmt) schmilzt bei 64 °C.

C ₉ ClCrFN ₂ O ₅ (322.56 g/mol)	Ber.	C	33.51	N	8.68
	Gef.	C	33.80	N	8.51

MS (80 eV) : m/z = 322 (M⁺, ⁵²Cr, ³⁵Cl), 294 (M⁺ - CO), 266 (M⁺ - 2 CO), 238 (M⁺ - 3 CO), 210 (M⁺ - 4 CO), 182 (M⁺ - 5 CO, 100%), 78 (CrCN⁺), 71 (CrF⁺), 52 (Cr⁺).

IR (Pentan) : ν (cm⁻¹) = 2115 vw, 2069 vw, 1988 vs, 1975 s, 1955 m, 1275 m, 1267 w, 1193 w, 979 w, 682 w, 666m, 656 s, 577 vw.

IR (KBr) : ν (cm^{-1}) = 2235 w, 2222 w, 2117 s, 2025 vs, 1950 b, 1626 m, 1272 s, 1190 s, 1163 m, 1076 vw, 1015 vw, 979 m, 931 w, 865 vw, 682 s, 649 vs, 577 w, 539 w, 437 s.

Raman : ν_{shift} (cm^{-1}) = 2254 w, 2235 m, 2222 m, 2115 m, 2002 vs, 1984 s, 1959 m, 1949 m, 1628 vs, 1600 w, 1271 s, 1191 s, 1160 m, 980 w, 931 vw, 730 vw, 678 m, 664 m, 649 m, 625 m, 606 m, 577 vw, 539 w, 510 vw, 432 s, 387 vs.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 212.6 (s, CO_{trans}),
212.0 (s, CO_{cis}),
202.4 (d, $^4J_{\text{CF}} = 5$ Hz, NC),
131.9 (d, $^1J_{\text{CF}} = 256$ Hz, CF),
117.5 (d, $^2J_{\text{CF}} = 46$ Hz, CCl),
108.9 (d, $^2J_{\text{CF}} = 40$ Hz, CN).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 212.8 (s, CO_{trans}),
212.0 (s, CO_{cis}),
203.8 (d, $^4J_{\text{CF}} = 6$ Hz, NC),
131.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = 259$ Hz, CF),
115.2 (d, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz, CCl),
109.4 (d, $^2J_{\text{CF}} = 40$ Hz, CN).

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

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -131.73 (s, CF).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -123.80 (s, CF).

b)

Wird die Umsetzung nach Vorschrift **a)** unter Verwendung von ^{13}C - und ^{15}N -Kaliumcyanid (99%) durchgeführt werden die an der Nitrilfunktion markierten Isotopomere **3c**(^{13}CN) und **3d**(C^{15}N) erhalten.

Raman : $\nu_{\text{shift}} (\text{cm}^{-1}) = 2222 (\text{CN}), 2198 (\text{C}^{15}\text{N}), 2173 (^{13}\text{CN})$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 131.9 (d, $^1J_{\text{CC}} = 113 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CN}} = 4 \text{ Hz}$, CF),
117.4 (d, $^2J_{\text{CC}} = 11 \text{ Hz}$, CCl),
108.9 ($^1J_{\text{CN}} = 17 \text{ Hz}$, C^{15}N).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 131.3 ($^1J_{\text{CC}} = 116 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CN}} = 3 \text{ Hz}$, CF),
115.1 ($^2J_{\text{CC}} = 13 \text{ Hz}$, CCl),
109.5 ($^1J_{\text{CN}} = 18 \text{ Hz}$, C^{15}N).

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3) :

{zweites Isomere} δ (ppm) = -91.86 {-90.54} (s, C^{15}N).

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

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -131.75 (d, $^2J_{\text{FC}} = 41 \text{ Hz}$, $\text{CF-}^{13}\text{CN}$).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -123.84 (d, $^2J_{\text{FC}} = 40 \text{ Hz}$, $\text{CF-}^{13}\text{CN}$).

c)

Ausgehend von 1936 mg (8.8 mmol) Hexacarbonylchrom und 590 mg (8.8 mmol) $^{15}\text{N-KCN}$ (99%) werden in einer analogen Darstellung nach Höfer *et al.* [82] 850 mg (3.3 mmol, 38 % d.Th.) des am Cyanidliganden ^{15}N -markierten Kalium-pentacarbonyl(cyano)chromat erhalten.

Ausgehend von diesem Salz ermöglicht eine vierstufige Synthese nach [82] und nach Abschnitt 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 a) die Darstellung des an der Isocyanidfunktion markierten ^{15}N -Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorisocyanpropennitril)chromkomplexes **3e**.

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

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 212.7 (d, $^3J_{\text{CN}} = 1$ Hz, CO_{trans}),
 212.0 (s, CO_{cis}),
 202.3 (d, $^1J_{\text{CN}} = 22$ Hz, NC),
 131.9 (d, $^2J_{\text{CN}} = 7$ Hz, CF),
 117.4 (d, $^1J_{\text{CN}} = 30$ Hz, CCl),
 108.9 (s, CN),

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 212.8 (d, $^3J_{\text{CN}} = 1$ Hz, CO_{trans}),
 212.0 (s, CO_{cis}),
 203.7 (d, $^1J_{\text{CN}} = 22$ Hz, NC),
 131.3 (d, $^2J_{\text{CN}} = 2$ Hz, CF),
 115.1 (d, $^1J_{\text{CN}} = 30$ Hz, CCl),
 109.4 (d, $^3J_{\text{CN}} = 3$ Hz, CN).

 ^{15}N -NMR (CDCl_3) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -204.42 (d, $^3J_{\text{NF}} = 3$ Hz, Cr-C ^{15}N).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -202.08 (d, $^3J_{\text{NF}} = 3$ Hz, Cr-C ^{15}N).

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

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -131.79 (d, $^3J_{\text{FN}} = 3$ Hz).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -123.89 (d, $^3J_{\text{FN}} = 3$ Hz).

4.2.4 3-Chlor-2-fluor-3-isocyanpropennitril (4)

Etwa 2 mmol **3a** werden innerhalb von 3 - 4 Stunden in einer schliffettfreien Hochvakuumapparatur bei einem Druck von 0.5 - 1 Pa durch eine 20 cm lange Pyrolysezone, die auf 240 °C geheizt ist, sublimiert. Nicht pyrolysiertes **3a** und gebildete Pyrolyseprodukte werden durch ein Kühlfallensystem von -78 °C und -196 °C geleitet. In der -78 °C kalten Kühlfalle resublimiert **3a**. Nach Beendigung der Pyrolyse werden die in der -196 °C kalten Kühlfalle kondensierten Gase durch fraktionierte Kondensation bei 0.1 Pa und -100 °C gereinigt. Die unter diesen Bedingungen flüchtige Bestandteile werden in einer auf -196 °C gekühlten Kühlfalle gesammelt. In der -100 °C kalten Kühlfalle verbleibt im wesentlichen das Produkt **4**.

¹³C{¹⁹F}-NMR-Korrelation (CD₂Cl₂) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 181.1 (NC),
134.7 (¹J_{CF} = 261 Hz, CF),
108.9 (²J_{CF} = 39 Hz, CN).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 133.2 (¹J_{CF} = 271 Hz, CF),
109.1 (²J_{CF} = 39 Hz, CN).

¹⁹F-NMR (CD₂Cl₂) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = - 121.13 (s, CF).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = - 114.47 (s, CF).

4.2.5 Isocyanpropinnitril (5)

Die Darstellung erfolgt wie bei **4** beschrieben. **5** wird nach der fraktionierten Kondensation in der -196 °C kalten Kühlfalle erhalten. **5** kann bei Raumtemperatur und Drücken von etwa 10 - 100 Pa mehrere Tage gelagert werden.

Die Rotationsspektren im Bereich von 40 - 120 und 240 - 315 GHz wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Guarnieri (Universität Kiel) aufgenommen. Nähere Angaben unter Lit. [39,40].

Isotopomer	Rotationskonstanten B_0 [MHz]	Zentrifugalverzerrungs- konstanten D_0 [Hz]
NCCCNC	1409.975270(26)	34.5472(37)
N ¹³ CCCNC	1395.68724(30)	34.20(12)
NC ¹³ CCNC	1408.75194(19)	34.483(79)
NCC ¹³ CNC	1408.30202(19)	34.320(86)
NCCCN ¹³ C	1372.62445(20)	32.432(73)
¹⁵ N ¹³ CCCNC	1374.080484(75)	32.805(31)
¹⁵ NC ¹³ CCNC	1361.05560(56)	31.93(23)
¹⁵ NCC ¹³ CNC	1373.07526(38)	32.85(16)
¹⁵ NCC ¹³ CNC	1372.29168(41)	32.27(16)
¹⁵ NCCCN ¹³ C	1337.69348(25)	31.262(97)

Unter Verwendung aller zehn ermittelten Rotationskonstanten konnte die Grundzustandsstruktur von **5** ermittelt werden.

	N≡C-	C-C	C≡C	C-N	-N≡C
r_0 [pm]	116.0(1)	136.8(1)	121.1(1)	130.6(1)	117.8(1)

4. Experimenteller Teil

Ein hochaufgelöstes Infrarot-Spektrum von **5** im Bereich von 2400 - 1800 cm^{-1} wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Bürger (Universität Wuppertal) aufgenommen. Nähere Angaben unter Lit. [39,40].

IR (Gas, 200 Pa) :

$$\nu_1 (\text{cm}^{-1}) = 2295.72337(9)$$

$$\nu_2 (\text{cm}^{-1}) = 2209.62521(4)$$

$$\nu_3 (\text{cm}^{-1}) = 2052.98160(7)$$

4.2.6 Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-phenylbut-1-en-3-ynylisocyanid)-chrom (**6**)

Eine Lösung aus 0.33 ml (3.0 mmol) Ethinylbenzol in 10 ml Tetrahydrofuran abs. wird bei 0 °C langsam mit 0.67 ml (2.0 mmol) Methylmagnesiumbromidlösung (3 M in Diethylether) versetzt. Zu der weißen Suspension werden nach 90 Minuten 300 mg (1.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** gegeben. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Suspension braun. Nach 30 Minuten wird die Suspension in 100 ml Pentan aufgenommen, über Kieselgel filtriert ($l = 2\text{cm}$, $\varnothing = 2\text{cm}$) und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Die rote Lösung des Rohproduktes wird bei -20 °C im Hochvakuum auf etwa 15 ml eingeeengt und das Produkt bei -30 °C in Pentan auskristallisiert.

Die unterschiedliche Löslichkeit der Isomeren kann ausgenutzt werden, um durch mehrmaliges Umkristallisieren in Pentan die Isomeren zu trennen. Das schwerer lösliche (*E*)-Isomere wird in Form oranger Kristalle erhalten, die bei 105 °C schmelzen. Aus der Mutterlauge läßt sich im Hochvakuum bei 35 °C das (*Z*)-Isomere als gelber Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 62 °C sublimieren.

C ₁₆ H ₅ CrF ₂ NO ₅ (381.21 g/mol)	Ber.	C	50.41	H	1.32	N	3.67
	Gef.	C	50.27	H	1.67	N	3.79

MS (80 eV) : m/z = 381 (M⁺, ⁵²Cr), 353 (M⁺ - CO), 325 (M⁺ - 2 CO), 297 (M⁺ - 3 CO), 269 (M⁺ - 4 CO), 241 (M⁺ - 5 CO, 100%), 189 (M⁺ - Cr(CO)₅), 151 (M⁺ - Cr(CO)₅ - 2 F), 52 (Cr⁺).

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 2211 m, 2113 m, 1941 vs, 1489 w, 1444 vw, 1341 vw, 1267 m, 1184 m, 1168 s, 1074 m, 1024 vw, 820 m, 756 m, 685 s, 647 vs, 586 w, 522 w, 496 vw, 435 m.

IR (Pentan) : ν (cm⁻¹) = 2212 w, 2114 w, 2014 m, 1981 vs, 1950 m, 1381 s, 1277 w, 1185w, 1173 w, 1077 w, 821 w, 756 w, 689 w, 658 s, 587 vw, 527 vw.

Raman : ν_{shift} (cm⁻¹) = 2208 vs, 2157 w, 2111 s, 2041 vs, 1993 vs, 1946 m, 1670 vs, 1596 s, 1489 w, 1341 m, 1270 vs, 1167 m, 1074 vw, 1025 vw, 998 m, 821 vw, 755 vw, 688 vw, 647 w, 622 vw, 598 m, 522 w, 432 m, 388 vs, 365 m.

¹³**H-NMR** (CDCl₃) : δ (ppm) = 7.52 - 7.32 (Ph-H).

¹⁹**F-NMR** (CDCl₃, CFCl₃ intern) :

(*E*)-Isomere δ (ppm) = -128.35 (d, ³J_{FF} = 126 Hz, N-CF),
-143.42 (d, ³J_{FF} = 126 Hz, CF-CC).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = -110.73 (s, N-CF),
-133.62 (s, CF-CC).

4. Experimenteller Teil

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

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 214.2 (s, CO_{trans}),
212.8 (s, CO_{cis}),
201.3 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9$ Hz, CN),
134.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 251$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 55$ Hz, N-CF),
132.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 236$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 58$ Hz, CF-CC),
131.7 (s, Ph-C3),
130.4 (s, Ph-C4),
128.6 (s, Ph-C2),
120.3 (s, Ph-C1),
108.1 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 12$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 6$ Hz, CF-CC),
74.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 11$ Hz, CF-CC).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 214.1 (s, CO_{trans}),
212.9 (s, CO_{cis}),
195.7 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9$ Hz, CN),
132.5 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 266$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 46$ Hz, N-CF),
131.9 (s, Ph-C3),
131.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 245$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 58$ Hz, CF-CC),
130.5 (s, Ph-C4),
128.7 (s, Ph-C2),
119.9 (s, Ph-C1),
104.5 (dd, $^3J_{\text{CF}} = 7$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 6$ Hz, CF-CC),
75.0 (d, $^2J_{\text{CF}} = 33$ Hz, CF-CC).

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

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 131.7 (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 164$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 7$ Hz, Ph-C3),
130.5 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 163$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 7$ Hz, Ph-C4),
128.6 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 163$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 7$ Hz, Ph-C2),
120.3 (t, $^2J_{\text{CH}} = 8$ Hz, Ph-C1),
108.1 (t, $^3J_{\text{CH}} = 5$ Hz, CF-C $\underline{\text{C}}$).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 131.9 (m, Ph-C3),
130.4 (dt, $^1J_{\text{CH}} = 162$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 8$ Hz, Ph-C4),
128.7 (dd, $^1J_{\text{CH}} = 161$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 7$ Hz, Ph-C2),
119.9 (t, $^2J_{\text{CH}} = 8$ Hz, Ph-C1),
104.5 (t, $^3J_{\text{CH}} = 5$ Hz, CF-C $\underline{\text{C}}$).

4.2.7 Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-ynyl-isocyanid)chrom (7a)

In 20 ml Tetrahydrofuran abs. werden 4.2 ml (10.0 mmol) Methylmagnesiumbromid (2.4 M in Diethylether) gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 2.1 ml (15.0 mmol) Ethinyl(trimethyl)silan versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Kühlung entfernt und die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden werden im Argongegenstrom 1028 mg (3.3 mmol) Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluorethenylisocyanid)chrom **2a** zugegeben. Innerhalb weniger Minuten liegt eine schwarze Suspension vor. Nach etwa 20 Minuten ist das Edukt vollständig umgesetzt. Die Reaktionslösung wird mit 50 ml Pentan versetzt, über Kieselgel (l = 3 cm, $\varnothing = 1$ cm) filtriert und mit Pentan gespült. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Hochvakuum bei 0 °C entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bei 35 °C an einen -20 °C kalten Kühlfinger mit Auffangschirm sublimiert. Unter

4. Experimenteller Teil

diesen Bedingungen wird aufgrund der unterschiedliche Flüchtigkeit eine partielle Trennung der Isomeren erreicht. Während im Auffangschirm eine orange Flüssigkeit erhalten wird, die im wesentlichen das (*E*)-Isomere enthält, kann an der Unterseite das (*Z*)-Isomere als gelber Feststoff isoliert werden.

Insgesamt werden 862 mg (2.2 mmol, 64 % d.Th.) beider Isomere (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 0.8 : 1, ¹⁹F-NMR spektroskopisch bestimmt) erhalten.

C ₁₃ H ₉ ClCrFNO ₅ Si (393.75 g/mol)	Ber.	C	39.66	H	2.30	N	3.56
	Gef.	C	39.78	H	2.93	N	3.74

MS (80 eV) : m/z = 393 (M⁺, ³⁵Cl), 337 (M⁺ -2 CO), 309 (M⁺ -3 CO), 281 (M⁺ -4 CO), 253 (M⁺ -5 CO, 100 %), 73 (SiMe₃⁺), 52 (Cr⁺).

IR (Pentan) : ν (cm⁻¹) = 2117 m, 2026 s, 1976 vs, 1945 m, 1610 w, 1276 w, 1255 w, 1175 m, 973 m 850 m, 726 vw, 704 m, 665 s, 658 s, 579 w.

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 2963 w, 2923 w, 2852 vw, 2159 vw, 2116 m, 2042 vs, 1961 vs, 1940 vs, 1616 w, 1251 m, 1154 w, 990 m, 850 s, 763 m, 727 m, 705 vw, 659 s, 648 s, 567 vw, 533 vw, 486 m.

Raman : ν_{shift} (cm⁻¹) 2967 w, 2904 w, 2159 s, 2113 s, 2015 vs, 1997 s, 1972 w, 1983 vw, 1622 s, 1617 s, 1259 s 1235 w, 1153 m, 725 m, 665 vw, 644 vw, 628 m, 616 m, 512 vw, 490 m, 387 vs.

¹H-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 0.27 (s, 9H, CH₃).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 0.27 (s, 9H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) :

(E)-Isomere : δ (ppm) = 214.8 (s, CO_{trans}),
213.3 (s, CO_{cis}),
186.9 (s, CN),
142.2 (d, ¹J_{CF} = 250 Hz, CF),
113.8 (m, ³J_{CF} = 1 Hz, ³J_{CH} = 3 Hz, C-Si),
109.5 (dn, ²J_{CF} = 56 Hz, CCl),
90.2 (d, ²J_{CF} = 35 Hz, CF-C),
- 0.5 (qh, ¹J_{CH} = 122 Hz, ³J_{CH} = 2 Hz, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃):

(Z)-Isomere : δ (ppm) = 214.9 (s, CO_{trans}),
213.1 (s, CO_{cis}),
192.4 (s, CN),
140.7 (d, ¹J_{CF} = 254 Hz, CF),
115.3 (dd, ³J_{CF} = 4 Hz, C-Si),
108.8 (d, ²J_{CF} = 43 Hz, CCl),
90.7 (d, ²J_{CF} = 34 Hz, CF-C),
- 0.9 (s, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern) :

(E)-Isomere : δ (ppm) = - 109.63 (s).

(Z)-Isomere : δ (ppm) = - 104.99 (s).

4.2.8 Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-ynylisocyanid)-chrom (7b)

In 20 ml Tetrahydrofuran abs. werden 4.2 ml (10.0 mmol) Methylmagnesiumbromid (2.4 M in Diethylether) gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und langsam mit 2.1 ml (15.0 mmol) Ethinyl(trimethyl)silan versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird die Kühlung entfernt und die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden werden im Argongegenstrom 1495 mg (5.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** zugegeben. Innerhalb weniger Minuten liegt eine schwarze Suspension vor. Nach etwa 20 Minuten ist das Edukt vollständig umgesetzt. Die Reaktionslösung wird mit 50 ml Pentan versetzt, über eine Kieselgelsäule (l = 3 cm, ø = 1 cm) filtriert und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Hochvakuum bei 0 °C entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bei 35 °C an einen -20 °C kalten Kühlfinger mit Auffangschirm sublimiert. Unter diesen Bedingungen wird eine partielle Trennung der Isomeren erreicht. Während das flüchtigere (*E*)-Isomere als hellgelber Feststoff, der bei Raumtemperatur schmilzt im Auffangschirm erhalten wird, wird das weniger flüchtige sandfarbene (*Z*)-Isomere mit einem Schmelzpunkt von 74 °C (90%ig) an der Unterseite erhalten.

Insgesamt werden 1610 mg (4.3 mmol, 85% d.Th.) beider Isomeren (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 0.8 : 1; ¹⁹F-NMR spektroskopisch bestimmt) erhalten.

C ₁₃ H ₉ CrF ₂ NO ₅ Si (377.30 g/mol)	Ber.	C	41.38	H	2.40	N	3.71
	Gef.	C	41.60	H	2.63	N	3.71

MS (80 eV) : m/z = 377 (M⁺, ⁵²Cr), 321 (M⁺ - 2 CO), 293 (M⁺ -3 CO), 265 (M⁺ -4 CO), 203 (M⁺ -4 CO), 237 (M⁺ -5 CO, 100%), 73 (SiMe₃⁺), 52 (Cr⁺).

IR (KBr) : ν (cm^{-1}) = 2969 w, 2159 w, 2115 s, 2037 vs, 1982 vs, 1960 vs, 1939 vs, 1414 w, 1289 w, 1250 m, 1234 s, 1094 m, 1071 w, 1019 vw, 860 s, 847 s, 774 m, 762 w, 668 s, 657 vs, 647 vs, 584 w, 497 vw, 437 m.

IR (Pentan) : ν (cm^{-1}) = 2113 vw, 2014 m, 1981 vs, 1950 m, 1299 vw, 1254 w, 1243 w, 1097 w, 858 m, 847 m, 778 w, 762 vw, 658 s, 640 vw, 586 vw.

Raman : ν_{shift} (cm^{-1}) = 2971 w, 2908 w, 2328 vw, 2158 s, 2113 s, 2017 vs, 2002 vs, 1984 m, 1958 w, 1945 w, 1668 s, 1416 vw, 1288 s, 1259 w, 1093 vw, 850 vw, 774 w, 639 w, 610 m, 598 w, 443 m, 385 s.

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

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 0.24 (s, 9H, CH_3).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 0.24 (s, 9H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) :

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 214.2 (s, CO_{trans}),

212.8 (s, CO_{cis}),

201.6 (d, $^3J_{\text{CF}} = 9$ Hz, NC),

134.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 252$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 54$ Hz, N-CF),

132.3 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 237$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 58$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{F-C}$),

117.0 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{-Si}$),

88.5 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 32$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 10$ Hz, CF- $\underline{\text{C}}\text{C}$),

1.0 (q, $^1J_{\text{CH}} = 120$ Hz, CH_3).

4. Experimenteller Teil

(Z)-Isomere	δ (ppm)	= 214.1 (s, CO _{trans}),
		213.0 (s, CO _{cis}),
		195.0 (s, NC),
		133.1 (dd, $^1J_{CF} = 266$ Hz, $^2J_{CF} = 45$ Hz, N-CF),
		130.6 (dd, $^1J_{CF} = 246$ Hz, $^2J_{CF} = 33$ Hz, CF-C),
		113.3 (s, CC-Si),
		89.2 (d, $^2J_{CF} = 31$ Hz, CF-CC),
		-1.0 (q, $^1J_{CH} = 120$ Hz, CH ₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern) :

(E)-Isomere	δ (ppm)	= -128.23 (d, $^3J_{FF} = 127$ Hz, N-CF),
		-144.27 (d, $^3J_{FF} = 127$ Hz, CF-CC)
(Z)-Isomere	δ (ppm)	= -110.12 (d, $^3J_{FF} = 3$ Hz, N-CF)
		-134.80 (d, $^3J_{FF} = 3$ Hz, CF-CC)

4.2.9 Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom (8a)

Eine Suspension aus 709 mg (1.8 mmol) Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom **7a** in 4 ml Methanol wird mit 40 mg (0.3 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Bereits nach wenigen Minuten ist ¹⁹F-NMR-spektroskopisch das Edukt nicht mehr nachzuweisen. Die schwarze Lösung wird an Kieselgel gereinigt (Kieselgelplatten 1mm / Pentan) und mit Dichlormethan eluiert. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei -20 °C entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum an einen -20 °C kalten Kühlfinger sublimiert.

Es werden 426 mg (1.3 mmol, 74 % d.Th.) des luftempfindlichen, gelben Isomerengemisches erhalten. Das Isomerenverhältnis entspricht dem des eingesetzten Eduktkomplexes.

$C_{10}HCrClFNO_5$ (321.57 g/mol)	Ber.	C	37.35	H	0.31	N	4.36
	Gef.	C	37.20	H	1.58	N	4,60

MS (80 eV) : m/z = 321 (M^+), 293 ($M^+ - CO$), 265 ($M^+ - 2 CO$), 237 ($M^+ - 3 CO$), 209 ($M^+ - 4 CO$), 181 ($M^+ - 5 CO$, 100%), 78 ($CrCN^+$), 52 (Cr^+).

IR (Pentan) : ν (cm^{-1}) = 3304 w, 2117 w, 2021 s, 1978 vs, 1947 m, 1609 vw, 1270 vw, 1178 m, 978 vw, 939 vw, 676 m, 658 s, 630 vw, 529 vw.

IR (KBr) : ν (cm^{-1}) = 3295 m, 2119 m, 2035 vs, 1945 b, 1609 w, 1264 w, 1176 m, 1034 vw, 977 w, 936 w, 678 s, 651 vs, 557 vw, 526 m, 497 vw, 442 m.

Raman : ν_{shift} (cm^{-1}) = 2105 s, 2029 s, 2015 s, 2004 vs, 1941 w, 1624 s, 1251 m, 1170 s, 933 w, 684 m, 673 m, 606 m, 528 m, 437 m, 388 vs.

1H -NMR ($CDCl_3$) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 4.00 (d, $^4J_{HF} = 3$ Hz, 1H, CC-H).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 3.97 (d, $^4J_{HF} = 4$ Hz, 1H, CC-H).

4. Experimenteller Teil

¹³C-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 214.5 (s, CO_{trans}),
213.2 (s, CO_{cis}),
189.0 (s, CN),
142.2 (dd, ¹J_{CF} = 251 Hz, ³J_{CH} = 5 Hz, CF),
110.8 (d, ²J_{CF} = 52 Hz, CCl),
93.2 (dd, ¹J_{CH} = 261 Hz, ³J_{CF} = 5 Hz, CH),
70.9 (dd, ²J_{CH} = 51 Hz, ²J_{CF} = 27 Hz, CCH),

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 214.6 (s, CO_{trans}),
213.0 (s, CO_{cis}),
193.7 (s, CN),
140.4 (dd, ¹J_{CF} = 254 Hz, ³J_{CH} = 6 Hz, CF),
109.9 (d, ²J_{CF} = 40 Hz, CCl),
94.2 (dd, ¹J_{CH} = 261 Hz, ³J_{CF} = 5 Hz, CH),
71.3 (dd, ²J_{CH} = 51 Hz, ²J_{CF} = 25 Hz, CCH),

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCI₃ intern) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -110.54 (d, ⁴J_{FH} = 3 Hz, CF).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -105.50 (d, ⁴J_{FH} = 4 Hz, CF).

4.2.10 Pentacarbonyl(1,2-difluorbut-1-en-3-inylisocyanid)chrom (8b)

Eine Suspension aus 755 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(1,2-difluor-4-trimethylsilylbut-1-en-3-inisocyanid)chrom **7b** in 10 ml Methanol wird mit 28 mg (0.2 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Bereits nach wenigen Minuten ist ^{19}F -NMR-spektroskopisch das Edukt nicht mehr nachzuweisen. Die schwarze Lösung wird mit 10 ml Wasser versetzt und mehrmals mit je 10 ml Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel der Pentanphase wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum an einen $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ kalten Kühlfinger sublimiert.

Es werden 531 mg (1.7 mmol, 87 % d.Th.) des luftempfindlichen, bräunlichen Isomerengemisches erhalten. Das Isomerenverhältnis entspricht dem des eingesetzten Eduktkomplexes.

$\text{C}_{10}\text{HCrF}_2\text{NO}_5$ (305.11 g/mol)	Ber.	C	39.35	H	0.33	N	4.59
	Gef.	C	39.62	H	0.78	N	4.59

MS (80 eV) : m/z = 305 (M^+ , ^{52}Cr , ^{35}Cl), 277 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 249 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 221 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 193 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 165 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$, 100%), 90 (CrF_2^+), 71 (CrF^+), 52 (Cr^+).

IR (Pentan) : ν (cm^{-1}) = 3309 m, 2119 w, 2110 w, 2014 m, 1981 vs, 1951 s, 1297 vw, 1254 m, 1091 w, 729 m, 696 w, 658 vs, 625 vw, 603 vw, 526 vw.

Raman : ν_{shift} (cm^{-1}) = 2105 vs, 2038 m, 2028 m, 1998 vs, 1989 vs, 1948 w, 1667 s, 1292 s, 1249 w, 1227 w, 1083 vw, 730 vw, 650 vw, 604 m, 527 vw, 433 m, 388 vs.

4. Experimenteller Teil

¹H-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = (dd, 4.11, ⁴J_{HF} = 3 Hz, ⁵J_{HF} = 3 Hz, 1H, CC-H).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = (dd, 3.92, ⁴J_{HF} = 3 Hz, ⁵J_{HF} = 1 Hz, 1H, CC-H).

¹³C-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 213,9 (s, CO_{trans}),
212.7 (s, CO_{cis}),
202.7 (d, ³J_{CF} = 9 Hz, NC),
135.9 (dd, ¹J_{CF} = 254 Hz, ²J_{CF} = 53 Hz, N-CF),
132.2 (ddd, ¹J_{CF} = 237 Hz, ²J_{CF} = 58 Hz, ³J_{CH} = 5 Hz, CF-C),
96.2 (ddd, ¹J_{CH} = 260 Hz, ²J_{CF} = 12 Hz, ³J_{CF} = 6 Hz, CH),
69.2 (ddd, ²J_{CH} = 51 Hz, ²J_{CF} = 35 Hz, ³J_{CF} = 10 Hz, CCH).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 213.8 (s, CO_{trans}),
212.9 (s, CO_{cis}),
197.8 (s, NC),
133.7 (dd, ¹J_{CF} = 265 Hz, ²J_{CF} = 43 Hz, N-CF),
130.5 (ddd, ¹J_{CF} = 246 Hz, ²J_{CF} = 34 Hz, ³J_{CH} = 5 Hz, CF-C),
92.8 (ddd, ¹J_{CH} = 261 Hz, ³J_{CF} = 6 Hz, ⁴J_{CF} = 6 Hz, CH),
70.1 (dd, ²J_{CH} = 51 Hz, ²J_{CF} = 34 Hz, CCH).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCI₃ intern) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -127.41 (d, ³J_{FF}= 127 Hz, N-CF),
-147.53 (dd, ³J_{FF}= 127 Hz, ⁴J_{FH}= 3 Hz, CF-CC).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -108.32 (s, N-CF),
-137.82 (d, ⁴J_{FH}= 3 Hz, CF-CC).

4.2.11 Pentacarbonyl(1-chlor-2-fluorpro-1-penylisocyanid)chrom (10a)

Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt, wenn bei der Deprotonierung ein Überschuß der Grignardverbindung Methylmagnesiumbromid verwendet wird, oder die Umsetzung nicht vollständig verläuft. Überschüssiges Methylmagnesiumbromid reagiert bereitwillig mit Pentacarbonyl(1-chlor-2,2-difluor-ethenylisocyanid)chrom **2a**. Das Produkt entspricht der gezielt dargestellten Verbindung.

Eine Lösung aus 630 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(1-chlor-1,2-difluorethenylisocyanid)chrom **2a** in 30 ml Diethylether abs. wird unter Rückflußkühlung bei 38 °C langsam mit 1.5 ml (3.0 mmol) Methylmagnesiumbromid (2 M, THF / Heptan / Ethylbenzol) versetzt. Nach 15 Minuten wird die Reaktion durch injizieren von 0.2 ml Wasser beendet. Die dunkle Suspension wird in 50 ml Pentan gegeben, über Kieselgel filtriert (l = 2 cm, ø = 2cm) und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Das Lösungsmittel des orangen Filtrates wird bei -20 °C im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel gereinigt (Kieselgelplatten, 1 mm / Pentan) und mit Dichlormethan eluiert. Es werden zwei Fraktionen erhalten. Die erste Fraktion enthält unumgesetztes Edukt, die zweite das gewünschte Produkt (R_F = 0.41). Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes im Hochvakuum bei Raumtemperatur an einen auf -20 °C gekühlten Kühlfinger werden 443 mg (1.4 mmol, 71 % d.Th.) des hellgelben Feststoffes erhalten. Das Isomerengemisch (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 1 : 0.7, bestimmt durch ¹⁹F-NMR Spektroskopie) schmilzt bei 43 °C.

4. Experimenteller Teil

C ₉ H ₃ ClCrFNO ₅ (311.57 g/mol)	Ber.	C	34.69	H	0.97	N	4.50
	Gef.	C	34.92	H	1.80	N	4.94

MS (80 eV) : m/z = 311 (M⁺, ⁵²Cr, ³⁵Cl), 255 (M⁺ - 2 CO), 227 (M⁺ - 3 CO), 199 (M⁺ - 4 CO), 171 (M⁺ - 5 CO, 100%), 78 (CrCN⁺), 71 (CrF⁺), 52 (Cr⁺).

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 2129 s, 2058 vs, 1945 vs, 1666 m, 1428 w, 1384 m, 1267 m, 1260 m, 1166 s, 1143 m, 1036 s, 952 m, 943 m, 918 m, 678 s, 653 vs, 633 m, 535 vw, 517 vw, 489 vw, 446 s.

IR (Pentan) : ν (cm⁻¹) = 2118 s, 2037 vs, 2007 w, 1975 vs, 1942 m, 1671 m, 1273 m, 1261 w, 1168 m, 1152 vw, 1038 m, 949 w, 670 vs, 658 vs, 635 m, 521 w.

Raman : ν_{shift} (cm⁻¹) = 2974 vw, 2934 vw, 2325 vw, 2123 s, 2035 vs, 1993 s, 1988 s, 1972 m, 1927 w, 1667 m, 1434 vw, 1384 w, 1259 w, 1166 m, 1141 w, 1036 w, 916 vw, 671 m, 651 w, 633 m, 562 vw, 5347 w, 535 vw, 517 w, 501 vw, 444 m, 390 vs.

¹H-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 2.24 (d, ³J_{HF} = 16 Hz, 3H, CH₃).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 2.17 (d, ³J_{HF} = 16 Hz, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 215.2 (s, CO_{trans}),
213.5 (s, CO_{cis}),
184.9 (s, CN),
159.3 (dq, ¹J_{CF} = 267 Hz, ²J_{CH} = 8 Hz, CF),
102.7 (nicht aufgelöst, CCl),
15.8 (dq, ¹J_{CF} = 131 Hz, ²J_{CF} = 24 Hz, CH₃).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 215.6 (s, CO_{trans}),
213.6 (s, CO_{cis}),
184.8 (s, CN),
158.1 (dq, ¹J_{CF} = 271 Hz, ²J_{CH} = 8 Hz, CF),
102.2 (nicht aufgelöst, CCl),
15.1 (dq, ¹J_{CF} = 131 Hz, ²J_{CF} = 24 Hz, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFC₃ intern) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = -97.91 (q, ³J_{FH} = 16 Hz, CF).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = -93.35 (q, ³J_{FH} = 16 Hz, CF).

4.2.12 Pentacarbonyl(1,2-difluor-1-propenylisocyanid)chrom (10b)

Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt wenn bei der Deprotonierung ein Überschuß der Grignardverbindung Methylmagnesiumbromid verwendet wird oder die Umsetzung nicht vollständig verläuft. Überschüssiges Methylmagnesiumbromid reagiert bereitwillig mit Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b**. Das Produkt entspricht der gezielt dargestellten Verbindung.

4. Experimenteller Teil

Eine Lösung aus 600 mg (2.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorethylenylisocyanid)chrom **2b** in 20 ml Diethylether abs. wird unter Rückflußkühlung auf 38 °C erwärmt und mit 1.0 ml (3.0 mmol) Methylmagnesiumbromidlösung (3 M in Diethylether) versetzt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch injizieren von 0.2 ml Wasser beendet. Die dunkelgrüne Suspension wird in 50 ml Pentan gegeben, über Kieselgel filtriert (l = 2 cm, ø = 2 cm) und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei -20 °C entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Kieselgelplatten 1 mm / Pentan) gereinigt und mit Dichlormethan eluiert. Es werden zwei Fraktionen erhalten. Die erste Fraktion enthält unumgesetztes Edukt, die zweite ($R_F = 0.40$) das gewünschte Produkt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei -20 °C entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bei Raumtemperatur an einen auf -20 °C gekühlten Kühlfinger sublimiert. Es werden 524 mg (1.8 mmol, 89 % d.Th.) des farblosen Feststoffes erhalten. Das Isomerengemisch (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 1 : 1.2, bestimmt durch ^{19}F -NMR Spektroskopie) schmilzt bei 46 °C.

$\text{C}_9\text{H}_3\text{CrF}_2\text{NO}_5$ (295.12 g/mol)	Ber.	C	36.63	H	1.03	N	4.75
	Gef.	C	36.82	H	1.56	N	5.12

MS (80 eV) : m/z = 295 (M^+ , ^{52}Cr), 267 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 239 ($\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 211 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$), 183 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$), 155 ($\text{M}^+ - 5 \text{CO}$, 100%), 78 (CrCN^+), 71 (CrF^+), 52 (Cr^+).

IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2927 vw, 2126 s, 2055 vs, 1939 vs, 1729 s, 1431 w, 1388 m, 1278 w, 1239 s, 1228 m, 1119 m, 1035 vw, 966 w, 734 m, 649 vs, 562 w, 525 vw, 489 w, 443 m, 386 vw.

Raman : $\nu_{\text{shift}} (\text{cm}^{-1}) = 2931 \text{ w}, 2121 \text{ s}, 2035 \text{ s}, 1998 \text{ s}, 1966 \text{ m}, 1935 \text{ w}, 1730 \text{ m}, 1443 \text{ w}, 1388 \text{ w}, 1279 \text{ w}, 1238 \text{ m}, 1221 \text{ vw}, 1032 \text{ vw}, 732 \text{ m}, 669 \text{ w}, 647 \text{ w}, 562 \text{ m}, 533 \text{ w}, 440 \text{ m}, 390 \text{ vs.}$

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

{zweites Isomere} δ (ppm) = 2.16 {2.12} (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR (CDCl_3): {Zuordnung zu den Isomeren nicht möglich}

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 215.0 (s, CO_{trans}),
 {193.3, 191.7} (s, CN),
 213.3 (s, CO_{cis}),
 147.8 (q, $^2J_{\text{CH}} = 8 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{F}-\text{CH}_3$),
 {130.0, 128.8} (s, $\text{CN}-\underline{\text{C}}\text{F}$),
 13.0 (q, $^1J_{\text{CH}} = 130 \text{ Hz}$, CH_3).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 214.7 (s, CO_{trans}),
 {193.3, 191.7} (s, CN),
 213.3 (s, CO_{cis}),
 144.7 (q, $^2J_{\text{CH}} = 8 \text{ Hz}$, $\underline{\text{C}}\text{F}-\text{CH}_3$),
 {130.0, 128.8} (s, $\text{CN}-\underline{\text{C}}\text{F}$),
 13.6 (q, $^1J_{\text{CH}} = 130 \text{ Hz}$, CH_3).

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

(*E*)-Isomere : δ (ppm) = 147.8 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 255 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{CF}} = 56 \text{ Hz}$, $\text{CF}-\text{CH}_3$),
 13.0 (dd, $^2J_{\text{CF}} = 23 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{CF}} = 3 \text{ Hz}$, CH_3).

(*Z*)-Isomere : δ (ppm) = 144.7 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 260$, $^2J_{\text{CF}} = 21$, $\text{CF}-\text{CH}_3$),
 13.0 (d, $^2J_{\text{CF}} = 23 \text{ Hz}$, CH_3).

4. Experimenteller Teil

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCI₃ intern) :

(E)-Isomere δ (ppm) = -134.44 (dq, ³J_{FF}= 126 Hz, ³J_{FH}= 16 Hz, CF-CH₃),

-143.09 (q, ³J_{FF}= 126 Hz, N-CF).

(Z)-Isomere δ (ppm) = -124.88 (s, N-CF),

-126.05 (q, ³J_{FH}= 16 Hz, CF-CH₃).

4.2.13 Pentacarbonyl(1,2,2-trifluor-2-methoxyethylisocyanid)chrom(11)

Eine Suspension aus 415 mg (1.4 mmol) Pentacarbonyl(trifluorethenylisocyanid)-chrom **2b** in 4 ml Methanol wird mit 28 mg (0.2 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Innerhalb weniger Minuten verfärbt sich die Suspension von gelb nach dunkelbraun. Nach 15 Minuten wird die Suspension an Kieselgel gereinigt (Kieselgelplatten, 1mm / Pentan) und mit Dichlormethan eluiert. Das Lösungsmittel der farblosen Lösung wird im Hochvakuum bei -20 °C entfernt.

Es werden 387 mg (1.2 mmol, 84 % d. Th.) der gelben Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 14 °C erhalten.

C ₉ H ₄ CrF ₃ NO ₆ (331.12 g/mol)	Ber.	C	32.65	H	1.22	N	4.23
	Gef.	C	32.64	H	1.52	N	4.73

MS (80 eV) : m/z = 331 (M⁺, ⁵²Cr), 303 (M⁺ - CO), 275 (M⁺ - 2 CO), 247 (M⁺ - 3 CO), 219 (M⁺ - 4 CO), 191 (M⁺ - 5 CO, 100%), 78 (CrCN⁺), 52 (Cr⁺).

IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2970 w, 2871 vw, 2145 s, 2045 vs, 1946 b, 1457 m, 1375 w, 1335 s, 1303 m, 1259 s, 1235 s, 1161 s, 1124 m, 1091 vs, 1051 s, 1021 m, 974 m, 826 m, 737 m, 723 m, 653 vs, 590 m, 567 w, 531 w, 496 w, 443s.

Raman : ν_{shift} (cm⁻¹) = 2971 w, 2872 vw, 2145 m, 2127 m, 2040 m, 2005 s, 1943 w, 1458 vw, 1376 vw, 1335 w, 1259 vw, 1090 w, 826 w, 804 w, 736 vw, 665 w, 590 w, 568 vw, 534 w, 497 vw, 441 m, 386 vs,

¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 5.53 (d, ²J_{HF} = 50 Hz, 1H, CHF),
3.72 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) :

δ (ppm) = 214.5 (s, CO_{trans}),
213.4 (s, CO_{cis}),
188.5 (s, CN),
118.2 (dt, ¹J_{CF} = 270 Hz, ²J_{CF} = 27 Hz, CF₂),
86.8 (dt, ¹J_{CF} = 221 Hz, ²J_{CF} = 42 Hz, CFH),
51.5 (t, ³J_{CF} = 7 Hz, CH₃).

¹³C{¹⁹F}-NMR (CDCl₃) :

δ (ppm) = 214.5 (s, CO_{trans}),
213.4 (s, CO_{cis}),
188.5 (s, CN),
118.2 (s, CF₂),
86.8 (d, ¹J_{CH} = 179 Hz, CFH),
51.5 (q, ¹J_{CF} = 149 Hz, CH₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCI₃ intern) :

$$\begin{aligned}\delta \text{ (ppm)} &= -90.81 \text{ (dd, } ^2J_{\text{FF}} = 138 \text{ Hz, } ^3J_{\text{FF}} = 12 \text{ Hz, CF}_2\text{),} \\ &-92.19 \text{ (ddd, } ^2J_{\text{FF}} = 138 \text{ Hz, } ^3J_{\text{FF}} = 12 \text{ Hz, } ^3J_{\text{FH}} = \\ &\quad 3 \text{ Hz, CF}_2\text{),} \\ &-159.70 \text{ (dt, } ^2J_{\text{FH}} = 50 \text{ Hz, } ^3J_{\text{FF}} = 12 \text{ Hz, CHF).}\end{aligned}$$

4.2.14 Pentacarbonyl(1,2-difluor-6-trimethylsilylhex-1-en-3,5-diinnylisocyanid)-chrom (12)

a)

Eine Lösung aus 800 mg (6.5 mmol) Butadiinyl(trimethyl)silan in 20 ml Diethylether abs. wird bei -50 °C langsam mit 2 ml (4.0 mmol) Butyllithium (2 M in Pentan) versetzt. Die Lösung wird unter Rühren innerhalb von einer Stunde auf 0 °C erwärmt. Die Kühlung wird entfernt und 615 mg (2.1 mmol) Pentacarbonyl-(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** im Argongegenstrom zugegeben. Nach 15 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 0.2 ml Wasser beendet. Die Lösung wird mit 50 ml Pentan versetzt, über Kieselgel filtriert (l = 3 cm, ø = 1 cm) und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum bei -20 °C entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel gereinigt (l = 20 cm, ø = 2 cm / Pentan, R_F = 0.48). Es werden zwei Fraktionen erhalten. Das Produkt erfährt an Kieselgel eine partielle Desilylierung. Das desilylierte Nebenprodukt wird in der zweiten Fraktionen erhalten. Die erste Fraktion enthält das Produkt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und Sublimation im Hochvakuum bei 45 °C an einen auf -20 °C gekühlten Kühlfinger werden 493 mg (1.23 mmol, 61 % d.Th.) des gelben Feststoffes erhalten. Das Isomerengemisch (Isomerenverhältnis (E) : (Z) = 1 : 6.7, bestimmt durch ¹⁹F-NMR Spektroskopie) schmilzt bei 34 °C.

b)

Eine Lösung aus 1552 mg (8.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)butadiin in 30 ml Diethylether abs. wird mit 4 ml Methyllithium (1.5 M in Diethylether, 6.0 mmol) versetzt und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die so entstandene Lösung wird im Argongegenstrom mit 1495 mg (5.0 mmol) Pentacarbonyl-(trifluorethenylisocyanid)chrom **2b** versetzt. Die schnelle Umsetzung ist an einer augenblicklichen Schwarzfärbung der Reaktionslösung zu erkennen. Nach 15 Minuten wird die Reaktion durch injizieren von 0.2 ml Wasser beendet. Die Suspension wird mit 30 ml Pentan versetzt und über Kieselgel (l = 5 cm, \varnothing = 3 cm) filtriert. Das hellbraune Filtrat wird im Hochvakuum bei -20 °C eingeeengt und der Rückstand an Kieselgel (l = 30 cm, d = 2 cm, Pentan) gereinigt.

Es werden 2113 mg (5.8 mmol, 72 % d. Th.) des gelben Feststoffes erhalten. Das Isomerengemisch (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 1 : 6.2, bestimmt durch ¹⁹F -NMR Spektroskopie) schmilzt bei 34 °C.

C ₁₅ H ₉ CrF ₂ NO ₅ Si (401.32 g/mol)	Ber.	C	44.89	H	2.26	N	3.49
	Gef.	C	45.01	H	2.62	N	2.62

MS (80 eV) : m/z = 401 (M⁺, ⁵²Cr), 345 (M⁺ - 2 CO), 289 (M⁺ - 4 CO), 261 (M⁺ - 5 CO, 100%), 73 (SiMe₃⁺), 52 (Cr⁺).

IR (KBr) : ν (cm⁻¹) = 2963 vw, 2195 w, 2114 m, 2105 m, 2023 vs, 2004 vs, 1948 vs, 1704 vw, 1653 m, 1345 w, 1274 s, 1252 m, 1132 m, 1004 w, 985 w, 958 m, 848 s, 762 w, 706 m, 648 s, 540 w, 436 m.

IR (Pentan) : ν (cm⁻¹) = 2199 vw, 2113 w, 2106 w, 2012 m, 1982 vs, 1952 s, 1654 m, 1649 m, 1282 m, 1256 w, 1131 m, 960 m, 850 s, 761 vw, 706 m, 657 s, 542 vw.

4. Experimenteller Teil

Raman : $\nu_{\text{shift}} (\text{cm}^{-1})$ = 2965 vw, 2903 vw, 2194 vs, 2112 m, 2016 s, 1997 vs, 1945 w, 1653 vs, 1342 w, 1332 w, 1267 s, 1132 w, 957 vw, 849 vw, 762 vw, 703 w, 631 m, 604 m, 574 vw, 540 vw, 507 vw, 485 w, 432 m, 385 vs.

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

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 0.24 (s, 9H, CH_3).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 0.22 (s, 9H, CH_3).

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

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 213.8 (s, CO_{trans}),
212.5 (s, CO_{cis}),
203.9 (s, CN),
136.3 (s, N-CF),
132.3 (s, CF-C),
101.7 (s, CC_{C} -Si),
92.8 (s, CF- CC_{C}),
85.5 (s, CC_{C} -Si),
60.2 (s, CF- CC_{C}),
-0.9 (q, $^1J_{\text{CH}} = 121$ Hz, CH_3).

^{19}F - ^{13}C -NMR -Korrelation (CDCl_3) :

(*E*)-Isomere : δ (ppm) 136.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = \sim 270$ Hz, N-CF),

132.3 (d, $^1J_{\text{CF}} = \sim 230$ Hz, CF-C).

¹³C-NMR (CDCl₃) :

(Z)-Isomere	δ (ppm)	= 213.7 (s, CO _{trans}),
		212.6 (s, CO _{cis}),
		198.7 (s, CN),
		134.3 (dd, ¹ J _{CF} = 270 Hz, ¹ J _{CF} = 45 Hz, N-CF),
		130.7 (dd, ¹ J _{CF} = 247 Hz, ² J _{CF} = 35 Hz CF-C),
		100.5 (s, <u>CC</u> -Si),
		89.2 (s, CF- <u>CC</u>),
		85.4 (s, <u>CC</u> -Si)
		61.2 (d, ² J _{CF} = 34Hz, CF- <u>CC</u>),
		-0.9 (q, ¹ J _{CH} = 121 Hz, CH ₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern) :

(E)-Isomere	: δ (ppm)	= -125.30 (d, ³ J _{FF} = 127 Hz, N-CF),
		-146.94 (d, ³ J _{FF} = 127 Hz, CF-CC).
(Z)-Isomere	: δ (ppm)	= -104.18 (s, N-CF),
		-137.22 (s, CF-CC).

4.2.15 Pentacarbonyl(1,2-difluorhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom (13)

Eine Suspension aus 160 mg (0.4 mmol) Pentacarbonyl(1,2-difluor-6-trimethylsilylhex-1-en-3,5-diinylisocyanid)chrom **12** in 4 ml Methanol wird mit 35 mg (0.25 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Bereits nach wenigen Minuten ist ¹⁹F-NMR spektroskopisch das Edukt nicht mehr nachzuweisen. Die schwarze Lösung wird mit 2 ml Wasser versetzt und mehrmals mit je 5 ml Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel

4. Experimenteller Teil

der Pentanphase wird bei -20 °C im Hochvakuum entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum an einen -20 °C kalten Kühlfinger sublimiert.

Es können lediglich wenige Milligramm des äußerst luftempfindlichen, gelben Isomerengemisches isoliert werden, die eine NMR-spektroskopische Charakterisierung ermöglichen.

¹H-NMR (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 3.01 (d, J_{HF} = 2 Hz, 1H, C-H).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 2.91 (dd, J_{HF} = 1 Hz, J_{HF} = 2 Hz, 1H, C-H).

¹H-¹³C-NMR -Korrelation (CDCl₃) :

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 80 (¹J_{CH} = 245 Hz, CC-H).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 89 (CCC-H),
79 (¹J_{CH} = 245 Hz, CC-H),
66 (²J_{CH} = 44 Hz, CC-H).

¹⁹F-¹³C-NMR -Korrelation (CDCl₃) :

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 134.4 (N-CF),
130.3 (CF-CC),
60.5 (CF-CC).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFC₃ intern) :

(*E*)-Isomere δ (ppm) = -124.43 (d, ³J_{FF} = 126 Hz, N-CF),
-148.50 (dd, ³J_{FF} = 126 Hz, CF-CC).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = -103.00 (s, N-CF),
-138.64 (s, CF-CC).

4.2.16 Pentacarbonyl(1,2-difluor-2-methoxyethenylisocyanid)chrom (15)

15 entsteht als einziger isolierbarer Pentacarbonylchromkomplex bei Versuchen Propiolsäuremethylester zu deprotonieren und nucleophil in **2b** einzuführen. Im folgenden ist eine Versuchsdurchführung beschrieben, die die Isolierung und Charakterisierung von **15** ermöglicht.

Eine Lösung aus 0.9 ml (10.0 mmol) Propiolsäuremethylester in 30.0 ml Diethylether abs. wird bei 0 °C langsam mit 4 ml Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran (2 M; 8.0 mmol) versetzt. Nach fünf Minuten wird die schwarze Suspension im Argongegenstrom mit 1495 mg (5.0 mmol) Pentacarbonyl-(trifluorethenylisocyanid)chrom versetzt. Nach 10 Minuten wird die Suspension über Kieselgel (l = 3 cm, ø = 1 cm) filtriert und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Das Lösungsmittel wird bei -20 °C im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel gereinigt (Pentan, $R_F = 0.31$) und in Pentan umkristallisiert. Es werden 701 mg (2.3 mmol, 45 % d.Th.) des kristallinen Isomerengemisches (Isomerenverhältnis (*E*) : (*Z*) = 1 : 1.4 ; ^{19}F -NMR spektroskopisch bestimmt) erhalten. Die höhere Löslichkeit des (*Z*)-Isomeren kann ausgenutzt werden um, eine partielle Trennung der Isomeren durch fraktionierte Kristallisation zu erreichen. Aus einer Lösung der Isomeren in Pentan kristallisiert bei -30 °C das (*E*)-Isomere mit einem Schmelzpunkt von 57 °C aus.

C ₉ H ₃ CrF ₂ NO ₆ (311.12 g/mol)	Ber.	C	34.75	H	0.97	N	4.50
	Gef.	C	34.81	H	1.57	N	5.04

MS (80 eV) : m/z = 311 (M⁺, ^{52}Cr), 283 (M⁺ - CO), 255 (M⁺ - 2 CO), 227 (M⁺ - 3 CO), 199 (M⁺ - 4 CO), 171 (M⁺ - 5 CO, 100%), 78 (CrCN⁺), 71 (CrF⁺), 52 (Cr⁺).

4. Experimenteller Teil

IR (KBr) : ν (cm^{-1}) = 3427 b, 2960 w, 2864 vw, 2123 s, 2046 vs, 1944 vs, 1745 m, 1453 m, 1384 vw, 1290 m, 1266 s, 1178 w, 1124 s, 950 m, 757 m, 653 vs, 576 w, 544 w, 494 vw, 441 m.

IR (Pentan) : ν (cm^{-1}) = 2116 m, 2036 s, 1999 w, 1975 vs, 1944 m, 1746 m, 1380 m, 1311 w, 1294 w, 1270 m, 1136 m, 960 w, 756 w, 666 s, 658 s, 575 vw, 545 vw.

Raman : ν_{shift} (cm^{-1}) = 2119 s, 2035 vs, 1999 s, 1985 w, 1970 m, 1938 vw, 1744 m, 1260 s, 1126 vw, 949 w, 755 m, 668 m, 650 vw, 634 w, 574 w, 544 w, 495 vw, 440 m, 391 vs.

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

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 3.93 (s, 3H, OCH_3).

(*Z*)-Isomere δ (ppm) = 3.92 (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) :

(*E*)-Isomere δ (ppm) = 215.3 (s, CO_{trans}),

213.4 (s, CO_{cis}),

193.2 (NC),

151.5 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 277$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 48$ Hz, CF-O),

119.0 (dd, $^1J_{\text{CF}} = 236$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 67$ Hz, N-CF),

59.8 (q, $^1J_{\text{CH}} = 149$ Hz, OCH_3).

(Z)-Isomere	δ (ppm)	= 215.1 (s, CO _{trans}),
		213.4 (s, CO _{cis}),
		193.0 (NC),
		150.8 (dd, ¹ J _{CF} = 286 Hz, ² J _{CF} = 42 Hz, CF-O),
		118.5 (dd, ¹ J _{CF} = 241 Hz, ² J _{CF} = 58 Hz, N-CF),
		59.7 (q, ¹ J _{CH} = 149 Hz, OCH ₃).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCI₃ intern) :

(E)-Isomere	δ (ppm)	= -114.44 (d, ³ J _{FF} = 114 Hz),
		-155.82 (d, ³ J _{FF} = 114 Hz).
(Z)-Isomere	δ (ppm)	= -103.93 (d, ³ J _{FF} = 18 Hz),
		-150.20 (d, ³ J _{FF} = 18 Hz).

4.2.17 Decacarbonyl(1,2,5,6-tetrafluorhex-1,5-dien-3-inyldiisocyanid)-dichrom (16)

16 entsteht als einziger isolierbarer Isocyanidchromkomplex, bei Versuchen Tributyl(ethinyl)stannan zu deprotonieren und nucleophil in **2b** einzuführen. Im folgenden ist eine Versuchsdurchführung beschrieben, die die Isolierung und Charakterisierung von **16** ermöglicht.

Eine Lösung aus 945 mg (3.0 mmol) Tributyl(ethinyl)stannan in 40 ml Diethylether abs. wird bei -50 °C langsam mit 1.5 ml Butyllithium (3.0 mmol, 2M in Pentan) versetzt. Die klare Lösung wird 60 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend langsam auf -20 °C erwärmt. Im Argongegenstrom werden 900 mg (3.0 mmol) Pentacarbonyl(trifluorethylenisocyanid)chrom **2b** zugegeben. Die sich bildende schwarze Suspension wird innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur

4. Experimenteller Teil

erwärmt. Durch Zugabe von 20 ml Pentan wird die Reaktion beendet. Die entstehende dunkelgrüne Suspension wird über Kieselgel ($l = 2 \text{ cm}$, $\varnothing = 2 \text{ cm}$) filtriert und mit Pentan gespült, bis das Filtrat farblos bleibt. Unumgesetztes Edukt kann aufgrund der besseren Löslichkeit durch Umkristallisation in Pentan entfernt werden.

Die unterschiedliche Löslichkeit der drei entstehenden Isomeren kann ausgenutzt werden, um eine partielle Trennung zu erzielen. Durch fraktionierte Kristallisation aus Pentan bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ können 100 mg des orangen (*Z,Z*)-Isomeren mit einem Schmelzpunkt von $121 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.

$\text{C}_{18}\text{Cr}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_{10}$ (584.19 g/mol)	Ber.	C	37.01	N	4.80
	Gef.	C	37.76	N	5.32

MS (80 eV) : m/z = 584 (M^+ , ^{52}Cr), 472 ($\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$), 444 ($\text{M}^+ - 5 \text{ CO}$), 416 ($\text{M}^+ - 6 \text{ CO}$), 388 ($\text{M}^+ - 7 \text{ CO}$), 360 ($\text{M}^+ - 8 \text{ CO}$), 332 ($\text{M}^+ - 9 \text{ CO}$), 304 ($\text{M}^+ - 10 \text{ CO}$, 100%), 252 ($\text{M}^+ - 10 \text{ CO} - ^{52}\text{Cr}$), 214 ($\text{M}^+ - 10 \text{ CO} - ^{52}\text{Cr} - 2 \text{ F}$), 71 (CrF^+), 52 (CrF^+).

IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2115 m, 2040 vs, 2005 vs, 1943 vs, 1666 m, 1373 w, 1275 s, 1219 s, 1108 m, 862 vw, 797 m, 695 m, 645 vs, 586 w, 565 w, 499 vw, 472 vw, 440 m, 424 m, 386 vw, 349 vw.

IR (Pentan) ν (cm^{-1}) = 2114 vw, 2017 w, 2008 m, 1987 vs, 1970 s, 1380 m, 1285 w, 1231 w, 1122 w, 802 w, 692 w, 656 s.

Raman : ν_{shift} (cm^{-1}) = 2207 m, 2114 m, 2040 w, 1998 vs, 1975 w, 1948 m, 1668 m, 1658 s, 1290 s, 1201 m, 1109 vw, 1046 vw, 795 w, 651 w, 613 m, 586 w, 564 w, 527 w, 499 vw, 470 vw, 429 m, 387 vs.

¹³C-NMR (CDCl₃) :

(Z,Z)-Isomere δ (ppm) = 213.6 (s, CO_{trans}),
 213.0 (s, CO_{cis}),
 201.7 (s, CN),
 134.5 (dd, ¹J_{CF} = 272 Hz, ²J_{CF} = 43 Hz, N-CF),
 129.6 (dd, ¹J_{CF} = 245 Hz, ²J_{CF} = 35 Hz, CF-CC),
 89.6 (d, ²J_{CF} = 36 Hz, CF-CC).

¹⁹F-NMR (CDCl₃, CFCl₃ intern) :

(E,E)-Isomere δ (ppm) = -120.50 (d, ³J_{FF} = 124 Hz, N-CF),
 -140.04 (d, ³J_{FF} = 124 Hz, CF-CC).
 (E,Z)-Isomere δ (ppm) = -101.95 (s, (Z)-CF=CF-C),
 -140.04 (d, ³J_{CF} = 126 Hz, (E)-CF=CF-C),
 -141.97 (s, (Z)-CF=CF-C),
 -151.31 (d, ³J_{CF} = 126 Hz, (E)-CF=CF-C).
 (Z,Z)-Isomere δ (ppm) = -100.56 (s, N-CF),
 -140.95 (s, CF-CC).