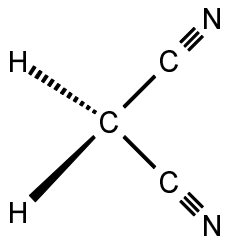
Allgemeiner Teil

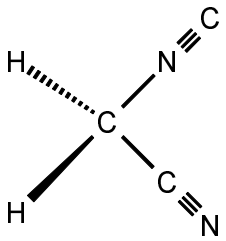
Geminale Polyisocyanide und Nitrile

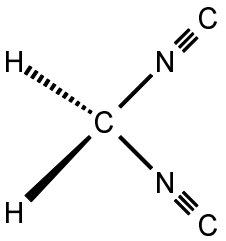
Wieviel dieser funktionellen Gruppen lassen sich an einem Kohlenstoffatom aufbauen?

Geminale Polyisocyanide und Nitrile, was kann man unter dieser Verbindungsbeschreibung verstehen? Am einfachsten läßt sich das an einer allgemeinen Summenformel $CH_{4-(x+y)}(CN)_x(NC)_y$ verdeutlichen. Bei genauerer Betrachtung handelt es sich im weitesten Sinne um Substitutionsprodukte von Methan. Mittels sukzessiven Ersatzes der Wasserstoffatome durch Isocyanid- und/oder Nitrilgruppen gelangt man zu den in der Summenformel postulierten Verbindungen. Genau genommen handelt es sich durch die Einführung einer Nitrilgruppe nicht mehr um Derivate von Methan. Unter Beachtung der Nomenklatur würde man bei Einführung einer Nitrilgruppe von Derivaten der Essigsäure, bei zwei Nitrileinheiten von Derivaten der Malonsäure sprechen.

Um die Stabilität der denkbaren Substitutionsprodukte $CH_{4-(x+y)}(CN)_x(NC)_y$ abschätzen zu können, wurden ab initio Rechnungen [18] durchgeführt. Die Ergebnisse einer Geometrieoptimierung mit MP2 6-31G** sind im Folgenden für die jeweiligen Isomere gegenübergestellt.







C-H	109.1 pm	108.9 pm	108.9 pm
C-C	146.8 pm	147.0 pm	
C≡N	118.0 pm	118.0 pm	
C-N		142.3 pm	142.0 pm
N≡C		119.1 pm	119.2 pm
C-C≡N	179.8 °	179.5 °	
C-N≡C		179.6 °	179.9 °

Erwartungsgemäß wird Malonodinitril als das stabilste der drei Isomere berechnet, gefolgt von Isocyanacetonitril, das 78 kJ/mol instabiler ist als das Dicyanisomer. Nochmals um 64.6 kJ/mol instabiler ist das letzte Isomer Diisocyanmethan. Durch die Einführung der Isocyanidfunktionen werden die Verbindungen demnach instabiler.

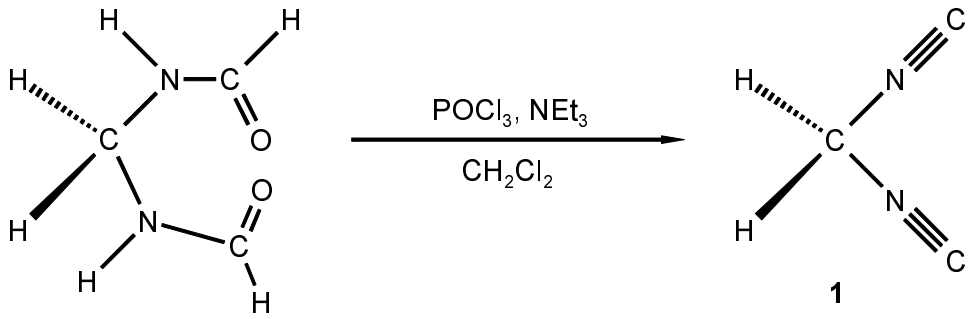
Substituiert man ein weiteres Proton, so gelangt man zu Verbindungen des Typs $HC(CN)_x(NC)_y$. Auch bei diesen isomeren Verbindungen setzt sich diese Stabilitätsskala weiter fort. Das stabilste Isomer ist Tricyanmethan. Das nachfolgende Isocyanmalonodinitril, das durch Isomerisierung einer Cyanidgruppe erhalten wird, ist um 66 kJ/mol instabiler. Die sukzessive Isomerisierung der Nitrilgruppen führt zu Isocyaniden, die um 58 kJ/mol (Diisocyanacetonitril) und 52.4 kJ/mol instabiler sind. Erwartungsgemäß ist Triisocyanmethan das instabilste der vier Isomeren. Triisocyanmethan ist somit um gut 176 kJ/mol instabiler, als das einzig bisher bekannte dieser isomeren Verbindungen, Tricyanmethan. [19] $HC(CN)_3$ wird als Verbindung beschrieben, die als Reinsubstanz nicht über längere Zeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden kann.

Auch bei den Isomeren der letzten Protonsubstitution $C(CN)_x(NC)_y$, die Produkte liefert in denen keine Protonen mehr enthalten sind, zeigen die gleiche Stabilitätsabfolge $C(CN)_4$ > $C(CN)_3(NC)$ 57.8 kJ/mol > $C(CN)_2(NC)_2$ 51.4 kJ/mol > $C(CN)(NC)_3$ 47.1 kJ/mol > $C(NC)_4$ 45.5 kJ/mol.

Die Synthese von Isocyaniden ist eng mit dem Namen von Ivar Ugi verbunden. Durch seine wegweisenden Arbeiten über die Dehydratisierung von Formamiden öffnete er einen Zugangsweg zur systematischen Synthese von Isocyaniden. [20] Da auch die korrespondierenden Formamide zu Diisocyanmethan, Bis(formylaminomethan) [21] und Isocyanacetonitril, (Formylamino)acetonitril [22] literaturbekannt und ohne größere Schwierigkeiten zu synthetisieren sind, wurden diese beiden Isocyanide über die „Ugi-Synthese“ dargestellt.

Diisocyanmethan (1)

Wird die nach einer Ugi-Synthese erhaltene Reaktionslösung einer fraktionierten Kondensation im Hochvakuum unterzogen, so kann Diisocyanmethan in der auf -55° C temperierten Kühlfalle als farblose, kristalline Substanz isoliert werden.



1

Diisocyanmethan kann bei -78 °C auch als Reinsubstanz über einen längeren Zeitraum mühelos gelagert werden. Die Verbindung zeigt keinerlei Hydrolysetendenzen. Lediglich eine Oxidationsempfindlichkeit ist zu beobachten, so daß eine Aufbewahrung unter Argon zweckmäßig erscheint. Erwärmt man eine Probe Diisocyanmethan langsam, so beobachtet man, daß die Verbindung bei -14° C unter Braunfärbung zu schmelzen beginnt. Wird die Temperatur weiter erhöht, so ist eine schnelle Reaktion zu einem braunschwarzen amorphen Rückstand zu beobachten. Werden größere Mengen Diisocyanmethan schnell auf Raumtemperatur erwärmt, kommt es zu einer explosionsartigen Zersetzung der Probe. Diisocyanmethan ist in polaren Lösungsmitteln gut löslich, die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmittel hingegen ist sehr gering. Stark verdünnte Lösungen von Diisocyanmethan sind gegenüber thermischen Belastungen wesentlich unempfindlicher. Diese können über einen kürzeren Zeitraum auch bei Raumtemperatur gehandhabt werden.

Zur Struktursicherung wurden unter anderem NMR-Experimente bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Im Gegensatz zu früheren NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch zweimalige fraktionierte Kondensation eine nahezu reine Probe von Diisocyanmethan gewonnen werden kann. Das Singulett im ^{1}H-NMR-Spektrum bei 5.00 ppm entspricht den Protonen der CH_2-Gruppe. Marginale Verunreinigungen, Triethylamin und Wasser, können somit auf ein Minimum reduziert werden. Für die ^{13}C-NMR-Untersuchungen wurde zunächst ein protonenentkoppeltes Spektrum aufgenommen. Bei 47.2 ppm wird das Signal der CH_2-Gruppe beobachtet. Das Signal für die Isocyanid-Kohlenstoffatome wird bei 162.6 ppm gefunden. Zur Ermittlung der Kopplungskonstanten wurde ein NOE-Experiment durchgeführt; das Singulett bei 47.2 ppm erscheint nunmehr als Triplett mit einer für geminale CH-Kopplungen typischen Kopplungskonstanten von 163 Hz. Eine Kopplung der Protonen zu den Isocyanidkohlenstoffatomen wurde nicht gefunden, bzw. konnte mit dieser Meßmethode nicht aufgelöst werden. Auch ein ^{1}H-^{13}C-Korrelationsexperiment konnte keine Kopplung der Protonen der Methylen-Gruppe zu den Isocyanidkohlenstoffatomen zeigen. Versucht man, von Diisocyanmethan ein protonenentkoppeltes ^{15}N-NMR aufzunehmen, so dedektiert man bei -219.5 ppm ein Singulett. Dieses Signal liegt in einem für diese Verbindungen typischen Bereich. ^{15}N-Signale werden für Isocyanide zwischen -180 und -230 ppm gefunden. [23] Da es sich aber um ein stark verrauschtes Spektrum handelt und um das Ergebnis der direkten ^{15}N-Messung zu manifestieren, wurde ein ^{1}H-^{15}N-Korrelationsexperiment durchgeführt. Diese Korrelationsexperimente sind im allgemeinen die gängige Methode, um ^{15}N-Spektren

aufzunehmen und die chemischen Verschiebungen der untersuchten Verbindung zu bestimmen. Das Ergebnis dieses Experiments zeigt Abbildung 1. Die Abszisse zeigt das Protonenspektrum mit dem Singulett bei 5.00 ppm der Methylen-Gruppe von Diisocyanmethan. Auf der Ordinate ist die chemischen Verschiebung des ^{15}N-NMR-Spektrums abgebildet.

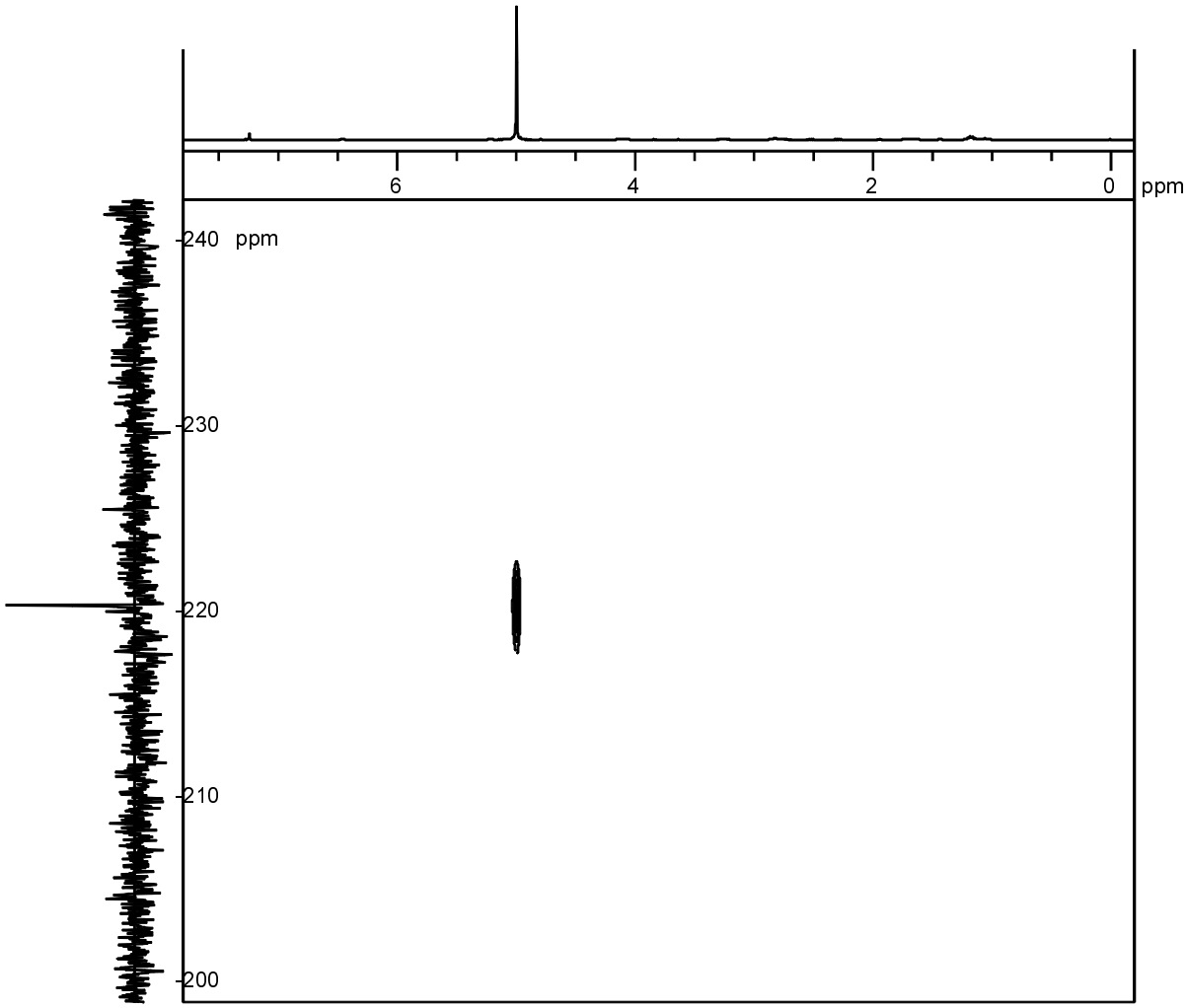


Abbildung 1: ^{15}N-^{1}H-Korrelationsspektrum von Diisocyanmethan **1**

Korrelation findet man nur zwischen den Protonen der Methylen-Gruppe und einem Signal im ^{15}N-NMR-Spektrum bei -219.5 ppm. Anhand dieser Beobachtungen kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der direkten Messung nicht um ein Artefakt, sondern tatsächlich um das Signal der Isocyanidstickstoffatome handelt.

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung wurden ein Tieftemperatur-Raman-Spektrum und ein IR-Spektrum in der Gasphase angefertigt. Entsprechend der C_{2V}-Symmetrie des Moleküls beobachtet man im Raman-Spektrum zwei Banden bei 2173

und 2157 cm^{-1} für die symmetrische (A1) und antisymmetrische (B2) N≡C-Valenzschwingung. In Übereinstimmung mit ab initio Rechnungen für Diisocyanmethan findet man die symmetrische Valenzschwingung im IR-Spektrum mit geringerer Intensität als Schulter der antisymmetrischen Schwingung auf der höherfrequenten Seite des Spektrums. Die Aufnahme eines IR-Spektrums gelang durch eine spezielle Gas-IR-Küvette mit angesetztem Kühlfallensystem, das es erlaubte, das recht schwerflüchtige Diisocyanmethan in der Kühlfalle zu kondensieren und im IR-Spektrometer in die Gasphase expandieren zu lassen. Eine Gegenüberstellung der aus ab initio Rechnungen ermittelten Daten, die eine genauere Zuordnung der Banden ermöglichen sollte, und den experimentell bestimmten Wellenzahlen für Diisocyanmethan zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der experimentellen, schwingungsspektroskopischen Daten und Werten aus einer ab initio Rechnung. Die Werte sind in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Werte in Klammern der ab initio Rechnung beziehen sich auf die relative Intensität der Schwingung.

	Raman	IR	MP2 6-31G**
ν(C-H) B1	2998		3041 (0.8)
ν(C-H) A1	2956	2987	2981 (6.2)
ν(C≡N) A1	2173		2044 (55.1)
ν(C≡N) B2	2157	2132	2036 (220.2)
δ(H-C-H) A1	1444	1466	1460 (1.0)
δ(H-C-H) B2	1361	1387	1360 (74.0)
ν(N-C) A2	1263		1247 (0.1)
τ(H-C-N≡C) B1	1020	1003	1016 (9.5)
γ(N-C-N) A1	984		977 (74.8)
δ(N-C-N) B2	932	989	917 (41.8)
δ(N-C-N≡C) A1	553		516 (5.1)
τ(N-C-N≡C) B1			234 (0.1)
τ(N-C-N≡C) A2			235 (0.1)
τ(N-C-N≡C) B2	275		226 (2.6)
δ(N-C-N≡C) A1	144		122 (5.7)

Die aus den ab initio Rechnungen erhaltenen Wellenzahlen müssen skaliert werden. Der Skalierungsfaktor für Rechnungen mit MP2 6-31G** beträgt 0.9434. [24]

Da Diisocyanmethan sich kurz oberhalb seines Schmelzpunktes zersetzt, wurde davon abgesehen, Kristalle von Diisocyanmethan **1** durch Zonenschmelzen zu erhalten, ein Verfahren, das zur Kristallisation von Isocyanacetonitril genutzt wurde. [12] Kühlt man hingegen eine Lösung von Diisocyanmethan in Diethylether/Pentan von -20 °C in Schritten von 5 °C pro Tag auf -90 °C ab, so kristallisiert Diisocyanmethan in farblosen, unregelmäßigen Plättchen. Einer dieser Kristalle wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß es sich hierbei nicht um einen Einkristall handelte, sondern vielmehr um zwei Individuen in Verhältnis 2.22(2):1. Die Analyse der Orientierungsmatrices ergab, daß nur die 0kl-Reflexe vollständig und einige Reflexe mit h = 5 und 7 überlappen. Die Struktur ließ sich nach Entfernung bzw. Skalierung der Reflexe der nullten Schicht lösen und in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ verfeinern. Mit Hilfe dieses Datensatzes konnten die geometrischen Parameter von Diisocyanmethan ermittelt werden. Die äquivalenten C-N- und N≡C-Bindungslängen von Diisocyanmethan sind innerhalb von 3σ gleich. Diese Parameter wurden bereits von Lentz et al. publiziert. [25] Um einen besseren Datensatz von **1** zu erhalten, der eine genauere Bestimmung der Bindungslängen und -winkel zuläßt, und um die Elektronendichteverteilung von Diisocyanmethan zu ermitteln, wurden nochmals Kristalle von **1** gezüchtet. Der untersuchte Kristall erlaubte eine Datensammlung bis 100° in 2theta. Die Elektronendichtebestimmungen von Diisocyanmethan wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Luger durchgeführt. [26]

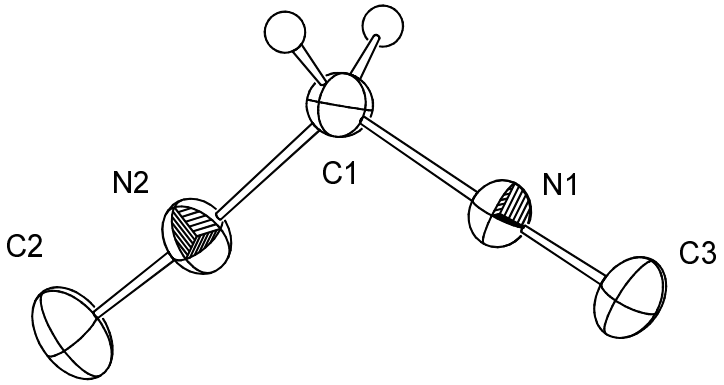


Abbildung 2: Struktur von Diisocyanmethan **1** im Kristall [27] Bindungslängen in [pm] Bindungslängen in [°] C-N 142.3(1), 142.4(1), N≡C 115.6(1), 116.0(1), C-H 93.0(13), 94.0(13), N-C-N 110.3(1), C-N≡C 177.8(1), 175.6(1).

Auch unter Verwendung des umfangreicheren Datensatzes erscheinen die Isocyanid-Bindungslängen mit 115.6(1) pm und 116.0(1) pm im Vergleich mit Gasphasenstrukturen

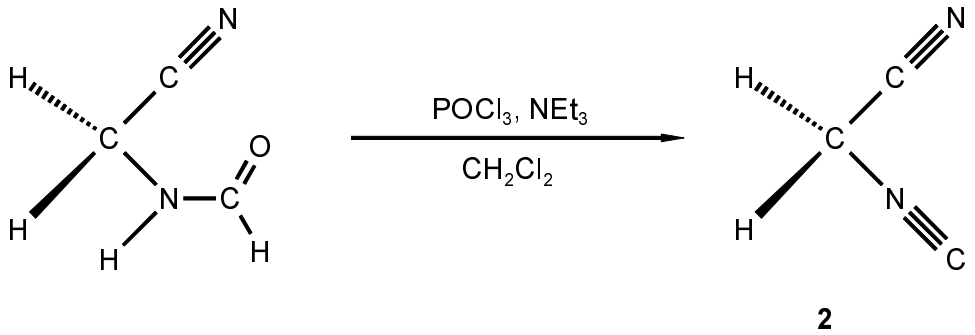
von Isocyaniden [28] weiterhin verkürzt. Die äquivalenten Bindungslängen sind innerhalb von 2σ gleich. Signifikante Unterschiede treten in den Bindungswinkeln der Isocyanid-Terminalen auf; hier ist die Differenz nahezu 2 °. Mit 142.3(1) und 142.4(1) pm werden für die äquivalenten C-N-Bindungen Abstände ermittelt, die auch in Isocyanacetonitril [12] und Bis(formylamino)methan [29] in dieser Größenordnung gefunden werden.

Die beiden zu Diisocyanmethan isomeren Verbindungen Malonodinitril [30] und Isocyanacetonitril kristallisieren ebenfalls im monoklinen Kristallsystem mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten.

Der Versuch, von Diisocyanmethan **1** eine Elektronenbeugungsuntersuchung in der Gasphase anzufertigen, konnte nicht realisiert werden. Genügt der Dampfdruck des Isocyanid im dynamischen Vakuum um Diisocyanmethan bei tiefen Temperaturen zu isolieren, endet der Versuch größere Mengen im statischen Vakuum in die Gasphase zu bekommen, in einer explosionsartigen Reaktion zu einem schwarzen Polymer.

Isocyanacetonitril (2)

Nachdem Lentz et al. [12] zeigen konnten, daß Isocyanacetonitril **2** als Reinsubstanz durch eine klassische Ugi-Synthese und eine anschließende fraktionierte Kondensation aus einer Dichlormethan-Lösung mit einer Ausbeute von 24 % isoliert werden kann, sollte versucht werden, die mäßige Ausbeute bei der Ugi-Synthese von Isocyanacetonitril ebenfalls in den Bereich von Diisocyanmethan **1** zu bringen.



Zweckmäßiger Weise arbeitet man in analoger Reaktionsführung zu Diisocyanmethan. Es werden kleinere Reaktionsansätze, und Reaktionstemperaturen von maximal -10 °C gewählt. Auf diese Weise können Ausbeuten von über 70 % erzielt werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten den hohen Reinheitsgrad des isolierten Isocyanids nachweisen.

Die erneuten NMR-spektroskopische Untersuchungen lieferten bezüglich der chemischen Verschiebungen im ^{1}H- und ^{13}C-NMR keine signifikanten Unterschiede. Ein NOE-Experiment diente zur Ermittlung der Kopplungskonstanten. Für die $^{1}J_{CH}$ Kopplung der Methylen-Gruppe bei 30.0 ppm (Triplett) wird eine Kopplungskonstante von 153 Hz gefunden; diese liegt im typischen Bereich, der für diese CH-Kopplungen gefunden wird. Das ebenfalls zu einem Triplett aufgespaltene Signal der Cyano-Gruppe bei 110.6 ppm besitzt eine $^{2}J_{CH}$-Kopplungskonstante von 10 Hz. Eine Kopplung der Protonen der Methylen-Gruppe zu dem Isocyanid-Kohlenstoffatom konnte nicht aufgelöst werden. Ein ^{1}H-^{15}N-Korrelationsexperiment dient zur Ermittlung der chemischen Verschiebung der ^{15}N-NMR Signale für die Nitril- und Isocyanid-Stickstoffatome. Konstruktive Korrelation wird zwischen den Protonen der Methylen-Gruppe mit Signalen im ^{15}N-NMR Spektrum bei -110 ppm für die Nitril-Stickstoffatome und bei -230 ppm für die Isocyanid-Stickstoffatome gefunden.

Die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen aus Raman- und IR-Spektren sind denen einer ab initio Rechnung in Tabelle 2 gegenübergestellt. Mit Hilfe der skalierten berechneten Wellenzahlen konnte eine genauere Zuordnung der experimentellen Banden der Raman- und IR- Spektren erfolgen. Der Skalierungfaktor beträgt für Rechnungen mit MP2 6-31G** 0.9434. [24]

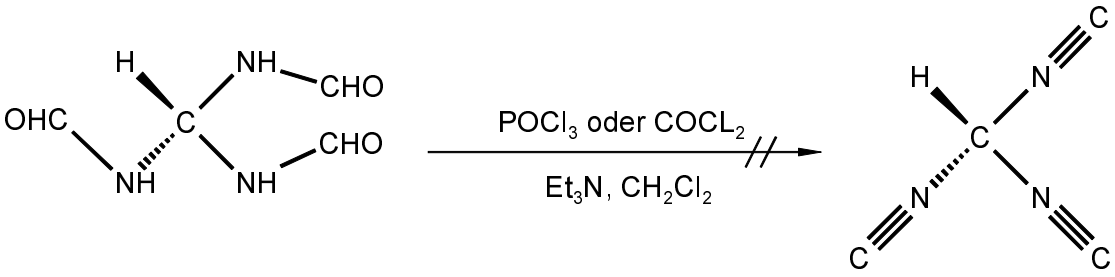
Tabelle 2 :Gegenüberstellung der experimentellen, schwingungsspektroskopischen Daten und Werte einer ab initio Rechnung. Die Werte sind in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Die Werte in Klammern der ab initio Rechnung beziehen sich auf die relative Intensität der Schwingung.

	Raman	IR	MP2 6-31G**
ν(C-H) A''	2981	2975	3030 (0.03)
ν(C-H) A'	2943		2974 (2.4)
ν(C≡N) A'	2271		2097 (10.3)
ν(N≡C) A'	2168	2160	2045 (110.8)
δ(CH) A'		1613	1440 (6.5)
γ(CH) A'	1420	1418	1332 (27.3)
γ(CH) A''	1337	1348	1229 (0.9)
δ(C-N) A'	988	982	967 (28.2)
γ(C-N) A''	903	900	952 (1.3)
γ(C-N) A'	789	800	878 (17.7)

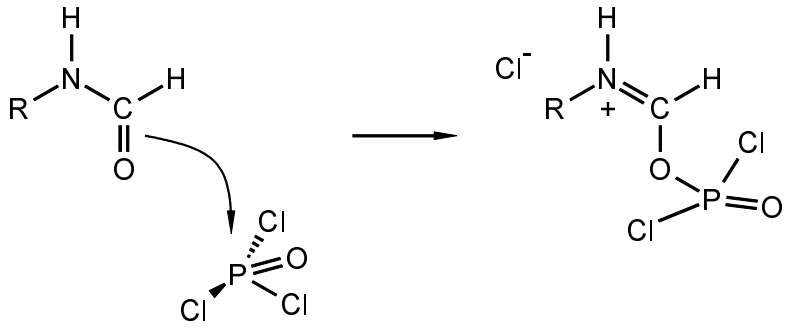
	Raman	IR	MP2 6-31G**
δ(C≡N) A'	564		534 (1.5)
τ A''	304		310 (0.4)
τ A'	273		274 (1.2)
τ A''	153		127 (7.4)

Triisocyanmethan

Nachdem mit Hilfe der Ugi-Synthese Isocyanacetonitril und Diisocyanmethan relativ problemlos dargestellt werden konnten, bestand Hoffnung, auch Triisocyanmethan über eine Ugi-Synthese darzustellen. Das hierfür benötigte Formamid Tris(formylamino)methan ist eine kommerziell erhältliche Substanz, womit ersten Syntheseversuchen nichts mehr im Wege stand.



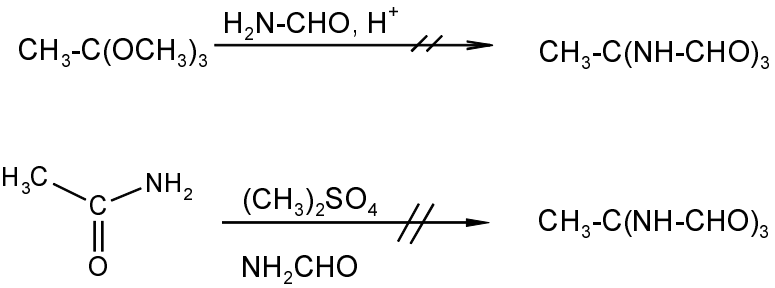
Bei analoger Reaktionsführung muß festgestellt werden, daß das bei der Synthese von **1** und **2** eingesetzte Dehydratisierungsagenz $POCl_3$ keine Reaktion mit Tris(formylamino)-methan eingeht. Erwärmt man den Reaktionsansatz, so ist selbst bei Raumtemperatur keine Veränderung zu beobachten. Sterische Gründe könnten hierfür verantwortlich sein. Die Gruppierung dreier formale „Phosphorsäureester“ scheint aus geometrischen Gründen gehindert.



Da aber bei einer klassischen Ugi-Synthese zur Dehydratisierung auch Phosgen oder Diphosgen eingesetzt werden, wurde die Reaktionsführung mit diesen Kohlensäure-derivaten durchgeführt. Diese Reagenzien haben den Vorteil, daß mit ihnen Formamide gewöhnlich auch bei -78 °C zu den entsprechenden Isocyaniden reagieren. Bei -78 °C beobachtet man unter Verwendung von Phosgen oder Diphosgen keine, ab - 50 °C eine sehr heftige Reaktion. Der Reaktionsansatz verfärbt sich rasch braunschwarz, ohne daß die Reaktion durch weiteres Kühlen unter Kontrolle gebracht werden kann. Ein sicheres Zeichen einer geglückten Isocyanid-Synthese ist der typische Isocyanidgeruch. Bei diesem Reaktionsansatz kann dieser Geruch nicht wahrgenommen werden. Versuche, die Reaktion durch hohe Verdünnung zu kontrollieren, scheiterten ebenfalls. Ein IR in Lösung zeigt keine charakteristische Isocyanid-Bande. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird ein brauner Rückstand erhalten, der im IR-Spektrum starke Banden bei 1666 und 1676 cm^{-1} liefert. Diese Banden sprechen für die Bildung eines Imino-Polymer aus einem Isocyanid. Man könnte daher vermuten, daß das Isocyanid gebildet, aber sofort zum Polymer umgesetzt wird. Eine Polymerbildung beobachtet man bei Isocyan-acetonitril und Diisocyanmethan erst bei Raumtemperatur in stärkerem Maße. Die Gründe für die hohe Polymerisationsneigung müssen demnach auch anderswo zu finden sein. Hierzu scheint ein Vergleich mit der isomeren Verbindung Tricyanmethan erforderlich. Diese schon seit langem bekannte Verbindung wird als äußerst starke Brønsted-Säure charakterisiert. [31] Der pK_s-Wert von -5.1 für Tricyanmethan liegt im Bereich starker Säuren wie HCl (pK_s = -6).

Die einzige Möglichkeit, dem starken Geruch von Isocyaniden im Labor Herr zu werden besteht darin, Isocyanid-Lösungen mit konzentrierter Salzsäure zu versetzen, da Iso-cyanide bekanntermaßen säurelabil sind. Da für Triisocyanmethan [$H\text{-}C(NC)_3$] ein ähnlich hoher pK_s-Wert wie für Tricyanmethan [$H\text{-}C(CN)_3$] erwartet werden kann, handelt es sich bei Triisocyanmethan um eine stark Suizid gefährdete Verbindung. Das Molekül protoniert sich durch die starke CH-Azidität demnach selbst. Die bei der Synthese von Diisocyan-

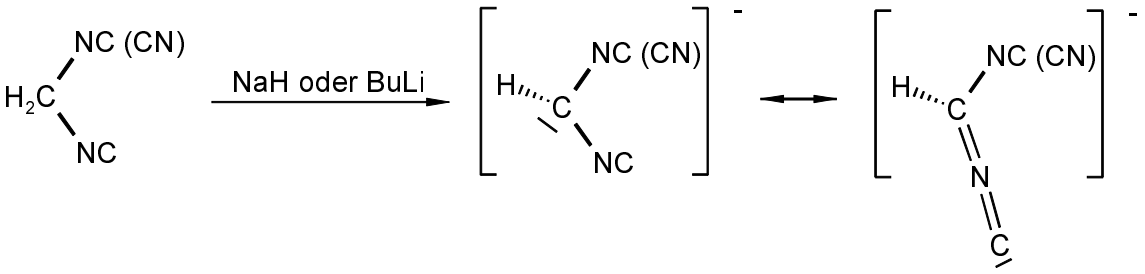
methan und Isocyanacetonitril so erfolgreich angewandte Ugi-Synthese führt somit nicht zum Erfolg. Eine Möglichkeit, einem Triisocyanmethan seinen latenten Hang zum Selbstmord entgegenzuwirken, läge in der Substitution des aziden Protons durch beispielsweise eine Methyl-Gruppe. Versuche, dieses substituierte Formamid durch Umsetzen von ortho-Essigsäuretrimethylester mit Formamid darzustellen führten ebensowenig zum Erfolg, wie eine Abwandlung einer Reaktionsführung zur Darstellung von Tris(formylamino)methan [32], die auf einer Reaktion von Dimethylsulfat und Amiden beruht.



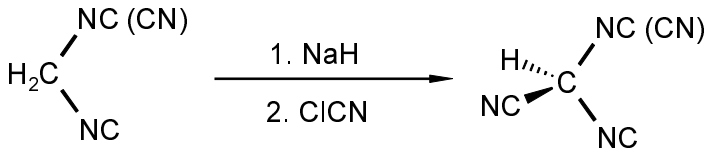
Da das methylsubstituierte Tris(formylamino)methan nicht synthetisiert werden konnte, wurde das Augenmerk auf eine weitere Darstellungsmöglichkeit für Isocyanide gerichtet. Isocyanide können auch durch α-Dehalogenierung von Dihalogenmethaniminen [33] synthetisiert werden. Diese Imine können unter anderem durch Chlorierung von Formamiden durch $SOCl_2/SO_2Cl_2$ gewonnen werden. [34] Diese Darstellungsmethode wurde nur auf die Synthese aromatischer Formamide angewendet und konnte nicht auf Tris-formylaminomethan übertragen werden.

Isomere Verbindungen von Triisocyanmethan

1968 beschrieben Schöllkopf et al. [35] die α-Metallierung von Isocyaniden. Die auf diese Weise „aktivierten“ Isocyanide konnten wiederholt als wertvolle Synthesebausteine eingesetzt werden. [36] Aufgrund des Vorliegens zweier zur Mesomeriestabilisierung des gebildeten Anions befähigten Substituenten (-CN, -NC), sollte die Deprotonierung durch Basen wie Buthyllithium oder Natriumhydrid von Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril besonders begünstigt sein.



Die durch Deprotonierung erhaltenen Anionen könnten mit geeigneten Cyaniden, wie Bromcyan oder Chlorcyan, zu isomeren Verbindungen von Triisocyanmethan umgesetzt werden.



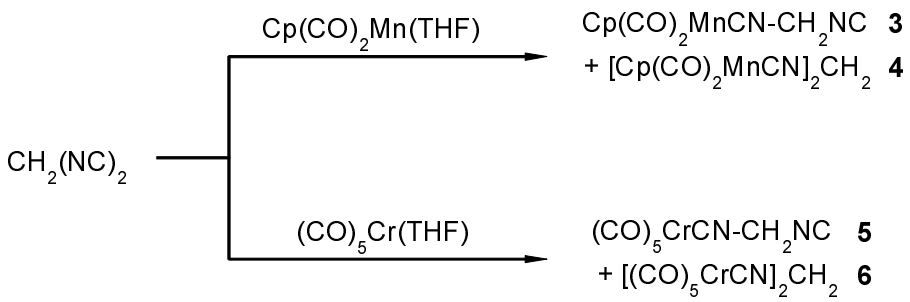
Allerdings treten bei den isomeren Verbindungen von Triisocyanmethan die gleichen Probleme auf, die auch die Darstellung bzw. Isolierung von Triisocyanmethan verhinderten. Die CH-Azidität der Verbindung des Typs H-C$(CN)_x(NC)_y$ scheint der Synthese bestimmende Faktor zu sein. Auch der Versuch einer Deprotonierung und anschliessender Alkylierung mit Methyliodid führte zu keinem Produkt.

Koordinationschemische Aspekte

Wenngleich die Bedeutung der Isocyanide für Organische Chemiker nicht unterschlagen werden sollte, ist sie aus den Augen eines anorganischen Chemikers in Bezug auf deren Koordinationschemie bedeutend größer. Von den beiden isoelektronischen Liganden CO und C≡N-R sind Isocyanide, bedingt durch den Substituenten R, die vielseitigeren Liganden. Das große Interesse an Isocyaniden als Ligand in Übergangsmetallkomplexen ist vorallem auf die wegweisenden Arbeiten von Malatesta und Bonati zurückzuführen. [37] Alkylisocyanide sind im allgemeinen gute σ-Donorliganden, hiervon berichten zahlreiche Artikel [38], die davon zeugen, daß das Interesse an Koordinationsverbindungen mit Isocyanidliganden nicht abebbt. Durch Variation des Substituenten R kann das π-Akzeptorverhalten stark beeinflußt werden. Sind Alkylisocyanide im allgemeinen etwas schlechtere π-Akzeptorliganden als der Carbonylligand, [6] so kann durch Einführung elektronenziehender Substituenten die Akzeptorfähigkeit beträchtlich erhöht werden. Die Substitution durch Fluoratome führt zu einer Verbesserung der Eigenschaft, Elektronendichte des Metalls in Form der π-Rückbindung aufzunehmen. Dieser Effekt wird schon bei einer β-Substitution erreicht, wie am Beispiel von 1,1,1-Trifluorethylisocyanid gezeigt werden konnte. [39] Die geminal funktionalisierten Verbindungen Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril sind Isocyanide, die ebenfalls einen Substituenten mit -I Effekt tragen, daher kann davon ausgegangen werden, daß auch von diesen beiden Isomeren Isocyaniden eine umfangreich Koordinationschemie zu erwarten ist. Wie gut sind z. B. deren Eigenschaften als π-Akzeptorliganden? Können überbrückende μ-Isocyanidkomplexe von Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril synthetisiert werden? Erste Untersuchungen zeigten, daß schon die Einführung einer Nitril- (Isocyanacetonitril) als auch Isocyanidgruppe (Diisocyanmethan) [14] das π-Akzeptorvermögen im Vergleich zu unsubstituierten Alkylisocyaniden steigert. Sollte es gelingen fluorierte Derivate von Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril zu synthetisieren, sollten diese bessere π-Akzeptorliganden als Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril sein.

Koordinationsverbindungen von Diisocyanmethan

Koordinationsversuche von Diisocyanmethan an Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)mangan- und Pentacarbonylchromfragmente konnten zeigen, daß bei geschickter Versuchsführung neben den überbrückten μ-Diisocyanmethan Komplexen auch die entsprechenden monokoordinierten Chrom- und Manganverbindungen erhalten werden können. [25]



Diese zwei Arten von Isocyanid-Metallkomplexen zeigen ein gänzlich unterschiedliches Reaktionsverhalten. Zum einen die überbrückende μ-Isocyanidkomplexe **4** und **6,** die über eine erstaunliche Stabilität verfügen. Zum anderen werden Komplexe isoliert, die neben einer koordinierten Isocyanidfunktion eine weitere freie Isocyanidterminale besitzen. Diese monokoordinierten Komplexe neigen bei Raumtemperatur in Lösung als auch als Festsubstanz zur Polymerisation. Diese beiden chemisch unterschiedlichen Isocyanidfunktionen der monokoordinierten Komplexe sind nur durch eine CH_2-Gruppe voneinander getrennt. Somit können direkte Vergleiche zwischen der Koordination einer Isocyanidgruppe und der einer nichtkoordinierten Isocyanidfunktion innerhalb eines Moleküls getroffen werden. Eine interessante Beobachtung wurde in den ^{13}C-NMR-Spektren der Komplexe **3** und **5** gemacht. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3** und Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** zeigen erwartungsgemäß jeweils zwei Signale für die Isocyanid-Kohlenstoffatome. Isocyanid-Metallkomplexe, bei denen neben der koordinierten Isocyanidgruppe eine weitere, nicht koordinierte Isocyanidfunktion vorhanden ist, beschreiben Hahn und Tamm am Beispiel des tripodalen Ligandensystems $CH_3C(CH_2NC)_x[CH_2NC\text{-}Cr(CO)_5]_{3-x}$ (x = 1,2). [40] Auch sie finden getrennte Signale für koordinierte und nicht koordinierte Isocyanidkohlenstoffatome, wobei die koordinierten Isocyanidkohlenstoffatome tieffeldverschoben im Vergleich zu den Nichtkoordinierten gefunden werden. Die Zuordnung der Isocyanidkohlenstoffatome der Diisocyanmethankomplexe erfolgt somit in Anlehnung der Befunde von Hahn und Tamm. Die nichtkoordinierte Isocyanidterminale von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3** tritt bei 162.0 ppm in Resonanz. Eine deutliche Tieffeldverschiebung ist hingegen für die an das Manganatom koordinierte Isocyanidgruppe zu beobachten. Das Signal ist bei 210.5 ppm zu finden und verdeutlicht eindrucksvoll den Unterschied der elektronischen Verhältnisse von nichtkoordinierter und koordinierter Isocyanid-Einheit. Das Signal für die freie Isocyanidterminale von Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** wird bei 165.1 ppm, und tieffeldverschoben das Signal für die koordinierte Isocyanidfunktion bei 176.6 ppm, gefunden. Die

Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm der koordinierten Isocyanidfunktion liegt somit in der Größenordnung, die auch für die Pentacarbonylchrom-Isocyanidkomplexe $CH_3C(CH_2NC)_x[CH_2NC\text{-}Cr(CO)_5]_{3-x}$ (8ppm) gefunden wird. Um zu zeigen, daß es sich bei den beiden Signalen tatsächlich um die der Isocyanidkohlenstoffatomen handelt, wurde ein ^1H-^{13}C-Korrelationsexperiment durchgeführt. Abbildung 3 zeigt das Ergebnis dieses Experimentes, wobei auf der x-Achse das Protonenspektrum und auf der y-Achse das $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum angeordnet ist. Positive Korrelation findet man nur zwischen Signalen der CH_2-Gruppe bei 5.17 (^1H-NMR) und den Signalen bei 49.3, 165.1 und 176.6 ppm des ^{13}C-NMR-Spektrums.

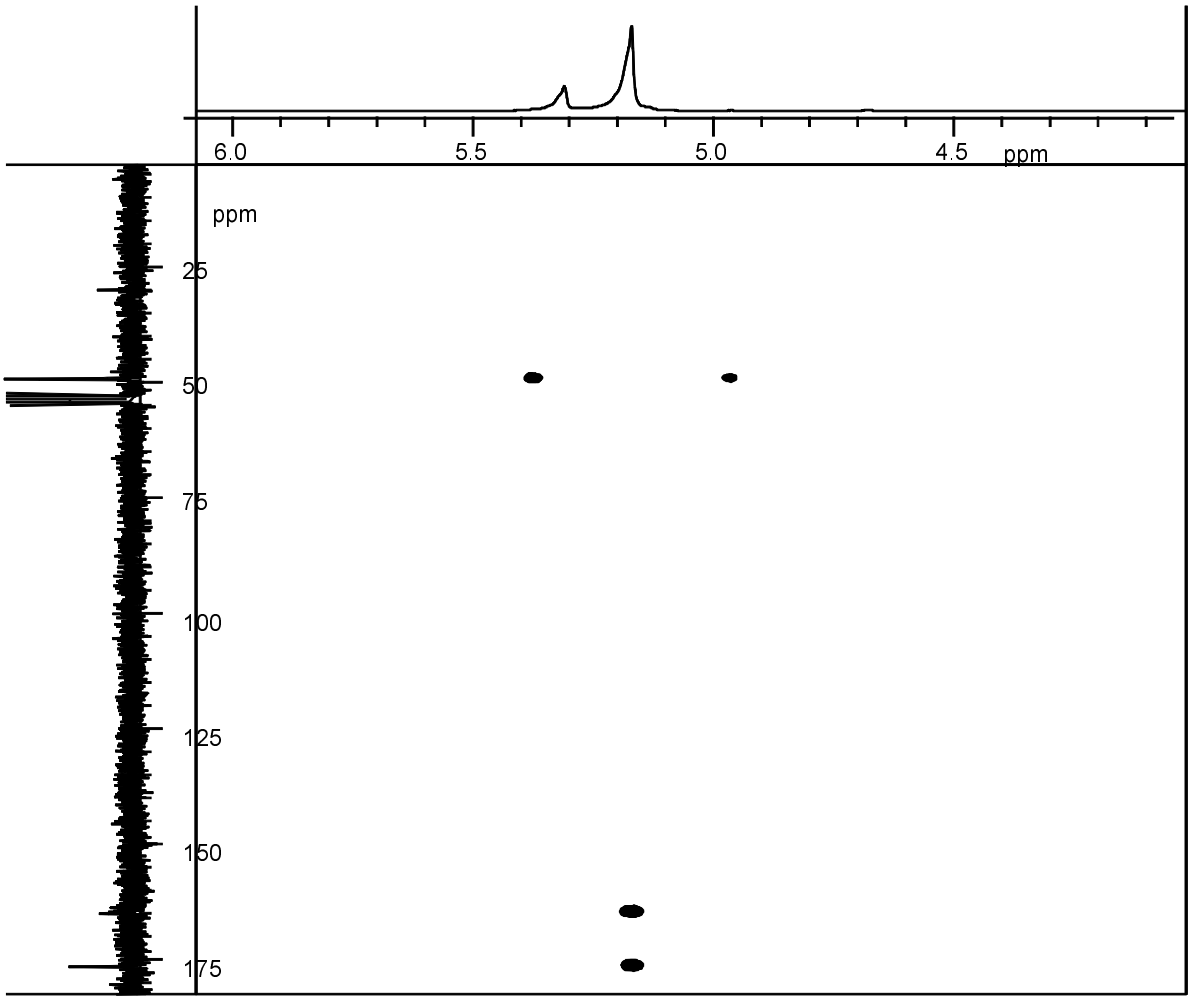


Abbildung 3 : ^1H-^{13}C-Korrelationsspektrum von Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5**

Da aber nicht nur die Isocyanidkohlenstoffatome, sondern auch die Isocyanid-Stickstoffatome des Isocyanidchromkomplexes chemisch nicht äquivalent sind, sollten auch im ^{15}N-NMR zwei Signale gefunden werden. Zur Ermittlung der chemischen

Verschiebung der ^{15}N-Stickstoffatome der Isocyanidgruppen wurde ein ^{1}H-^{15}N-Korrelationsexperiment durchgeführt. Das Ergebnis dieses Experiments zeigt Abbildung 4.

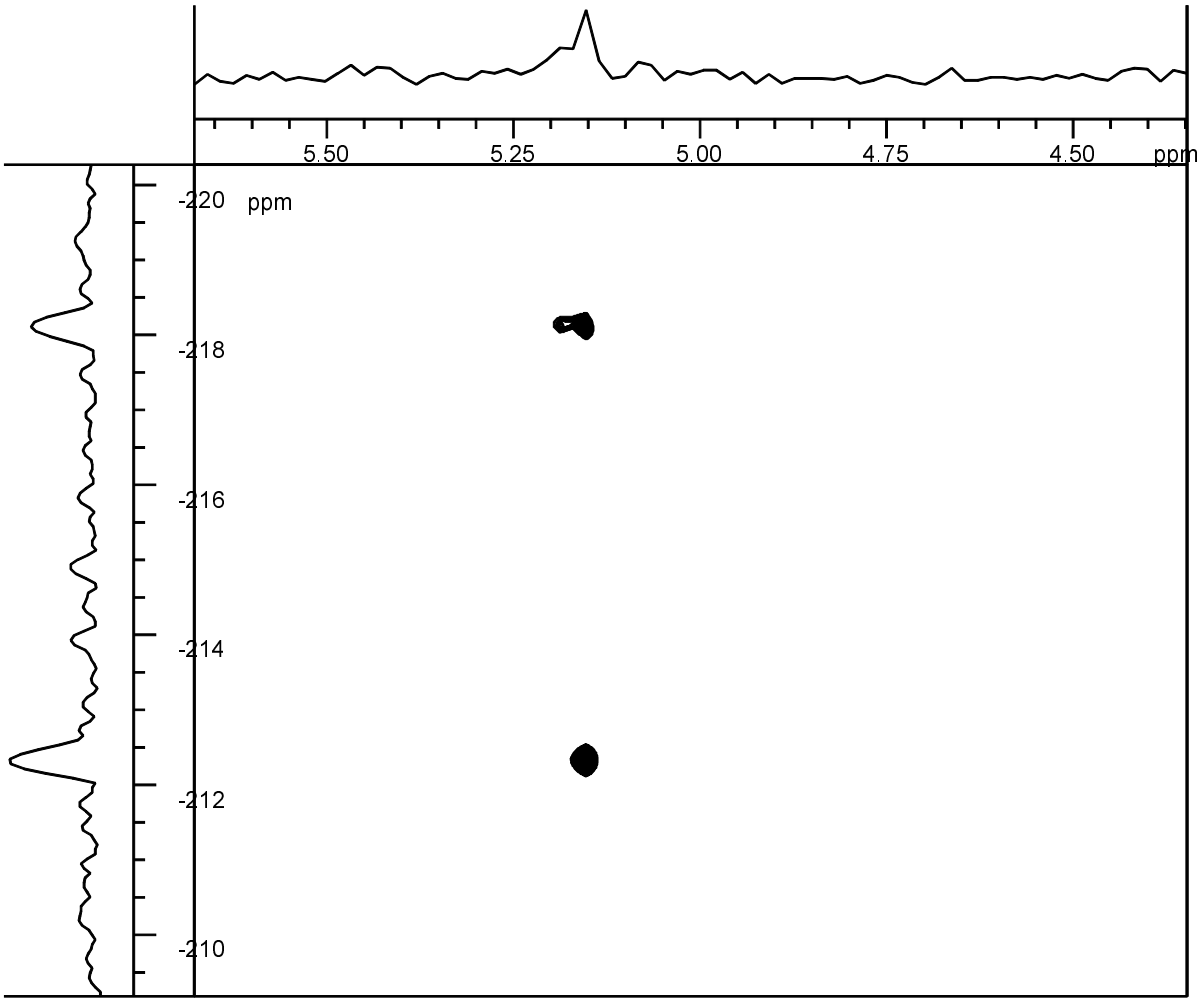


Abbildung 4 : ^{1}H-^{15}N-Korrelationsspektrum von **5**

Die x-Achse zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5**. Auf der y-Achse ist ein Ausschnitt des ^{15}N-NMR-Spektrums zwischen -210 und -220 ppm zu erkennen. Eine Korrelation ist zwischen den Protonen der Methylen-Gruppe und zwei Signalen im ^{15}N-NMR-Spektrum zu finden. Diese Signale sind bei -212.5 ppm und -218 ppm lokalisiert. Eine Zuordnung der Signale bezüglich der Koordinierten und freien Isocyanid-Terminalen, kann aufgrund der fehlenden Vergleichsmöglichkeiten nicht erfolgen. Zieht man die chemische Verschiebung von -219.5 ppm des Isocyanids Diisocyanmethan **1** als Bezugssystem heran, so läßt sich vermuten, daß das Signal bei

-218 ppm, dem der nichtkoordinierten Isocyanid-Terminalen entspricht. Das tieffeldverschobene Signal bei -215.5 ppm entspräche dann der Isocyanidterminalen, die an das Chromatom koordiniert ist.

Eine Kristallstrukturanalyse von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)-mangan **3**, deren Datensammlung bei Raumtemperatur erfolgte, zeigt erhebliche Unterschiede in den äquivalenten Bindungslängen und starke Auslenkungen der anisotropen Temperaturfaktoren des Cyclopentadienylrings. Daher wurde eine erneute Datensammlung bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

Obwohl die Datensammlung für **3** bei -160 °C erfolgte, weisen die äquivalenten Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindungen C4-N1 und C4-N2 weiterhin einen Unterschied in den Bindungslängen von 1.8 pm auf.

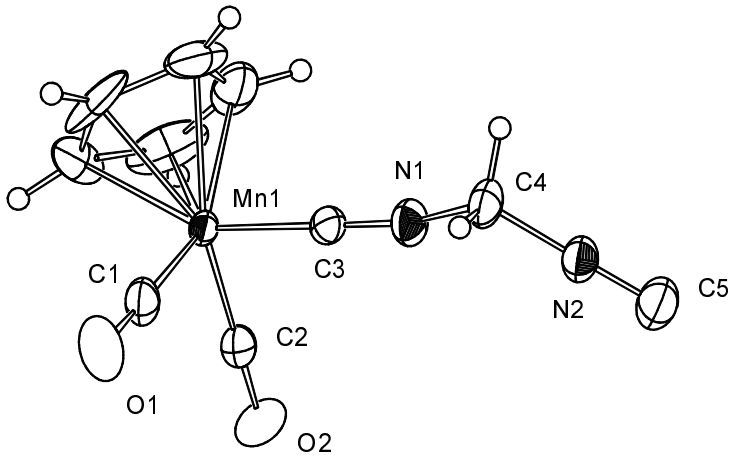


Abbildung 5: Struktur von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3** im Kristall [27]. Ausgewählte Bindungslängen in [pm] und Bindungswinkel in [°] : Mn-C1 177.5(3), Mn-C2 177.7(3), Mn-C3 183.6(3), C3-N1 117.2(4), C4-N1 141.8(4), C4-N2 143.6(4), C5-N2 115.5(4), N1-C3-Mn 176.6(3), C3-N1-C4 159.2(3), C5-N2-C4 178.0(3).

Der schon bei der Diskussion der ^{13}C-NMR-Spektren festgestellte Unterschied zwischen koordinierter und unkoordinierter Isocyanidgruppe wird auch in der Kristallstruktur von **3** wiedergefunden. Von den vormals nahezu linearen Isocyanidgruppen des unkoordinierten Isocyanids [C-N≡C 177.8(1) °, 175.6(1) °], wird bei Koordination einer Isocyanidfunktion an ein metallorganisches Fragment, nunmehr nur die nichtkoordinierte Terminale als lineare Einheit wiedergefunden [C5-N2-C4 178.0(3) °]. Die an das Manganatom koordinierte Isocyanidgruppe hingegen ist abgewinkelt [C3-N1-C4 159.2(3) °]. Diese Abwinkelung ist von vielen Isocyanidkomplexen bekannt und wird auch bei der ersten

Kristallstruktur einer metallorganischen Verbindung von Diisocyanmethan, Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom, 166.8(4) ° wiedergefunden. [25] Ein weiterer Unterschied zwischen unkoordinierter und koordinierter Isocyanidgruppe wird in den N≡C-Bindungsabständen gefunden. Die freie Isocyanidgruppe von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-(diisocyanmethan)mangan **3** und die Isocyanidbindungen von Diisocyanmethan **1** haben innerhalb der Standardabweichung die gleiche Bindungslänge von 115.5 pm. Die Bindungslänge der koordinierten Isocyanidgruppe ist mit 117.2(4) pm deutlich länger und veranschaulicht die bindungstheoretischen Überlegungen der σ-Hin- und π-Rückbindung. Mit 183.6(3) pm ist der Metall-Kohlenstoff Bindungsabstand des Isocyanid-Liganden signifikant länger als die Mn-C Bindungsabstände der Carbonyl-Liganden. Daher kann auf eine stabilere Bindung des Metalls zu den Carbonyl-Liganden geschlossen werden.

Da bei den oben beschriebenen Synthesen jeweils auch zweikernige Diisocyanmethan-Komplexe (**4**,**6**) erhalten wurden, in denen Diisocyanmethan als Brückenligand fungiert, sollten auch gemischtkernige μ-Diisocyanmethan-Komplexe synthetisierbar sein. Ausgehend von einer monokoordinierten Verbindung wie **3** oder **5** sollte die gezielte Koordination der zweiten Isocyanidterminale erfolgen. Setzt man Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan mit Pentacarbonyl(cis-cycloocten)chrom um, so erhält man μ-Diisocyanmethan{[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)mangan][(pentacarbonyl)chrom]} **7**.

$$\underset{\mathbf{3}}{CpMn(CO)_2CN\text{-}CH_2\text{-}NC} \xrightarrow{(CO)_5Cr(C_8H_{14})} \underset{\mathbf{7}}{CpMn(CO)_2CN\text{-}CH_2\text{-}NCCr(CO)_5}$$

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **7** zeigt zwei Singuletts, die den Protonen des Cyclopentadienylrings und der CH_2-Gruppe des Isocyanidliganden zugeordnet werden können. Die Protonen des C_5H_5-Liganden treten bei 4.72 ppm in Resonanz, die der Methylen-Gruppe bei 5.09 ppm. Die wichtigste Information wird aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR Spektrum entnommen. Durch die Koordination an zwei unterschiedlichen Metallzentren sollten auch die Signale für die Isocyanidkohlenstoffatome eine unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen. Das Signal für die an das Chromatom koordinierte Isocyanidgruppe wird bei 172.2 ppm, das für die an das Manganatom bei 213.7 ppm gefunden. Diese Zuordnung erfolgt in Anlehnung an die chemischen Verschiebungen der monokoordinierten Komplexe **3** und **5**.

Das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse von μ-Diisocyanmethan{[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)mangan][(pentacarbonyl)chrom]} **7** zeigt, auch wenn die Standardabweichungen sehr hoch sind, einige wichtigen Tendenzen. Die koordinierten Isocyanid-Terminalen besitzen unterschiedliche Metall-C≡N Bindungswinkel. Die Isocyanidterminale, die an das Pentacarbonylchrom-Fragment koordinierte ist, ist deutlich geringer abgewinkelt. [172(4)°]. Der Bindungswinkel der an das $CpMn(CO)_2$-Fragment koordinierten Isocyanidfunktion weicht mit 143(4) ° stärker von der Linearität ab.

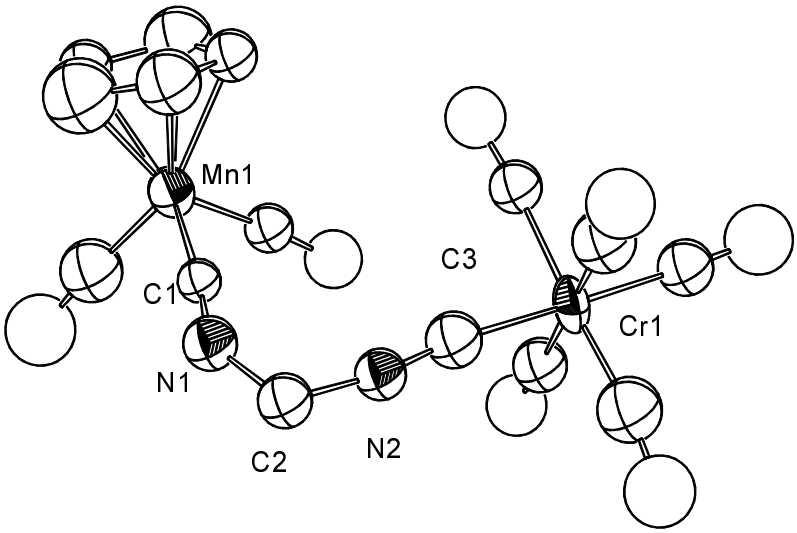
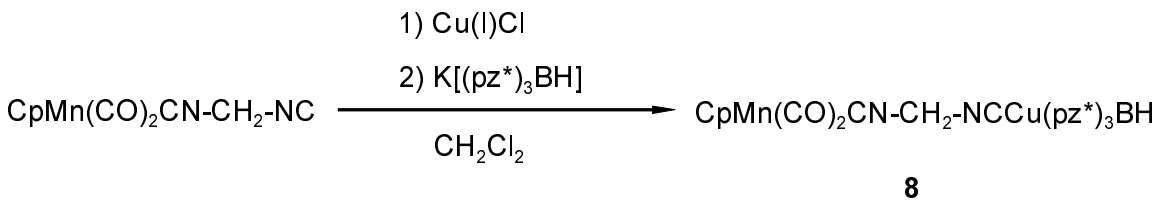


Abbildung.6 : Struktur von μ-Diisocyanmethan{[(dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)mangan][pentacarbonylchrom]} **7** im Kristall [27]; Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] : Mn-C1 178(4), Cr-C3 187(4), C1-N1 119(5), C3-N2 126(5), N1-C1-Mn 174(3), N2-C3-Cr 172(4), C1-N1-C2 143(4), C3-N2-C2 169(4). Nur Mn1 und Cr1 wurden anisotrop verfeinert.

Um die Bindungsverhältnisse an einem Metall, bei dem keine Rückbindung zum Liganden zu erwarten ist [41] studieren zu können, soll die Koordination der monokoordinierten Komplexe **3** und **5** an ein d^{10}-Metallfragment erfolgen. Die Wahl fiel hierbei auf ein Kupfer(I)-Metallfragment, Tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I). Ein Tris-(pyrazolyl)hydroborato-kupfer(I)-Komplex mit einem Carbonyl-Liganden wurde von S. Trofimenko [42] bereits beschrieben. Die Synthese wird so variiert, daß an Stelle von CO gesättigtem Aceton Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan gelöst in Dichlormethan vorgelegt wird. Nach dem Entfernen von Kaliumchlorid isoliert man μ-Diisocyanmethan[dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)mangan][(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)-hydroborato-kupfer(I)] **8** durch umkristallisieren aus Dichlormethan.



pz* = 1,3-Dimethylpyrazolyl

Zur Struktursicherung wurden NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen vorgenommen, sowie ein Massenspektrum angefertigt . Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei 2.25 und 2.29 ppm die beiden Singuletts für die nichtäquivalenten Methylgruppen des 1,3-Dimethylpyrazolyl-Rings. Die Singuletts, die aus den Protonen des Cyclopentadienyl-Rings und aus der Methylen-Gruppe resultieren, werden bei 4.68 ppm (C_5H_5) und bei 5.17 ppm (CH_2) registriert und weichen nur minimal von den Verschiebungen des Eduktkomplexes **2** ab (4.71 ppm und 5.01 ppm). Bedingt durch die Koordination an zwei unterschiedliche Metallzentren handelt es sich um zwei nicht äquivalente Isocyanidkohlenstoffatome. Diese sollten daher im ^{13}C-NMR-Spektrum zwei Signale ergeben. Tatsächlich findet man bei 175.4 und 210.1 ppm die Signale für die Isocyanidkohlenstoffatome. Die Signale der Methylgruppen liegen mit 12.5 ppm und 13.9 ppm in einem Bereich, der für ein Substituenten an einem aromatischem System typisch ist. [43] Die Methylen-Gruppe des Isocyanid-Liganden liegt, leicht hochfeldverschoben zum Lösungsmittelsignal, bei 51.2 ppm. Bei 83.3 ppm treten die Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylrings in Resonanz. Die Signale für die drei nichtäquivalenten Kohlenstoffatome des Pyrazolylrings sind bei 104.1 ppm, 143.8 ppm und 147.6 ppm zu finden.

Massenspektroskopische Untersuchungen ergeben ein Spektrum, dessen Molpeak bei m/z = 602, der berechneten Isotopenverteilung entspricht. Weiterhin werden Fragmentionen gefunden, in denen der Isocyanidligand an beiden Metallzentren koordiniert ist. Der Peak m/z = 411 kann einem Fragmention der Zusammensetzung [{$CpMn(CO)_2CN$-CH_2-$NCCu(C_5H_7N_2)B$}$^+$] zugeordnet werden. Der Peak m/z = 305 [{$CpMn(CO)_2CN$-CH_2-$NCCu$}$^+$] wird einem Fragmention zugeordnet, der weiterhin den Isocyanidliganden als verbrückenden Liganden zwischen den Metallatomen trägt. Sucht man nach Fragmentionen an denen Teile des Isocyanidliganden an nur ein Metallfragment gebunden sind, so werden ausschließlich Fragmente gefunden, die das Manganatom als Metall aufweisen. (m/z = 216 [{$CpMn(CO)_2CN$-CH_2}$^+$] und 160 [($CpMnCN$-CH_2)$^+$]). Dies läßt auf eine labilere Isocyanidkohlenstoffatom-Kupferatom Bindung im Vergleich zur C_{CN}-Mn Bindung schließen.

Kühlt man eine Lösung von **8** in Dichlormethan auf -30 °C ab, so werden nach einigen Tagen gelbgrüne Kristalle erhalten, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet sind.

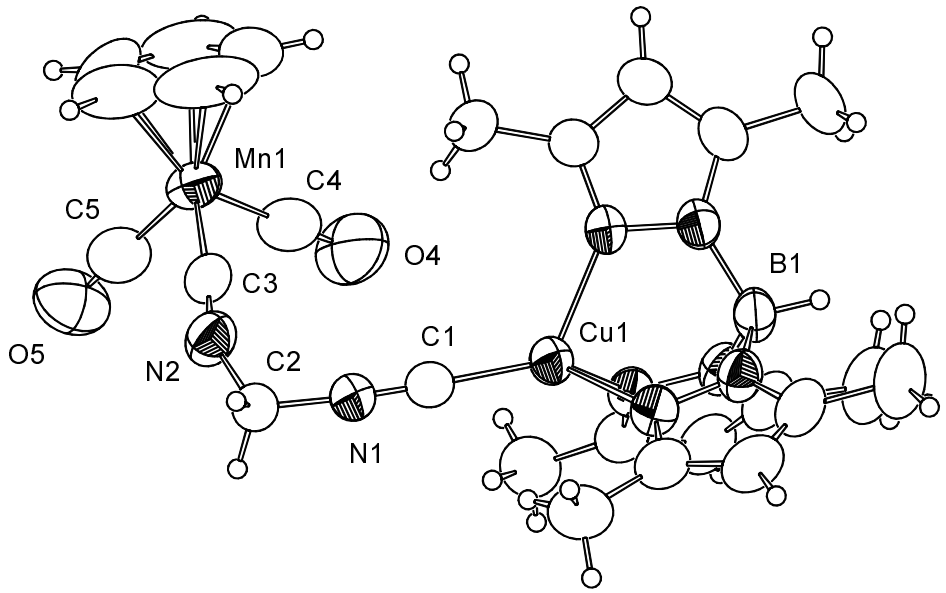
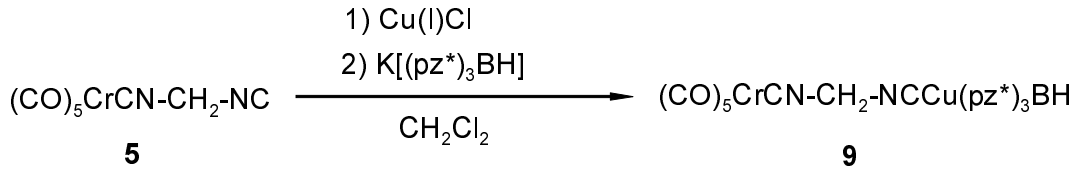


Abbildung 7: Struktur von **8** im Kristall [27]; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]; Cu1-C1 182.0(5), Mn1-C4 177.1(7), Mn1-C5 177.4(7), Mn1-C3 180.9(5), C1-N1 115.1(5), C2-N2 141.5(6), C2-N1 143.5(6), C3-N2 117.1(6), N2-C2-N1 110.5(4), C1-N1-C2 174.9(4), C3-N2-C2 154.4(5). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das mitkristallisierende Lösungsmittel Dichlormethan nicht mit abgebildet.

Bei diesem gemischtkernigen μ-Diisocyanmethan-Komplex ist der Isocyanidkohlenstoff-Mangan Bindungsabstand ebenfalls, im Vergleich zu **3**, um gut 3 pm verkürzt, was auf eine stabilere Bindung schließen läßt. Im Vergleich zu den Carbonylkohlenstoff-Mangan Bindungsabständen ist die Isocyanid-Bindung weiterhin länger, der CO-Ligand also der bessere π-Akzeptorligand. Die Atomradien der Elemente nehmen innerhalb einer Periode ab. Daher sollte der Isocyanidkohlenstoff-Kupfer Bindungsabstand kleiner sein als der Isocyanidkohlenstoff-Mangan Bindungsabstand. Beobachtet wird jedoch, daß die Mn-C3 Bindung mit 180.0(5) pm gut 1 pm kürzer ist als die Cu-C1 Bindung mit 182.0(5) pm. Dies läßt auf einen hohen Doppelbindungsanteil bei der Mangan-Kohlenstoffbindung schließen, die aus der π-Rückbindung resultiert. Die unterschiedlichen Koordinationszentren der beiden Isocyanidterminalen wirken sich auch auf den Isocyanidbindungsabstand aus. Der Unterschied zwischen den ehemals äquivalenten N≡C-Bindungsabständen liegt bei gut 2 pm. Die Bindungslängen N2-C3 mit 117.1(6) pm und N1-C1 mit 115.1(5) liegen aber weiterhin im typischen Bereich für koordinierte Isocyanide.

Der mit 115.1 (5) pm kürzere Bindungsabstand der an das Kupferatom koordinierten Isocyanidterminale erscheint, bedingt durch die kaum vorhandene π-Rückbindung, plausibel. Die Isocyanidbindungswinkel C-N≡C weichen erwartungsgemäß stark voneinander ab. Anhand des auszuschließenden π-Rückbindungseffektes der an ein d^{10}-Metallfragment koordinierten Isocyanidterminale sollte die Isocyanidgruppe, die an das Kupferatom gebunden ist, nahezu linear gebaut sein. Tatsächlich wird für den Bindungswinkel C2-N1-C1 ein Winkel von 174.9(4) ° ermittelt.

Um zu zeigen, daß auch die freie Isocyanidterminale von Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** an das Kupfer-Fragment koordiniert werden kann, wurde die Reaktion mit Kupferchlorid und Kalium(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroboranat) analog mit **5** durchgeführt.

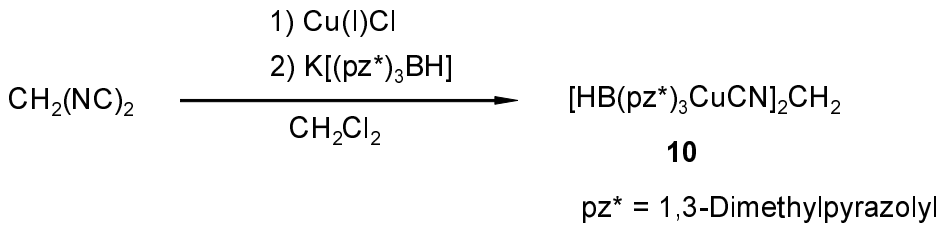


pz* = 1,3-Dimethylpyrazolyl

Zur Struktursicherung wurden NMR-spektroskopische Messungen herangezogen. Das ^{1}H-NMR-Spektrum liefert die erwarteten beiden Singuletts für die Methylprotonen bei 2.26 und 3.0 ppm. Das Signal für die CH_2-Gruppe des Isocyanidliganden wird als Singulett bei 5.18 ppm gefunden. Die aromatischen Protonen des Pyrazolylrings werden bei 5.66 ppm lokalisiert und komplettieren somit das ^{1}H-NMR-Spektrum von **9**. Interessante Informationen können aus dem protonenentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum von μ-(Diisocyanmethan)[pentacarbonylchrom][(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I)] **9** gewonnen werden. Neben den Signalen für die Methylgruppen bei 12.4 und 13.9 ppm, den Signalen für den Pyrazolylring (104.0, 143.2, 147.0 ppm) und dem Signal für die CH_2-Gruppe des Isocyanidliganden bei 50.0 ppm werden erwartungsgemäß zwei Singuletts für die nichtäquivalenten Isocyanidkohlenstoffatome bei 177.2 und 179.0 ppm registriert. Eine Zuordnung der Isocyanidkohlenstoffatome bezüglich des koordinierten Zentralmetallatoms kann nicht erfolgen. Die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome werden bei 213.7 (cis) und 214.9 ppm (trans) lokalisiert.

Monokoordinierte Kupfer(I)-Komplexe , die neben der koordinierten Isocyanidterminalen eine zweite unkoordinierte Isocyanidterminalen besitzen, können nicht synthetisiert bzw. isoliert werden. Bei der Darstellung der monokoordinierten Komplexe **3** und **5** wurden die

jeweiligen μ-Diisocyanmethan-Komplexe **4** und **6** als Nebenprodukt erhalten, die durch präparative Dünnschichtchromatographie von den monokoordinierten Komplexen getrennt werden können. Eine Trennung der mono- und dikoordinierten Kupfer(I)-Komplexe mittels Dünnschichtchromatographie kann hier jedoch nicht eingesetzt werden. Daher wurde auf die Synthese eines monokoordinierten Kupfer(I)-Komplexes verzichtet und Diisocyanmethan mit 2 äquivalenten Kupfer(I)chlorid und Kalium(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroboranat) zum verbrückenden Diisocyanmethan-Komplex μ-Diisocyanmethan[bis(tris(1,3-dimethylpyrazolyl)hydroborato-kupfer(I)] **10** umgesetzt.

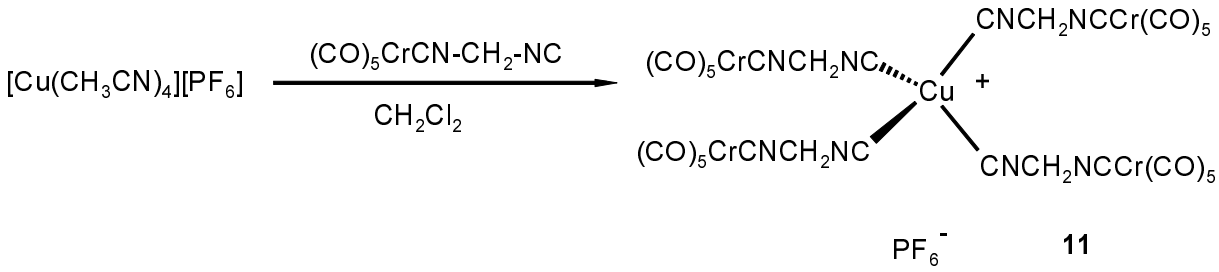


Nach abtrennen des Kaliumchlorids wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Es verbleibt eine farblose Substanz, deren IR-Spektrum zwei scharfe starke Banden bei 2141 und 2109 cm^{-1} im Bereich der N≡C-Valenzschwingung zeigt. Die Bande für die B-H-Valenzschwingung wird bei 2510 cm^{-1} in einem Bereich gefunden, der für diese Schwingungen charakteristisch ist. Im ^{1}H-NMR-Spektrum werden die beiden Singuletts für die beiden nichtäquivalenten Methylgruppen bei 2.27 und 2.32 ppm gefunden. Die CH_2-Gruppe tritt, im Vergleich zum unkoordinierten Isocyanid (5.00 ppm), leicht tieffeldverschoben bei 5.27 ppm in Resonanz. Das Signal für die Wasserstoffatome des substituierten Pyrazolylrings wird als Singulett bei 5.67 ppm gefunden. Das $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zeigt eine leichte Hochfeldverschiebung für die Isocyanidkohlenstoffatome im Vergleich zum freien Isocyanid Diisocyanmethan **1**. Das Signal für das Kohlenstoffatom der koordinierten Isocyanid-Gruppen wird bei 151.3 ppm gefunden. Diese Hochfeldverschiebung steht im Einklang mit den chemischen Verschiebungen, die von H. V. R. Dias et al. [44] für Kupfer(I)(pyrazolyl)borat-Isocyanid-Komplexe gefunden wurden. Für $(CH_3)_3C$-NC finden sie das Signal für die Isocyanidkohlenstoffatome bei 134.2 bis 139.6 ppm. Die Signale im $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum für die Methylprotonen von Komplex **10** werden bei 12.4 und 13.8 ppm gefunden. Die Kohlenstoffatome der aromatischen Pyrazolylringsystems treten bei 104.2, 143.9 und 147.6 ppm in Resonanz. Die CH_2-Gruppe des Isocyanidliganden wird bei 49.9 ppm gefunden.

Supermolekulare Komplexe [45] bilden einen großen Interessenschwerpunkt in der Koordinationschemie. An diesen Koordinationsverbindungen können molekulare Präorga-

nisationen besonders einfach studiert werden. Fehlhammer et al. [46] beschreiben z. B. homoleptische Si^{IV}- und Cr^{III}-$(CO)_5CrCN$-Komplexe die sie als „Super Berliner Blau"-Derivate bezeichnen.

Mit den monokoordinierten Diisocyanmethan-Komplexen **3** und **5** hat man gleichfalls ein Ligandensystem an der Hand, mit dem der Aufbau dieser Superkomplexe denkbar ist. Die Koordination dieser monokoordinierten Komplexe an ein Cu(I) oder Crom- oder Wolfram-Zentralmetallatom führt zu homoleptischen Isocyanidkomplexen . Erste Versuche sollten mit einem Kupfer(I)-tetrakis(acetonitril)-Komplex erfolgen, da die Isocyanidkomplexe durch einfache Ligandenaustausch-Reaktion dargestellt werden können. [47]



Das zur Struktursicherung angefertigte ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt eine Tieffeldverschiebung der Signale für die Isocyanidkohlenstoffatome. Ein Signal wird bei 175.5 ppm gefunden. Mit 215.3 ppm ist die Tieffeldverschiebung des zweiten Isocyanidkohlenstoffatoms deutlich größer. Eine genaue Zuordnung der Isocyanidsignale bezüglich des koordinierten Metallatoms kann nicht erfolgen. Die Signale für die Carbonylkohlenstoffatome werden bei 215.2 ppm (cis) und 217.0 ppm (trans) registriert. Bei 52.6 ppm treten die Kohlenstoffatome der CH_2-Gruppe des Isocyanidliganden in Resonanz. Im ^1H-NMR wird das Singulett für die Protonen der CH_2-Gruppe bei 5.42 ppm gefunden. Das IR-Spektrum von **11** zeigt im Bereich von 2200 – 1900 cm^{-1} eine Vielzahl von Banden, die den C≡N- und C≡O-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Auffällig ist hierbei eine Bande bei 2197 cm^{-1} die eine deutliche Verschiebung zu hohen Wellenzahlen aufweist. Diese Verschiebung könnte durch die Koordination an das Kupfer-Metallzentrum hervorgerufen wird. Eine eindeutige Zuordnung der Banden kann Aufgrund von möglichen Kombinationsschwingungen nicht erfolgen. Der Molpeak des Tetrakis(isocyanid)kupfer-Komplexes wird nicht gefunden. Eindeutige Fragmentionen (m/z = 837 und 579) können jedoch zeigen, daß der Diisocyanmethan-Komplex **5** an das Kupferatom koordiniert ist.

Koordinationsverbindungen von Isocyanacetonitril

Anhand der erzielten Ergebnisse, die bei der Synthese von Pentacarbonyl(isocyanacetonitril)chrom und fac-Tricarbonyl-tri(isocyanacetonitril)wolfram [12] erreicht wurden, sollten noch weitere interessante Koordinationsverbindungen von Isocyanacetonitril synthetisierbar sein. Ein besonderes Augenmerk lag hierbei in der Koordination an das Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)mangan-Fragment. An diesem Isocyanacetonitril-Komplex kann die von Cotton und Kraihanzel [48] beschriebene Methode zur Bestimmung von Kraftkonstanten aus der Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum Anwendung finden, um Vergleiche bezüglich der σ-Donor/π-Akzeptorfähigkeit von Isocyanacetonitril und Diisocyanmethan ziehen zu können.

Die Synthese von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(isocyanacetonitril)mangan **12** erfolgte über die schon bei Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3** bewährte Methode über den $Cp(CO)_2Mn(THF)$-Komplex.

$$CH_2(CN)(NC) \xrightarrow{Cp(CO)_2Mn(THF)} \underset{\mathbf{12}}{Cp(CO)_2Mn(CNCH_2CN)}$$

Mit 14.66 N/cm liegt die berechnete Kraftkonstante in der Größenordnung, wie die des analogen Diisocyanmethan-Komplexes (14.69 N/cm). Daher läßt sich für die beiden isomeren Isocyanide **1** und **2** bezüglich der Isocyanid-Terminalen ein ähnliches Koordinationsverhalten erwarten.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer Lösung von **12** in Dichlormethan/Pentan bei -20 °C erhalten werden.

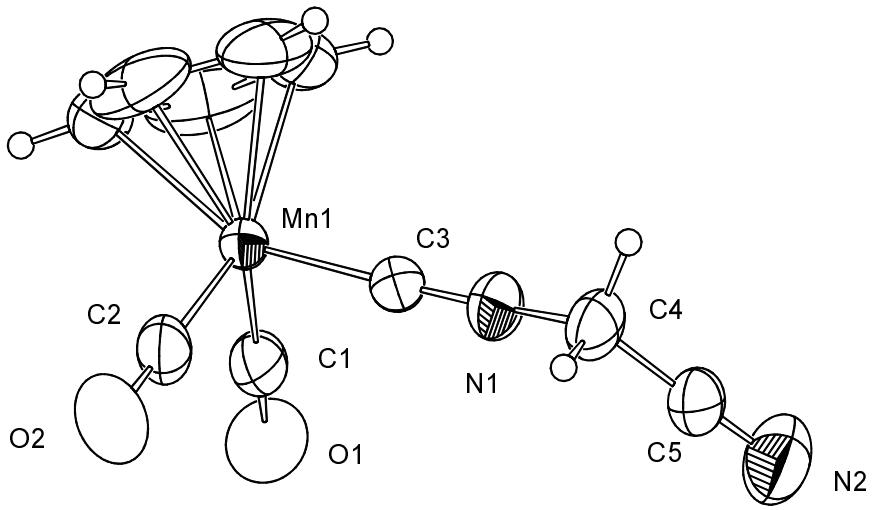


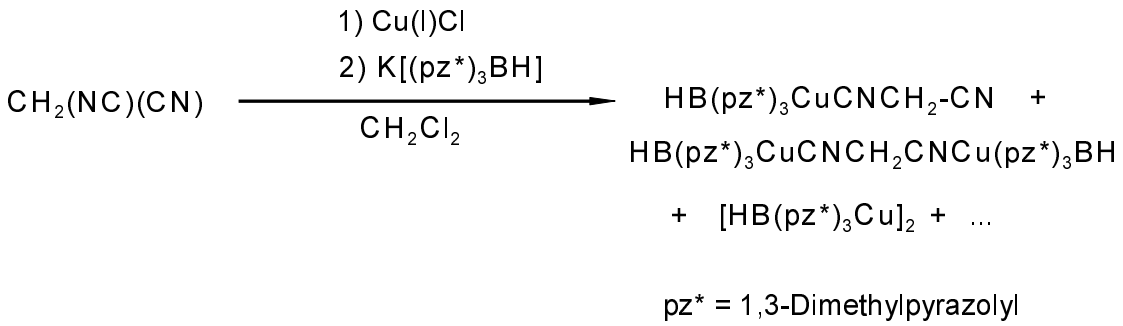
Abbildung 8 : Struktur von **12** im Kristall [27]; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°]: Mn-C_{CO} 177.3(3)/ 177.4(3), Mn-C_{NC} 184.0(3), C3-N1 116.1(4), C4-N1 141.7(4), C4-C5 147.0(5), C5-N2 112.6(4), N2-C5-C4 177.2(4), C3-N1-C4 162.3(3).

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(isocyanacetonitril)mangan verstärken die aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gewonnene Erkenntnis, daß auch Isocyanacetonitril ein schlechterer π-Akzeptorligand als der Carbonylligand ist. Da die Standardabweichungen in beiden Kristallstrukturen nahezu gleich hoch sind, scheint ein Vergleich der Absolutwerte durchaus legitim. Stellt man die Mangan-Isocyanidkohlenstoff Bindungsabstände denen anderer Alkylisocyanid-Komplexe, wie dem z. B. tert.-Butylisocyanid-Komplex [49] [Mn-C 185(2) pm] gegenüber, reihen sich der Diisocyanmethan- [Mn-C 183.6(3)] und Isocyanacetonitril-Komplex [184.0(3)] mühelos in die Reihe normaler Alkylisocyanid-Komplexe ein. Größere Differenzen in den Bindungsabständen treten nicht auf, was die Vermutung nahelegt, daß die beiden „substituierten“ Isocyanide **1** und **2** über ein ähnliches σ-Donor/π-Akzeptorverhalten wie Alkylisocyanide verfügen.

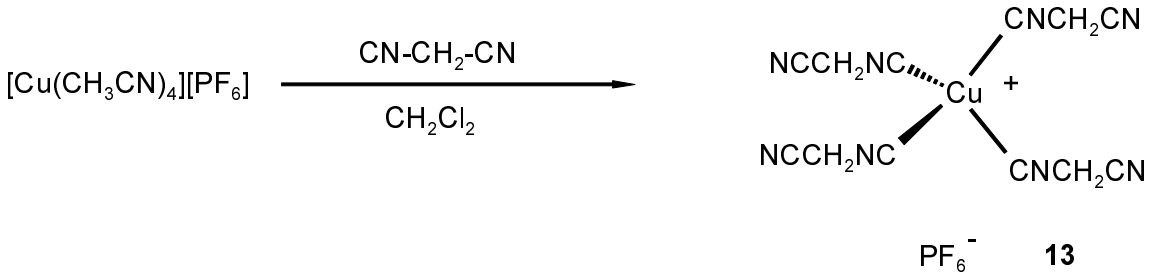
Die bei allen Isocyanidkomplexen gefundene Abwinkelung, der an ein Metallfragment gebundenen Isocyanid-Terminalen, wird auch bei Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(isocyanacetonitril)mangan mit 162.3(3) ° wiedergefunden. Sie ist damit nur unwesentlich kleiner als die von Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)(diisocyanmethan)mangan **3** ermittelte. Erwartungsgemäß ist die Nitril-Terminale mit 177.2(4) ° nahezu linear gebaut.

Die Versuche, Isocyanacetonitril an ein Kupfer(I)-Fragment zu koordinieren, gestalteten sich schwierig. Führt man die Reaktion unter den Bedingungen durch, die zur Synthese der Diisocyanmethan-Komplexe diente, kann kein Isocyanacetonitril-Kupfer-Komplex

isoliert werden. Die Reaktionslösung verfärbt sich rasch dunkelblau bis schwarz. Entfernt man alle leichtflüchtigen Bestandteile und untersucht den Rückstand mit Hilfe IR- und NMR-spektroskopischer Methoden, stellt man fest, daß eine Koordination von Isocyanacetonitril an das [Tris(1,3-Dimethylpyrazolyl)hydroborato]kupfer-Fragment durchaus möglich ist. Allerdings erfolgt die Koordination nicht ausschließlich an der Isocyanid-Terminalen. Vielmehr wurde ein Produktgemisch aus Koordinationsprodukten der Isocyanid- und Nitril-Terminalen und eines dimeren Kupferkomplexes erhalten. Da die Bindung der Nitrilgruppe an das Kupfer-Fragment sehr labil ist, kommt es unweigerlich zu Zersetzungsreaktionen.



Obwohl anhand der gewonnenen Erkenntnisse die Bildung eines homoleptischen Isocyanid-Komplexes analog zu **11** mit Isocyanacetonitril und einer Kupfer(I)-Verbindung wenig erfolgversprechend schien, wurde **2** mit $[Cu(CH_3CN)_4][PF_6]$ zur Reaktion gebracht.



Isocyanacetonitril reagiert mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat glatt zu dem homoleptischen Isocyanidkomplex **13**. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die CH_2-Gruppe des Isocyanidliganden bei 4.76 ppm. Das Signal für die CH_2-Gruppe im ^{13}C-NMR-Spektrum wird bei 32.8 ppm wiedergefunden. Bei 112.5 ppm treten die Kohlenstoffatome der Nitril-, und bei 189.5 ppm die Isocyanidkohlenstoffatome in Resonanz.

Das IR-Spektrum zeigt für die NC- und CN-Valenzschwingung nur eine starke, sehr breite Bande bei 2220 cm^{-1} . Der Molpeak kann im FAB^+-Massenspektrum nicht gefunden

werden. Das Fragmention höchster Masse mit m/z = 221 entspricht einem $[NC\text{-}Cu(CN\text{-}CH_2\text{-}CN)_2]^+$, das aber den Nachweis erbringt, daß eine Koordination von Isocyanacetonitril erfolgt.

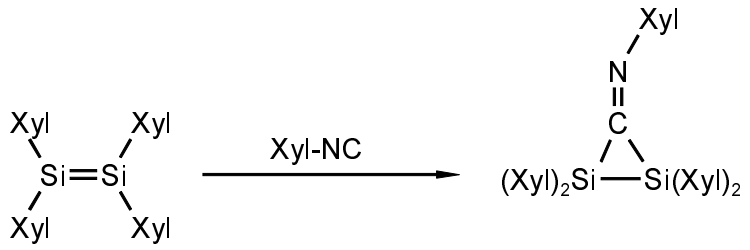
Koordinationsversuche der Nitrilterminalen

Übergangsmetall-Nitrilkomplexe sind zahlreiche bekannt. [50] Allerdings erfordert die Darstellung dieser Komplexe zumeist drastische Reaktionsbedingungen, die nicht auf die Isocyanacetonitrilkomplexe übertragen werden können. Eine Möglichkeit die Koordination der Nitrilfunktion dennoch zu erreichen, könnte in der Umsetzung mit starken Lewissäuren bestehen. Versetzt man Pentacarbonyl(isocyanacetonitril)chrom gelöst in absol. Dichlormethan mit einem Überschuß an Bortrifluorid, so findet man neben einem breiten Signal bei -122.8 ppm für überschüssiges BF_3 ein weiteres Signal bei -130.9 ppm, das einem Nitril-Bortrifluorid Addukt entsprechen könnte. Kühlt man die Reaktionslösung auf -20 °C ab, so bilden sich nach einiger Zeit farblose Kristalle. Versucht man diese Kristalle zu charakterisieren, stellt man fest, daß es sich hierbei um den Eduktkomplex Pentacarbonyl(isocyanacetonitril)chrom handelt. Die Identifizierung erfolgt über NMR-spektroskopische Untersuchungen, wobei die ^1H- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR Spektren denen des Eduktkomplexes entsprechen und im ^{19}F-NMR Spektrum kein Signal mehr zu finden ist. Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß das Nitril-BF_3 Addukt nur unter Überdruck von BF_3 beständig ist. Koordinationsversuche mit weiteren Lewissäuren führten, im Fall von $TiCl_4$ und $CpTaCl_4$, zur Zersetzung des Eduktkomplexes oder gingen, wie Umsetzungen mit $CpTiCl_3$ zeigen keine Reaktion ein.

Reaktionen mit pπ-pπ Doppelbindungssystemen

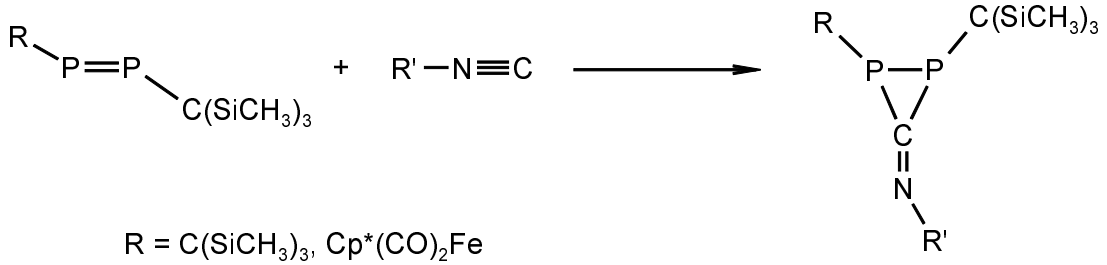
Beschränkte sich die Diskussion bezüglich des Reaktionsverhaltens von Diisocyanmethan **1** und Isocyanacetonitril **2** bis jetzt ausschließlich auf die Koordination an Metallfragmente, so soll nun ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet der Isocyanidreaktionen beleuchtet werden. Aufgrund ihres carbenoiden Charakters sollten Isocyanide befähigt sein, mit Doppelbindungssystemen in einer 2+1 Cycloadditionsreaktion dreigliedrige Ringsysteme mit exocyclischer Iminofunktion zu bilden. Die Reaktion mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungssystemen zeigt jedoch, daß je nach Substituten ein großer Variationsbereich bezüglich der Produkte erhalten wird. [51] Mit Alkenen beobachtet man keine Reaktion. Alkine hingegen reagieren stark unterschiedlich, wobei das erwartete 2+1 Cycloadditionsprodukt nur in Ausnahmefällen isoliert wird. [52] Mit Trifluormethylisocyanid hingegen wird die Bildung

eines Cyclobutenderivats beobachtet. [53] Mit den wesentlich reaktionsfreudigeren Disilenen, reagieren Isocyanide zu den erhofften dreigliedrigen Ringsystemen. West et al. [54] konnten zeigen, daß 2,6-Dimethylphenylisocyanid mit 1,1,2,2-Dimethylphenyl-disilen zum entsprechenden Disiliranimin reagiert.



Xyl = 2,6-Dimethylphenyl

Daher sollten auch Diphosphene [RP=PR´ (R = R´ = $C(SiMe_3)_3$, R = $Cp^*Fe(CO)_2$] in analoger Weise reagieren. Tatsächlich beobachtet man mit Trifluormethylisocyanid, Methylisocyanid [55, 56] und Pentafluorphenylisocyanid [57] in einer 2+1 Cycloadditionsreaktion die Umsetzung zu Diphosphiraniminen.

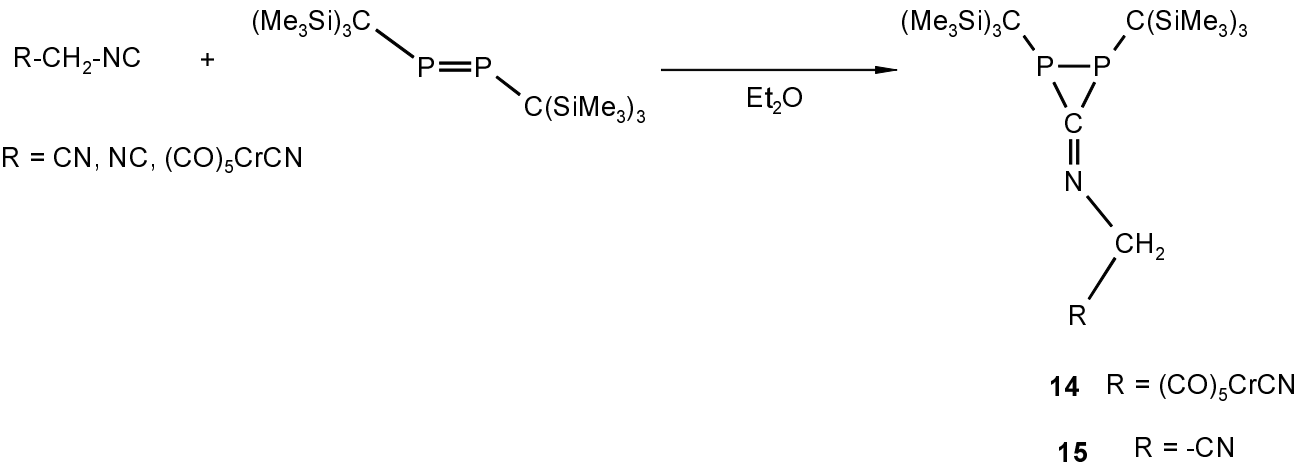


R = $C(SiCH_3)_3$, $Cp^*(CO)_2Fe$

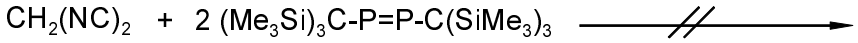
R' = C_6F_5, CF_3, CH_3

Durch die Reaktion von Isocyaniden mit Diphosphenen wurde ein neuer Zugangsweg zu Diphosphiraniminen erschlossen. Diese dreigliedrigen Ringsysteme wurden ansonsten nur durch eine von Baudler et al. beschriebene Reaktion von Dihalogenmethaniminen mit $K_2[(^tBu)P\text{-}P(^tBu)]$ erhalten. [58]. Es stellte sich heraus, daß die Stabilität dieser Diphosphiranimine zum einen vom Substituenten an den Phosphoratomen, im zunehmenden Maße aber von den Substituenten am Iminostickstoffatom abhängen. So zeigen die aus fluorierten Isocyaniden dargestellten Diphosphiranimine eine erstaunliche thermische Stabilität. Das methylsubstituierte Imin hingegen erleidet schon bei Raumtemperatur eine merkliche Cycloreversion. Konsequenter Weise wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen zu Cycloadditionsreaktionen von Isocyaniden Diisocyanmethan **1**, Isocyan-

acetonitril **2** und Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom **5** mit 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]-methyl]diphosphen in einer 2+1 Cycloaddition zur Reaktion gebracht.

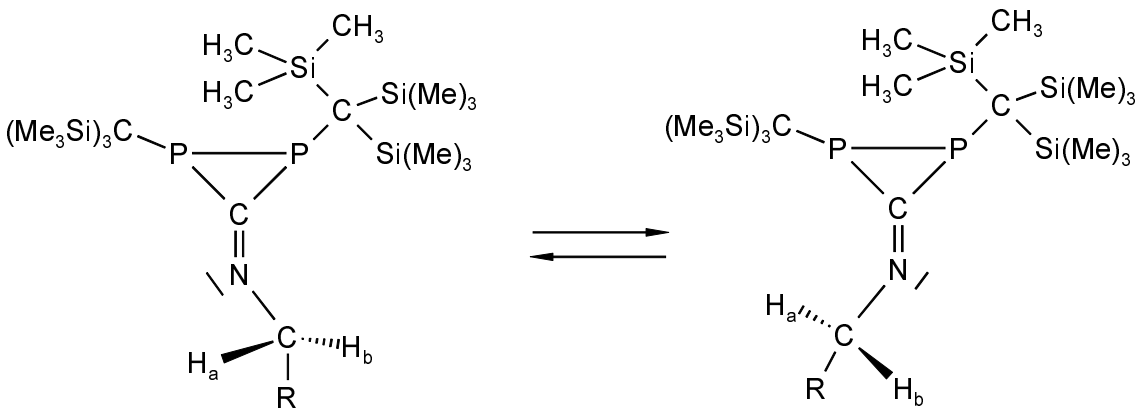


Bei dem Versuch Diisocyanmethan **1** direkt mit dem Diphosphen umzusetzen, konnte kein Diphosphiranimin isoliert werden. Die langen Reaktionszeiten bei Raumtemperatur führen jeweils nur zur Zersetzung des Isocyanids zu dem üblichen schwarzbraunen, schwerlöslichen Rückstand.



Bessere Ergebnisse konnten mit dem monokoordinierten Isocyanidkomplex **5** und Isocyanacetonitril **2** erzielt werden. Mit Hilfe von angefertigten $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren konnte die Bildung des Diphosphiranimin während der Reaktion beobachtet werden. Um eine akzeptable Umsetzung des Diphosphen zu erhalten, sind Reaktionszeiten von mehreren Tagen erforderlich. Die charakteristischen Dubletts der Produkte werden zwischen -90 und -140 ppm erwartet und können somit leicht vom Edukt-Signal des Diphosphen, Singulett bei 600 ppm, unterschieden werden. Wenn der größte Teil des Edukts verbraucht ist, wird die Reaktion abgebrochen. 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]methyl-N-[pentacarbonylisocyanomethyl]-3-diphosphiranimin **14** wird über präparative Dünnschichtchromatographie aus der Reaktionslösung isoliert. 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]-methyl-N-[cyanomethyl]-3-diphosphiranimin **15** wird trotz großer Isocyanidpolymerisation als gelbe Kristalle durch Säulenchromatographie isoliert. Die Verbindungen **14** und **15** können mühelos bei Raumtemperatur gehandhabt werden, ohne daß eine Cycloreversionsreaktion, die bei der Umsetzung von Methylisocyanid festgestellt wurde, zu beobachten ist. Mit 196 °C (**14**) und 161 °C (**15**) haben beide Verbindungen einen sehr hohen

Schmelzpunkt, was die Thermostabilität der gebildeten Diphosphiranimine nochmals verdeutlicht. Strukturbeweisend sind vor allem die NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die beiden nicht äquivalenten Phosphoratome erzeugen im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum zwei Dubletts. West et al. [54] stellten bei NMR-spektroskopische Untersuchungen von Disiliraniminen fest, daß im ^{29}Si-NMR nur ein Signal für die Siliciumatome zu finden ist. Sie schließen daher auf eine schnelle Inversion am Iminostickstoffatom. Da bei den NMR-Spektren der Verbindungen **14** und **15** jeweils ein doppelter Signalsatz in der Phosphorresonanz gefunden wird, findet bei den Diphosphiraniminen eine Inversion am Stickstoffatom auf der NMR-Zeitskala demnach nicht statt. Um die geometrischen Besonderheiten und die Inversion am Stickstoffatom zu veranschaulichen soll Schema 1 dienen. Da einer Inversion am Iminostickstoffatom nicht stattfindet handelt es sich bei H_a und H_b um diastereotope Protonen.



Schema 1 : Inversion am Iminostickstoffatom.

Für **14** werden die Dubletts in der Phosphorresonanz bei -100.9 und -131.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von 59 Hz gefunden. Die Phosphoratome der Verbindung **15** treten bei -98.4 und -120.4 ppm, als Dubletts mit einer $^{1}J_{PP}$-Kopplungskonstante von 62 Hz in Resonanz. Diese $^{1}J_{PP}$-Kopplung weißt die typischen kleinen Kopplungskonstanten für dreigliedrige Ringsysteme mit exocyclischer Doppelbindung auf. Die Kopplungskonstante liegt damit im Bereich der methyl-(50 Hz) und trifluormethyl-(65 Hz) substituierten Diphosphiranimine. Baudler et al. ermittelten ^{31}P-^{31}P-Kopplungskonstanten die zwischen -39.5 und -40.2 Hz liegen. Die diastereotopen Methylenprotonen der Iminosubstituenten lassen ein ABXY-Spinsystem für die Protonenspektren erwarten. Die Signale der Protonen für **14** werden bei 4.44 und 4.80 ppm jeweils als Dublett gefunden. Die $^{2}J_{HH}$-Kopplungskonstante der nichtäquivalenten Protonen der Methylengruppen von Verbindung **14** beträgt 12 Hz. Die zu erwartende, sehr kleine $^{4}J_{HP}$-Kopplung der Protonen zu den Phosphoratomen

konnte in diesem Fall nicht aufgelöst werden. Für die Protonen der Methylengruppe des Diphosphiranimins **15** werden die beiden Dubletts bei 4.26 und 4.44 ppm gefunden, in diesem Fall konnte die sehr kleine Kopplung der Methylenprotonen zu den Phosphoratomen aufgelöst werden. Die $^4J_{HP}$-Kopplungskonstante wird mit 2 Hz bestimmt, die geminale Kopplung der Methylenprotonen $^2J_{HH}$ liefert eine Kopplungskonstante von 17 Hz.

Ein Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **15** zeigt Abbildung 9. Abgebildet sind die Signale für die beiden nicht äquivalenten Protonen der CH_2-Gruppe.

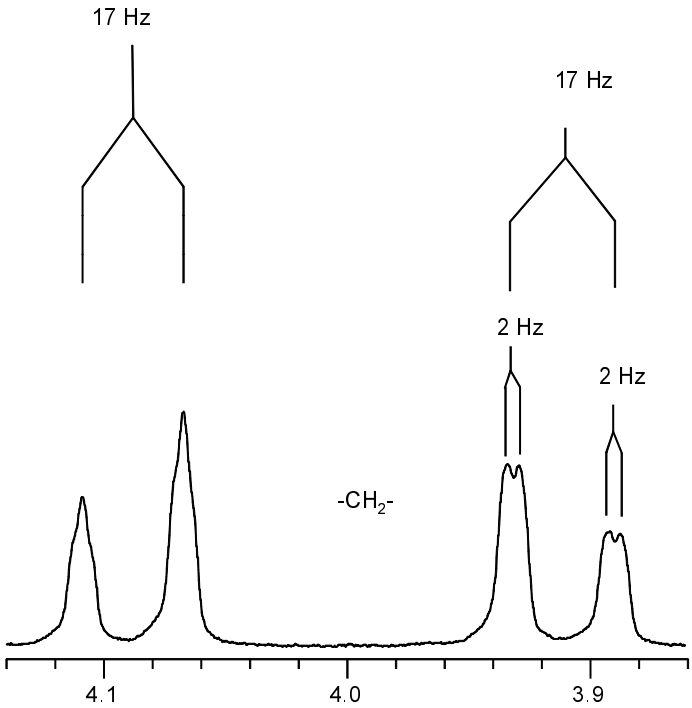


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum von **15**

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen aber noch weitere Auffälligkeiten. Die chemisch inäquivalenten Protonen der Trimethylsilylsubstituenten zeigen ebenfalls getrennte Signale. Die inäquivalenten Methylgruppen der Tris(trimethylsilyl)methyl-Liganden erscheinen für Verbindung **14** bei 0.30 und 0.36 ppm und für **15** bei 0.24 und 0.35 ppm als getrennte Singuletts.

Erstaunlicher Weise fallen die Signale dieser Methylgruppen im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum für beide Verbindungen zu einem Signal zusammen, und treten jeweils bei 4.7 ppm als Singulett in Resonanz. Bedingt durch die Kopplung zu den Phosphoratomen findet man im $^{13}C\{^1H\}$-NMR zwei Dubletts für die trimethylsilylsubstituierten Kohlenstoffatome bei

7.95 und 10.76 ppm für Diphosphiranimin **15**. Die $^{1}J_{CP}$-Kopplungskonstante beträgt für beide Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen 95 Hz. Unterschiede treten jedoch in den $^{2}J_{CP}$-Kopplungskonstanten auf. Für das Dublett bei 7.95 ppm werden 8 Hz ermittelt. Bemerkenswert ist die fast doppelt so große Kopplungskonstante von 15 Hz für das Dublett bei 10.8 ppm. Für **14** können diese Kohlenstoffatome nicht lokalisiert werden. Auch das Kohlenstoffatom der Methylengruppe von **15** zeigt eine Kopplung zu den Phosphoratomen. Das bei 51.0 ppm registrierte Doppeldublett besitzt eine $^{3}J_{CP}$ von 7 respektive 12 Hz. Um die unterschiedlichen Kopplungen optisch nachvollziehen zu können, ist das Signal für die CH_2-Kohlenstoffatome in Abbildung 10 dargestellt. Für das Diphosphiranimin **14** kann das Signal der Methylengruppe nicht aufgelöst werden.

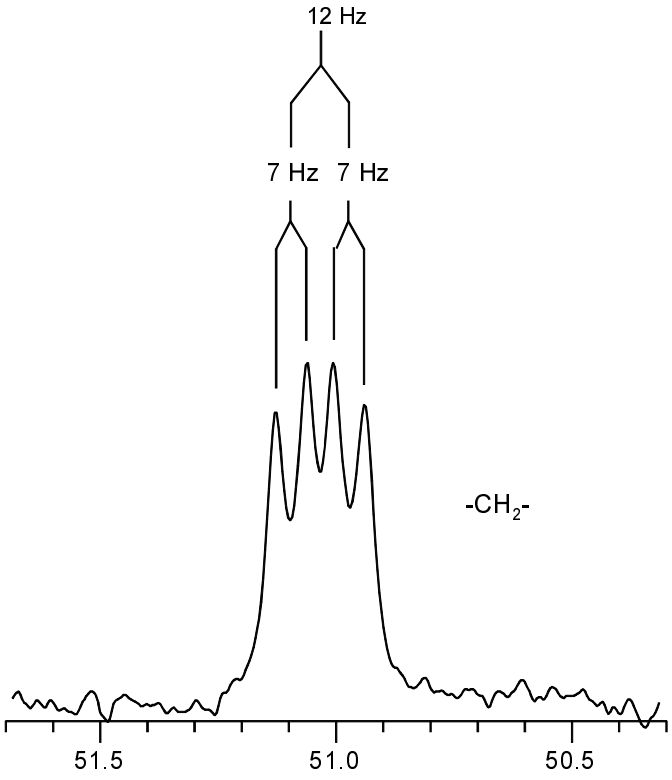


Abbildung 10 : $^{13}C\{^{1}H\}$ NMR-Signal für die Methylen-Gruppe; Chemische Verschiebungen in ppm; Kopplungskonstanten in Hz.

Stark tieffeldverschoben werden die Signale für die in den Dreiring eingebetteten Imino-kohlenstoffatome der Diphosphiranimine **14** und **15** bei 194.6 (**14**) und 199.5 (**15**) ppm, als Doppeldublett gefunden. Die $^{1}J_{CP}$-Kopplungskonstanten betragen für **14** 93 und 158

Hz, für **15** 68 und 103 Hz. Als Singulett wird das Signal für die Nitrilgruppe der Verbindung **15** im protonenentkoppelten ^{13}C-NMR bei 116.0 ppm gefunden.

Kühlt man eine Lösung von 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]methyl-N-[cyanomethyl]-3-diphosphiranimin **15** in Hexan auf -20 °C, so kann man nach mehreren Tagen hellgelbe Kristalle isolieren, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Erste Versuche der Datensammlung zeigten, daß das Lösungsmittel Hexan mitkristallisiert. Um einen besseren Datensatz zu erhalten, und um ein Verdunsten des mitkristallisierenden Hexans zu vermeiden, wurde die Datensammlung bei -40 °C durchgeführt. **15** kristallisiert in der zentrosymmetrischen, triklinen Raumgruppe P -1 mit einem halben Molekül Hexan in der asymmetrischen Einheit.

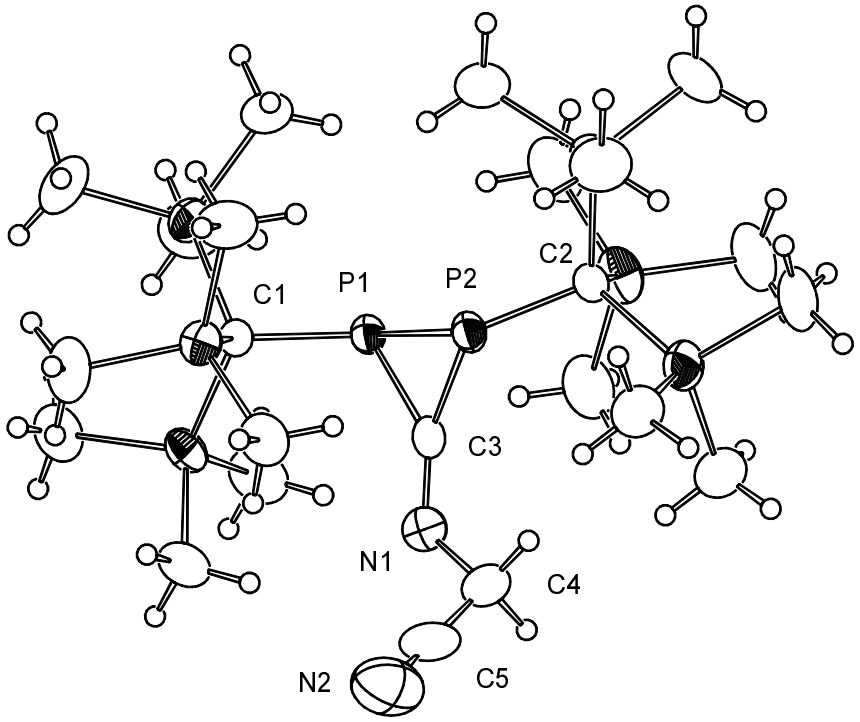
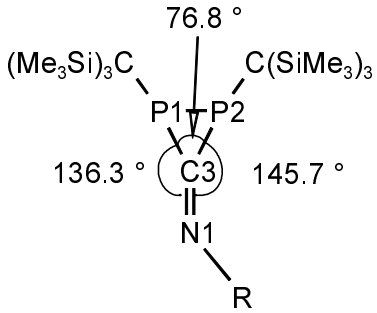


Abbildung 11: Struktur von **15** im Kristall [27]; ausgewählte Bindungslängen in [pm] und -winkel in [°]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das mitkristallisierende halbe Molekül Hexan nicht abgebildet. P1-C3 181.7(6), P1-C1 187.7(6), P1-P2 227.7(2), P2-C3 184.9(6), P2-C2 188.5(6), C3-N1 126.0(8), C4-C5 144.9(9), C4-N1 146.9(9), N2-C5 112.8(12), C3-P1-C1 109.9(3), C3-P2-C2 113.9(3), C3-P1-P2 52.2(2), C3-P2-P1 51.0(2), N1-C3-P1 136.3(5), N1-C3-P2 145.7(5), P1-C3-P2 76.8(3), C5-C4-N1 112.0(6), C3-N1-C4 117.2(6), N2-C5-C4 179.0(10).

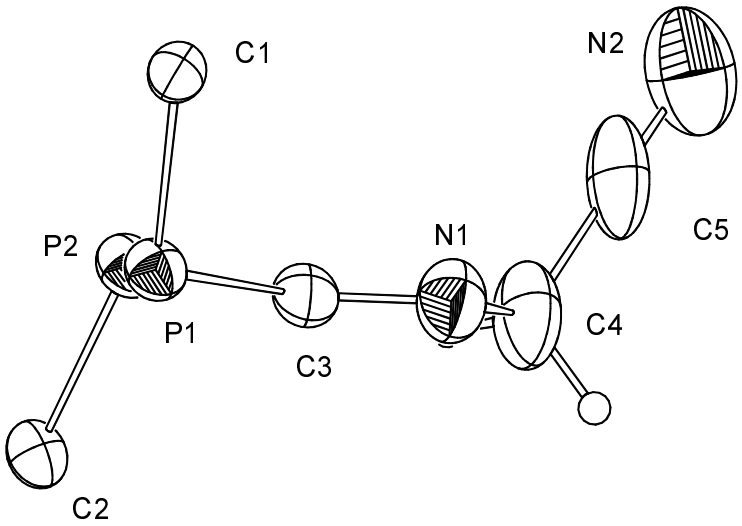
Durch die im Vergleich zur P-C3-Bindung (181.7(6) / 184.9(6) pm) längere P-P-Bindung (227.7(2) pm) kommt es zu einer Aufweitung des P-C-P-Winkels auf 76.8(3) °. Daraus

resultiert eine Stauchung der endocyclischen Winkel auf 51.0(2) bzw. 52.2(2) °. Die Winkelsumme des planaren Imino-Kohlenstoffatoms beträgt 358.9°. Die in dieser Kristallstrukturanalyse ermittelten Bindungsparameter für den PCP-Dreiring korrelieren mit denen aus einer Analyse die für $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(CO)_2FePC(=NCF_3)PC(SiMe_3)_3$ angefertigt wurde. [56] Auch in Kristallstrukturen, die für Umsetzungen zum Diphosphiranimin mit Trifluormethylisocyanid und 1,1,1-Trifluorethylisocyanid angefertigt wurden, wird diese Stauchung der endocyclischen P-C-P Winkel auf ca. 52 ° beobachtet. [59] Für alle bisher kristallstrukturanalytisch untersuchten Diphosphiraniminen wird eine Winkelsumme für die Winkel am Iminokohlenstoffatom von 358- 359 ° ermittelt. Zur Verdeutlichung, der endo- und exocyclischen Winkel, die zur Bestimmung der Winkelsumme nötig sind, dient Schema 2.



Schema 2: Darstellung der endo- und exocyclischen Winkel

Da die Winkelsumme nahe bei 360 ° liegt, handelt es sich also um ein nahezu planaren Diphosphiranring. Um die geometrischen Verhältnisse des Imino-Kohlenstoffatoms besser zu verdeutlichen, ist ein Ausschnitt des Ortep-plots von **15** so gedreht worden, daß die Planarität des Kohlenstoffatoms C3 deutlich wird. Die Trimethylsilyl-Substituenten wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.



Mit 126.0(8) pm hat der Bindungsabstand C3-N1 den klassischen Bindungsabstand einer C-N Doppelbindung. Erwartungsgemäß hat die Reaktion der Isocyanidgruppe zur Iminofunktion keine Auswirkung auf die übrigen geometrischen Parameter des Cyanomethyl-Restes.

Interessante Erkenntnisse gewinnt man bei einer Betrachtung der Packungsverhältnisse von 1,2-Bis[tris(trimethylsilyl)]methyl-N-[cyanomethyl]-3-diphosphiranimin. Abbildung 12 zeigt einen Schakalplot [60], woraus ersichtlich wird, daß das Lösungsmittelmolekül Hexan in einer Lücke, die aus vier Molekülen des Diphosphiranimins gebildet wird, sitzt. Das schlecht zu lokalisierende Lösungsmittelmoleküls dürfte auch die Begründung für den mäßigen R-Wert der Strukturverfeinerung sein.

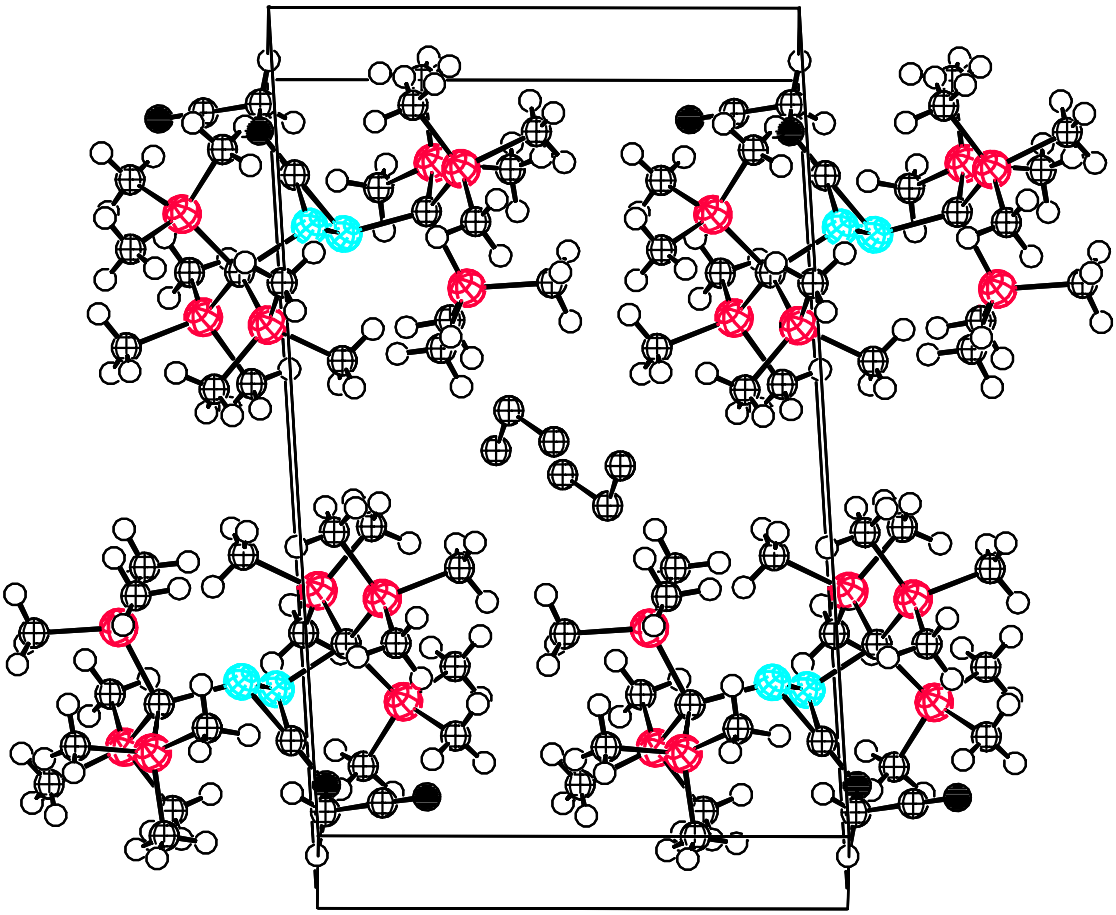
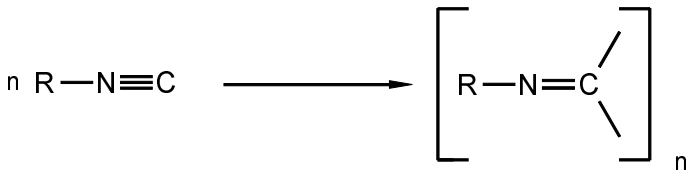


Abbildung 12: Molekülpackung von **15**

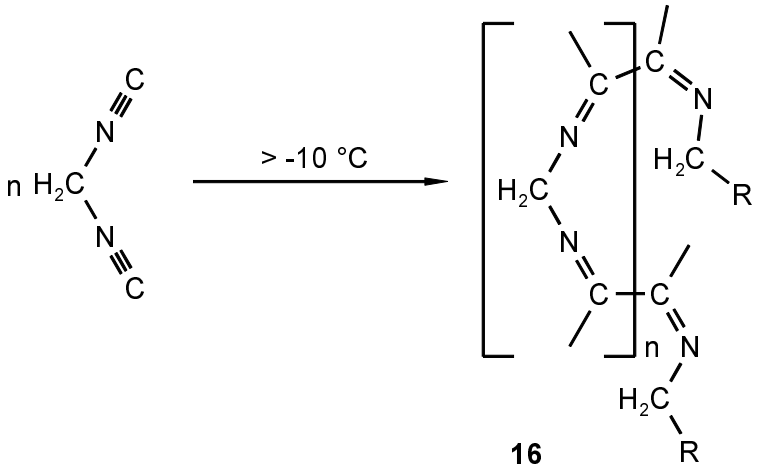
Polymerverbindungen

Schon einer der Urväter der Isocyanidchemie A. Gautier [61] beschrieb 1869 die Polymerbildung von Isocyaniden. Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche Methoden beschrieben Isocyanide zu polymerisieren. [62] Als beste Methode hat sich hierbei die Umsetzung mit Nickel(II)-Salzen erwiesen. [63] King und Green [64] konnten unter zu Hilfenahme von 0.5 % $NiCl_2$ in Ethanol zahlreiche Isocyanide polymerisieren. Die so erhaltenen Polymere als Polyisocyanide zu bezeichnet ist laut IUPAC [65] nicht korrekt. Gemäß der entstehenden funktionellen Gruppe sind diese Polymere als Poly(iminomethylen) zu benennen.

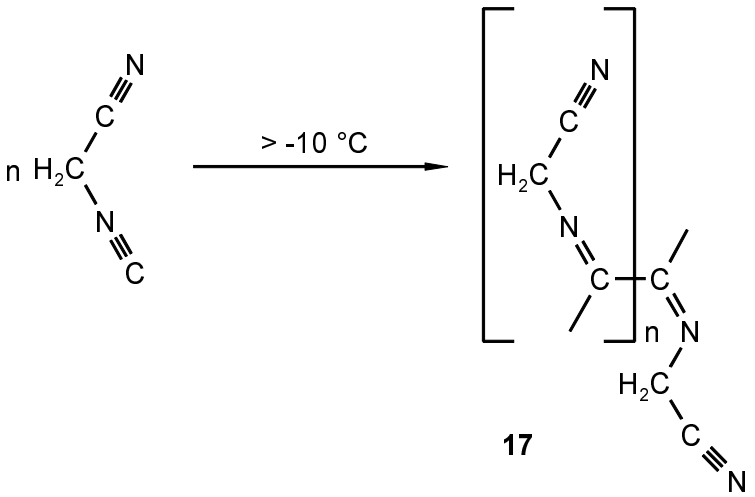


Diese Polymere sollen entgegen den Erwartungen keine ebene, sondern eine helicale Struktur besitzen. [66]

Neigen Alkylisocyanide meist nicht zur spontanen Polymerisation und benötigen eine Katalyse, werden bei Diisocyanmethan **1** und Isocyanacetonitril **2** keinerlei chemische „Hilfsmittel“ benötigt. Einzig die physikalische Unterstützung einer Temperaturerhöhung wird benötigt, um aus den Isocyaniden ein braunschwarzes, schwerlösliches Polymer zu erhalten. Besonders reizvoll erscheint die Polymerisation gerade dieser Isocyanide, da in beiden eine weitere Funktionalisierung vorhanden ist. Im Fall von Diisocyanmethan kann davon ausgegangen werden, daß beide Isocyanidgruppen polymerisiert werden.



Ein funktionalisiertes Imino-Polymer wird bei der Polymerisation von Isocyanacetonitril erhalten.



Werden von diesen Polymeren IR-Spektren angefertigt, so wird in beiden Fällen eine sehr breite Bande in einem Bereich gefunden, der für N=C-Valenzschwingungen typisch ist. Für das Polymer **16** wird diese Bande bei 1610 cm^{-1} gefunden. Bei etwas höheren Wellenzahlen wird die Bande für das aus Isocyanacetonitril dargestellte Polymer **17** gefunden. Mit 1636 cm^{-1} liegt die Bande aber weiterhin im Bereich der für polymerisierte Isocyanide typisch ist. [64] Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte die NMR-spektroskopische Charakterisierung nur unter erschwerten Bedingungen erfolgen. Einzig in DMSO konnte wenig Polymer **16** und **17** gelöst werden. Tatsächlich findet man in den $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren, neben einigen anderen Signalen, bei 45.7 und 162.9 ppm für **16** und bei 54.9 und 152.3 ppm Signale, die den Kohlenstoffatomen der CH_2- und N=C-Gruppen zugeordnet werden können. Das Signal für die C≡N-Gruppe der Verbindung **17** kann bei 113.4 ppm gedeutet werden. Fertigt man hingegen von beiden Polymeren Feststoff-NMR-Spektren an, so findet man die Signale für die CH_2-Gruppe bei 51.7 (**16**) und 51.5 (**17**) ppm. Die Iminokohlenstoffatome von **16** treten bei 166.6 ppm die von Polymer **17** bei 163.8 ppm in Resonanz. Die chemischen Verschiebungen der Iminokohlenstoffatome liegen im oberen Bereich, der für diese Verbindungsklasse typisch ist. [43] King und Green finden Verschiebungen für Poly(imino)-Kohlenstoffatome, die denen für die aus Diisocyanmethan **1** und Isocyanacetonitril **2** dargestellten Polymeren entsprechen. Auch das Signal für die Nitrilgruppe der Verbindung **17** kann im Feststoff-NMR bei 120.5 ppm lokalisiert werden.

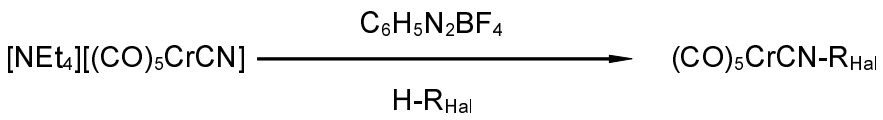
Somit konnte nachgewiesen werden, daß die Isocyanide Diisocyanmethan **1** und Isocyanacetonitril **2**, auch ohne die Hilfe von chemischen Katalysatoren zu Iminopolymeren umgesetzt werden können.

Fluorierte Isocyanide

Nachdem die Reindarstellung der geminal funktionalisierten Isocyanide Diisocyanmethan **1** und Isocyanacetonitril **2** über eine Ugi-Synthese erfolgreich durchgeführt werden konnte, bestand großes Interesse, Fluorsubstitutionseffekte an diesen funktionalisierten Isocyaniden zu studieren. Zu diesem Zweck sollten Derivate von Diisocyanmethan und Isocyanacetonitril in teil- als auch perfluorierter Form synthetisiert werden. Von den denkbaren Zielmolekülen ist nur Difluormalonodinitril literaturbekannt. [17] Um die Stabilität der zwei anderen Isomere Difluordiisocyanmethan und Difluorisocyanacetonitril gegenüber Difluormalonodinitril abschätzen zu können, wurden ab initio Rechnungen mit MP2 6-31G** durchgeführt. Wie zu erwarten, ist Difluormalonodinitril das stabilste der drei Isomeren. Das nächst instabilere ist Difluorisocyanacetonitril, das um 23.9 kJ/mol instabiler ist als das Dicyanoisomer. Abermals ist das Diisocyanidisomer (27.3 kJ/mol instabiler als Difluorisocyanacetonitril) das instabilste der drei Isomere. Auffällig ist hierbei besonders, daß die Stabilitätsunterschiede deutlich geringer sind als bei den nichtfluorierten Derivaten. Diisocyanmethan ist um 142.6 kJ/mol instabiler als Malonodinitril. Bei den fluorierten Derivaten ist das instabilste Difluordiisocyanmethan nur um 51.2 kJ/mol instabiler als das stabilste Isomer Difluormalonodinitril.

Die Synthese α-fluorierte Isocyanide kann im allgemeinen nicht über eine klassische Ugi-Synthese erfolgen. Der Grund hierfür liegt allerdings nicht in der Undurchführbarkeit der Reaktion, sondern in der Tatsache, daß die hierfür benötigten α-fluorierten Formamide nicht bekannt sind. Formamide werden meist aus den entsprechenden Aminen dargestellt. Von den α-fluorierten Aminen ist nur CF_3NH_2 näher charakterisiert worden, das sich aber unter HF-Eliminierung zu FCN zersetzt. [67]. Das trifluormethylsubstituierte Formamid CF_3-NH-CHO konnte dennoch aus Trifluormethylisocyanid mit Trifluoressigsäure synthetisiert werden. [68] Dieses Formamid zeigt im Gegensatz zu CF_3NH_2 keine Tendenz zur HF-Eliminierung.

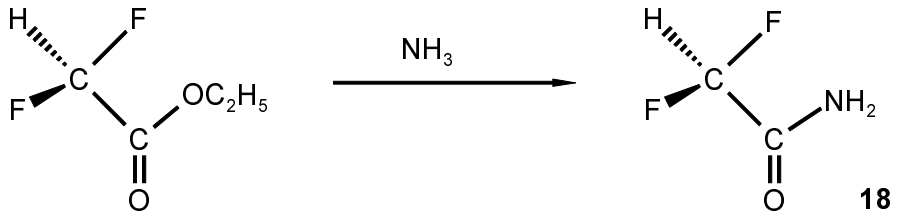
Somit müssen für die Untersuchung α-fluorierter Isocyanide neue Synthesewege beschritten werden. Eine Zugangsweg zu in erster Linie α-halogenierten Isocyaniden konnte von Fehlhammer et al. aufgezeigt werden. [69] Durch radikalische Alkylierung von Pentacarbonylcyanochromat in geeigneten halogenierten Lösungsmitteln mit Diazoniumsalzen gelangten sie zu komplexstabilisierten α-halogenierten Isocyaniden.

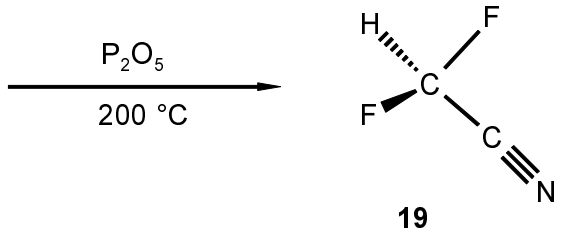


Betrachtet man die über eine radikalische Alkylierung dargestellten komplexstabilisierten Isocyanide, so erkennt man, daß diese Isocyanide meist über keine weitere funktionelle Gruppe verfügen, sondern ausschließlich Halogenatome als Substituenten zu finden sind. [70] Funktionalisierungen wie Doppelbindungen zwischen α- und β-Kohlenstoffatom, werden erst in weiterführenden Reaktionen eingeführt um somit Reaktionszentren für unerwünschte Nebenreaktionen bei der Alkylierung zu vermeiden. Sollen α-fluorierte Isocyannitrile über diesen Reaktionsweg dargestellt werden, müssen statt der Halogenalkane fluorierte Nitrile eingesetzt werden, die zudem über ein Wasserstoffatom verfügen müssen, das zur Reaktionsführung einer radikalischen Alkylierung unerläßlich ist. Untersuchungen der Arbeitsgruppe Fehlhammer mit Nitrilen wie Acetonitril oder Chloracetonitril zeigen, daß die radikalische Alkylierung mit diesen Nitrilen nicht zu α-Isocyannitrilen führt, sondern nur zu Polymerverbindungen, die infolge von Radikalkettenreaktionen entstehen. [71] Um diese Befunde zu überprüfen, wurde 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril über die von Knunyants und Yakobsen beschriebene Methode synthetisiert. [72] Als weiteres Nitril sollte Difluoracetonitril, das über eine von Swarts [73] beschriebene Synthese dargestellt werden kann, unter den gängigen Bedingungen der radikalischen Alkylierung umgesetzt werden. Da es sich bei Difluoracetonitril um eine Verbindung handelt, die bisher nur unzureichend charakterisiert ist, wird auf die Darstellung und Charakterisierung dieses Nitrils genauer eingegangen.

Difluoracetonitril (19)

Erwärmt man Difluoracetamid **19** mit P_2O_5 auf 200 °C und sammelt alle flüchtigen Bestandteile in einer auf - 110 °C temperierten Kühlfalle, so isoliert man nach fraktionierter Kondensation (-196 °C/ -30 °C/ 10^{-3} mbar) in der -196 °C Falle das gesuchte Produkt in hohen Reinheitsgraden. Difluoracetonitril wird durch Amidierung von Difluoressigsäureethylester mit 25 % Ammoniaklösung synthetisiert.





Die Struktursicherung von Difluoracetonitril **19** erfolgte über NMR- und schwingungsspektroskopische Untersuchungen. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt bei -115.7 ppm ein Dublett mit einer typischen Kopplungskonstante von $^{2}J_{HF}$ = 50 Hz für die geminale Wasserstoff-Fluor Kopplung der CHF_2-Gruppe. Die Kopplungskonstante von 50 Hz wird im ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung wiedergefunden. Das Triplett wird bei 7.37 ppm lokalisiert. Das Signal für die CHF_2-Gruppe wird im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum bei 100.9 ppm, bedingt durch die Kohlenstoff-Fluor Kopplung, als Triplett mit einer $^{1}J_{CF}$ = 243 Hz gefunden. Mit der typischen chemischen Verschiebung von 112.1 ppm wird die Nitrilgruppe ebenfalls als Triplett registriert. Die wesentlich kleinere $^{2}J_{CF}$-Kopplungskonstante beträgt 39 Hz. Das mit Hilfe einer Gas-IR Küvette aufgenommene IR-Spektrum von Difluoracetonitril hat bei 2990 cm^{-1} die Bande der CH-Valenzschwingung. Die Bande für die CN-Valenzschwingung wird bei 2262 cm^{-1} gefunden. Für die beiden CF-Valenzschwingungen wird nur eine starke, sehr breite Bande bei 1110 cm^{-1} gefunden.

Im Rahmen der kristallografischen Untersuchungen von Nitrilen und Isocyaniden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Luger, erschien eine röntgenographische Charakterisierung von Difluoracetonitril lohnenswert.

Interessanterweise kristallisiert Difluoracetonitril in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit drei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 13 zeigt die geometrischen Ergebnisse der Tieftemperaturkristallstrukturanalyse.

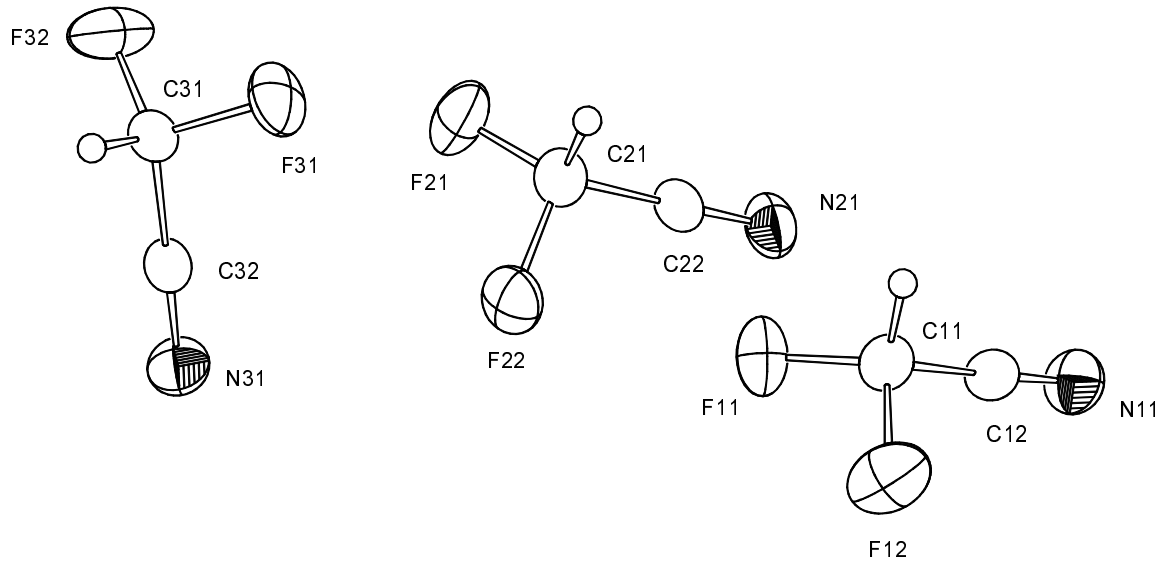


Abbildung 13: Kristallstruktur von Difluoracetonitril **19** bei 112 K [27]. Bindungslängen in [pm] und Bindungswinkel in [°]: C≡N 113.0 (2) - 113.5 (2), C-C 148.0 (2) - 148.6 (2), C-F 133.5 (2) - 134.6 (2), C-C-N 180.0.

Alle äquivalenten Bindungslängen sind innerhalb von 2σ gleich. Erwartungsgemäß liegen die Bindungswinkel C-C-N nahe bei 180 °. Mit 113.3 pm liegt die mittlere C≡N-Bindungslänge in dem Bereich, der auch für Isocyanacetonitril ermittelt wurde (113.8 pm). [74] Die Längen der C-C- [148.0 (2) - 148.6 (2)] und C-F-Bindungen [133.5 (2) - 134.6 (2)] liegen im Bereich, der für diese Bindungen als durchschnittlich erscheint. Um die experimentell bestimmten Parameter mit theoretischen vergleichen zu können, wurde für Difluoracetonitril eine ab initio Rechnung mit einem niedrigen Basissatz durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den experimentellen Werten überein und können aus Abbildung 14 entnommen werden.

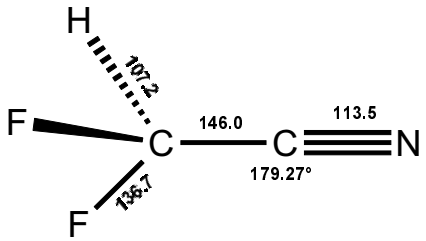
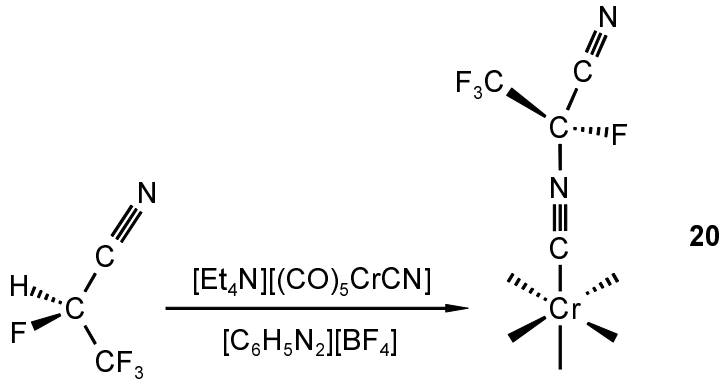


Abbildung 14: Ergebnisse einer ab initio Rechnung mit HF 3-21G für Difluoracetonitril

Nachdem zwei Nitrile, 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril und Difluoracetonitril, zur Verfügung standen, sollten diese Nitrile mit $[Et_4N][(CO)_5CrCN]$ und einem Diazoniumsalz zu komplexstabilisierten α-Isocyannitrilen alkyliert werden.

Pentacarbonyl(tetrafluorisocyanpropionitril)chrom (20)

Bei -78 °C wird Pentacarbonylcyanochromat in 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril gelöst und mit Phenyldiazoniumsalz versetzt. Ab -30 °C ist eine leichte Gasentwicklung zu erkennen, die bei -10 °C sehr heftig wird. Nach Beendigung der Reaktion und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit Pentan extrahiert.

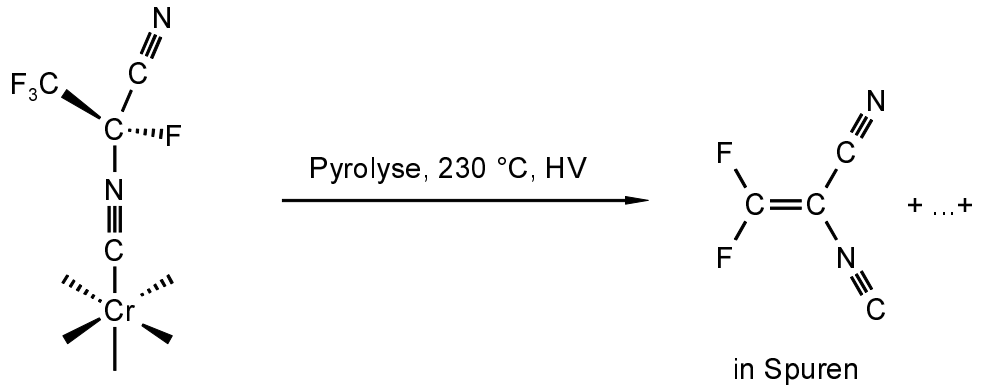


Durch präparative Dünnschichtchromatografie werden drei Fraktionen isoliert. Aus der ersten Fraktion wird komplexstabilisiertes Perfluorisocyanpropionitril mit einer Ausbeute von ca. 10 % erhalten. Die im allgemeinen geringen Ausbeuten dieser Darstellungsmethode spiegeln sich auch bei dieser Synthese wieder. Zur Struktursicherung dienten vor allem NMR-spektroskopische Untersuchungen. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt bei -81.2 ppm ein Dublett mit einer $^3J_{FF}$-Kopplungskonstanten von 10 Hz für die CF_3-Gruppe und bei -117.8 ppm ein Quartett mit $^3J_{FF}$ = 10 Hz für die CF-Gruppierung. Weitere Strukturinformationen können aus dem $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum gewonnen werden. Durch die Kopplung von Kohlenstoff- und Fluoratomen ist die CF-Gruppe als Dublett vom Quartett mit einer $^1J_{CF}$-Kopplungskonstanten von 227 Hz und einer $^2J_{CF}$-Kopplungskonstanten von 42 Hz bei 82.8 ppm im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum zu finden. Die Kohlenstoffatome der Cyano-Gruppe treten, bedingt durch die Kopplung zu dem Fluoratom der CF-Gruppierung, bei 108.2 ppm als Dublett mit $^2J_{CF}$ = 41 Hz in Resonanz. Die $^3J_{CF}$-Kopplung zur CF_3-Gruppe konnte nicht aufgelöst werden. Die CF_3-Gruppe ist wiederum als Dublett vom Quartett bei 117.5 ppm ($^1J_{CF}$ = 289 Hz, $^2J_{CF}$ = 33 Hz) zu finden. Die interessanten Informationen bezüglich des σ-Donor/π-Akzeptor-Vermögens des Isocyanidliganden, die

aus der Lage der cis- und transständigen Carbonylligandenatome abgeschätzt werden kann, ist hier nicht durchführbar, weil eine eindeutige Differenzierung zwischen Isocyanidkohlenstoffatom und trans Carbonylkohlenstoffatom nicht möglich ist (210.5, 217.8 ppm). Eindeutig zuzuordnen sind nur die CO_{cis}-Kohlenstoffatome; sie treten bei 211.1 ppm in Resonanz. Die spektroskopischen Daten wurden durch IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie vervollständigt. Die zweite Fraktion wurde nicht näher charakterisiert, da sie in ^{19}F-NMR-Spektrum kein Signal zeigte und somit nicht interessant für weitere Untersuchungen zu sein schien. Fertigt man von der letzten Fraktion der präparativen Dünnschichtchromatografie ein ^{19}F-NMR an, so erhält man ein Spektrum, das mit dem des Edukts durchaus vergleichbar ist. Bei -73.0 ppm treten die Fluoratome der CF_3-Gruppe als Doppeldublett mit Kopplungskonstanten $^3J_{FF}$ = 19 Hz und $^3J_{HF}$ = 6 Hz, und bei -199.3 ppm die der CHF-Gruppe als Doppelquartett mit Kopplungskonstanten von $^3J_{FF}$ = 13 Hz und $^2J_{HF}$ = 46 Hz in Resonanz. Betrachtet man das Protonenspektrum dieser Fraktion, so beobachtet man das Dublett vom Quartett der CHF-Gruppierung bei 5.70 ppm. Zwischen 7.05 und 7.99 ppm ist aber eine große Ansammlung von Signalen zu erkennen, die nicht exakt interpretierbar ist, aber durchaus aromatischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden kann.

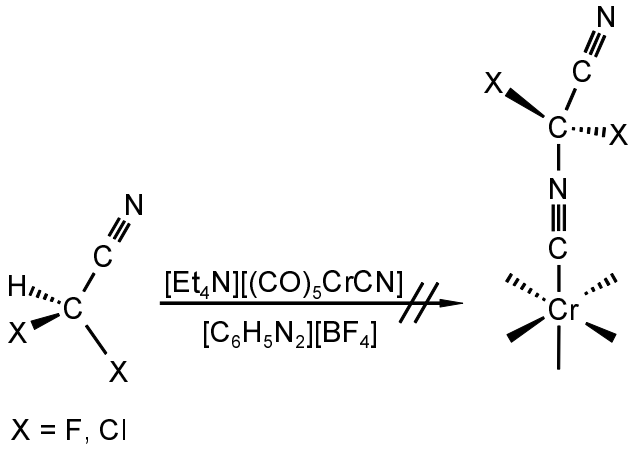
Bei dem Versuch, das Isocyanid in nichtkoordinierter Form zu erhalten, werden nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt. Durch während der Pyrolyse aufgezeichnete Massenspektren konnte der gesuchte Molpeak des Isocyanids nicht gefunden werden. Auch charakteristische Fragmentionen konnten nicht dedektiert werden.

Fertigt man von den in einer Kühlfalle gesammelten Pyrolyseprodukten ein IR-Spektrum an, so findet man bei 2123 cm^{-1} eine scharfe, starke Bande die einer Isocyanid-Valenzschwingung zugeordnet werden kann. Eine weitere starke Bande bei 1727 cm^{-1} deutet auf das Vorhandensein einer vinylischen C=C-Doppelbindung hin. Diese Pyrolyseprodukte werden einer fraktionierten Kondensation (-196 °C/ -110 °C/ 10^{-5} mbar) unterzogen. In der -110 °C Kühlfalle wird eine farblose Substanz isoliert, deren Massenspektrum ein Peak bei m/z = 114 zeigt. Dieser Peak könnte unter Berücksichtigung der schwingungsspektroskopischen Ergebnisse einem Molpeak von 1,1-Difluoro(isocyan)-acrylnitril zugeordnet werden.



Tieftemperatur-^{19}F-NMR Untersuchungen zeigen ein Dublett bei -72.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von 5 Hz. Dieses Signal kann keiner Verbindung zugeordnet werden. Weiterhin findet man zwei Dubletts mit der Intensität 1:1 bei -68.0 ppm und -54.9 ppm. Beide besitzen eine Kopplungskonstante von 46 Hz. Diese Signale können den beiden nichtäquivalenten, geminalen Fluoratomen des postulierten Vinylisocyanids zugeordnet werden und untermauern somit die aus IR- und Massenspektren geschlossenen Ergebnisse. ^{13}C-NMR spektroskopische Untersuchungen konnten aufgrund der geringen Substanzmengen nicht angefertigt werden.

Gänzlich anders gestaltet sich die Situation, wird Difluoracetonitril als Reaktionspartner eingesetzt. Wird der braunschwarze Reaktionsrückstand mit Pentan extrahiert, so findet man im ^{19}F-NMR-Spektrum nur Signale, die dem Edukt Difluoracetonitril entsprechen.

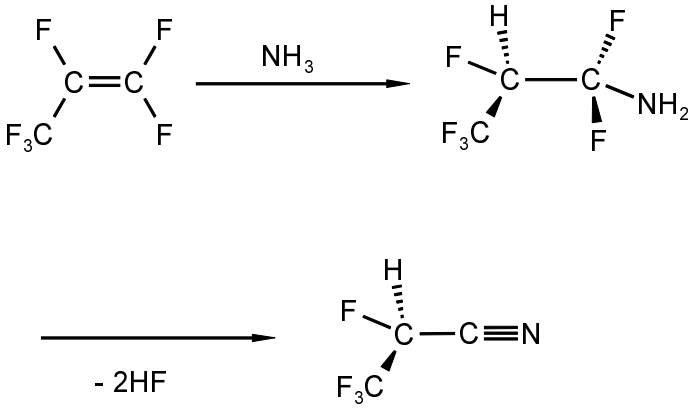


Mittels analytischer Dünnschichtchromatographie werden 3 Fraktionen identifiziert. Von den isolierten Fraktionen zeigt lediglich die erste Fraktion ein Signal im ^{19}F-NMR. Es wird ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 50 Hz und einer chemischen Verschiebung von - 113.5 ppm registriert. Dies läßt auf das Vorhandensein einer CHF-

Gruppe schließen, einer Gruppierung die aus dem Edukt Difluoracetonitril bereits bekannt ist. ^{1}H-NMR und schwingungsspektroskopische Untersuchungen ergeben: 1. die Substitution eines Aromaten an Difluoracetonitril und 2. dieses System auch an das Pentacarbonylchromfragment koordiniert ist. Anscheinend erfolgt der radikalische Angriff an der Nitrilgruppe von Difluoracetonitril und nicht an der CHF-Gruppe. Wird Dichloracetonitril als Nitril eingesetzt, so kann ebenfalls kein halogeniertes α-Isocyannitril isoliert werden

Es konnte somit gezeigt werden, daß 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril zu einem komplexstabilisierten Isocyannitril umgesetzt werden kann, obwohl man aufgrund der Funktionalität der Nitrileinheit auf eine Vielzahl von möglichen Reaktionzentren für eine radikalische Substitution schließen könnte. Difluor- und Dichloracetonitril hingegen liefern nur Reaktionsprodukte die nicht den erwarteten α-Isocyannitrilen entsprechen und nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Es könnte sich hierbei um die von F. Degel [71] beschriebenen Folgeprodukte einer radikalischen Kettenreaktion handeln. Hypothetisch kann angenommen werden, daß das Phenylradikal an der Nitril angreift und dieses Radikal Pentacarbonylcyanochromat alkyliert.

Können komplexstabilisierte α-Isocyannitrile auch auf anderen Synthesewegen dargestellt werden? Um diese Frage zu beantworten, wollen wir uns an die Synthese von 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril erinnern. Durch nukleophile Addition von NH_3 an Hexafluorpropen und zweimalige Eliminierung von HF wurde 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril erhalten. [54]

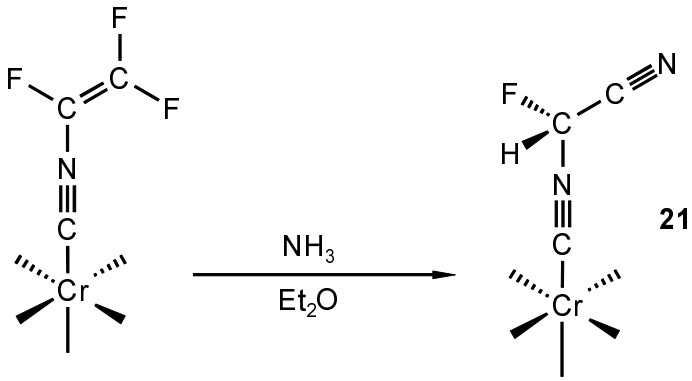


Dieses Synthesepotential kann zur Darstellung von Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom unter Verwendung von Pentacarbonyl(trifluorvinylisocyanid)chrom genutzt werden. Diese komplexstabilisierte Vinylisocyanid konnte schon mehrfach als wertvoller

Synthesebaustein eingesetzt werden [75] und eignet sich, bedingt durch seine vinylische CF_2-Terninalen, zum Aufbau komplexstabilisierter α-Isocyannitrile.

Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom (21)

Wird dieser Isocyanidkomplex in analoger Reaktionsführung zur Darstellung von 1,1,1,2-Tetrafluorpropionitril mit 3 äquivalenten Ammoniak umgesetzt, so kann man das erste fluorierte Derivat von Isocyanacetonitril, in komplexstabilisierter Form isolieren.



Struktursichernd sind hier abermals vor allem die NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Im ^{19}F-MNR-Spektrum wird das Fluoratom der CHF-Gruppe als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^2J_{HF}$ = 48 Hz bei -137.2 ppm gefunden. Das Dublett der gleichen Gruppierung im Protonenspektrum wird bei 6.19 ppm registriert. Die Signallage und die Kopplungskonstante für geminale HF-Kopplungen zeigen die für diese Verbindungen charakteristischen Werte. Eine HF-Kopplungskonstante gleicher Größenordnung ($^2J_{HF}$ = 50 Hz) wurde auch für Difluoracetonitril **19** gefunden. Bedingt durch die Kopplung der ^{13}C- und ^{19}F-Atome wird das Signal für die CHF-Gruppierung im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum als Dublett bei 75.2 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J_{CF}$ = 215 Hz gefunden. Auch die Nitrilgruppe ist durch die Kopplung von Fluor- und Kohlenstoffatomen aufgespalten. Das Dublett bei 110.0 ppm mit einer $^2J_{CF}$-Kopplung = 38 Hz wird demnach der Nitrilgruppe zugeordnet. Die $^2J_{CF}$-Kopplungskonstante des Fluoratoms zum Nitril-Kohlenstoffatoms in Difluoracetonitril **19** betrug vergleichsweise 39 Hz. Wechselt man den zu entkoppelnden Kern von ^{1}H- auf den ^{19}F-Kern, so findet man für das Signal der CHF-Gruppe eine $^1J_{CH}$-Kopplungskonstante von 189 Hz. Eine Kopplung des Wasserstoffatoms zum Nitril-Kohlenstoffatom kann nicht aufgelöst werden. Die Signale der Carbonyl- und Isocyanid-Kohlenstoffatome zeigen in beiden ^{13}C-NMR-Spektren keine Aufspaltung. Das Singulett der CO_{cis}-Kohlenstoffatome ist bei 212.6 das CO_{trans} bei 213.0 ppm zu finden. Das bei 196.3 ppm zu registrierende Isocyanid-Signal komplettiert das ^{13}C-NMR-Spektrum. Da in

diesem Fall die Lage für das CO_{trans}- und Isocyanid-Signal eindeutig zugeordnet werden kann, kann eine empirische Abschätzung bezüglich des π-Akzeptorvermögens aus dem ^{13}C-NMR-Daten erfolgen. Entscheidend hierfür ist die Lage der beiden Carbonyl-Signale. Im allgemeinen ist das Signal des transständigen Carbonyl-Liganden bezüglich des Signals der CO_{cis}-Kohlenstoffatome für Isocyanidkomplexe tieffeldverschoben. Diese Verschiebung kann für schlechte π-Akzeptorliganden wie Vinylisocyanid bis zu 2 ppm betragen. [76] Einziges Beispiel für eine Hochfeldverschiebung bei Isocyaniden (0.2 ppm) ist Trifluormethylisocyanid. [77] Für die übrigen Isocyanidkomplexe werden Signallagen gefunden, die im allgemeinen zwischen diesen Werten liegen. Mit nur einer geringen Tieffeldverschiebung von 0.4 ppm scheint es sich bei Fluorisocyanacetonitril um einen respektablen π-Akzeptorliganden zu handeln. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen im IR eine Bande bei 2140 cm^{-1}, die sowohl der Isocyanid- als auch der Cyanid-Valenzschwingung zugeordnet werden kann; für die CO-Valenzschwingung wird nur eine sehr breite Bande bei 1936 cm^{-1} gefunden. Das Massenspektrum hat mit m/z = 276 den berechneten Molpeak. Mit m/z = 136 liegt ein Basispeak vor, der einem Fragmention der Zusammensetzung Cr-CN-CHF-CN entspricht.

Aus einer Dichlormethan/Pentan-Lösung von **21** wurden geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten, die die Ermittlung der geometrischen Parameter von Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom erlaubte.

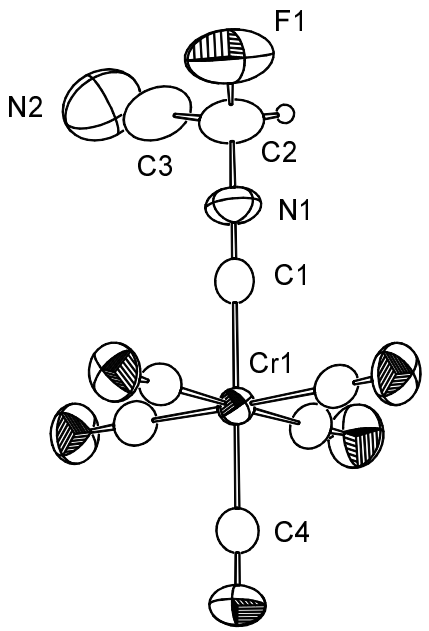


Abbildung 15: Struktur von Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom **21** im Kristall [27]; ausgewählte Bindungslängen in [pm] und Bindungswinkel in [°] : Cr-CO_{cis} 188.7(5) - 191.0(4), Cr-CO_{trans} 190.1(5), Cr-C1 192.7(4), C1-N1 115.7(5), N1-C2 139.3(6), C2-F1 136.0(6), C2-C3 140.4(9), C3-N2 110.0(8), N1-C2-C3 110.1(5), N2-C3-C2 176.3(8), C1-N1-C2 168.0(5), Cr1-C1-N1 179.5(4).

Um die Bindungslängen und -winkel der Isocyanidkomplexe Pentacarbonyl(diisocyanmethan)chrom [25], Pentacarbonyl(isocyanacetonitril) [12] und Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom **21** mit Pentacarbonylchrom-Komplexen $(CO)_5$CrCN-R funktionalisierter Isocyanidkomplexe vergleichen zu können, sind einige dieser Komplexe in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 : Pentacarbonylchrom-Isocyanid Komplexe. Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel in [°]

R	Cr-CN	Cr-CO_{trans}	Cr-CO_{cis}	C-N-C
-CN [78]	188.3(3)	191.3(4)	190.3 ∅	168.5(4)
-C≡C-C_6H_5 [79]	192.6(4)	189.6(4)	189.1 ∅	175.1(4)
-CHF-CN **21**	192.7(4)	190.1(5)	188.7(5) - 191.0(4)	168.0(5)
-CO-C_6H_5 [80]	192.8(3)	189.9(3)	189.0(4) - 190.8(4)	173.9(3)
-CF=CF_2 [81]	194.2(2)	190.9(2)	190.2(2) - 191.4(2)	173.6(2)

R	Cr-CN	Cr-CO_{trans}	Cr-CO_{cis}	C-N-C
$-CHF_2$ [82]	195.6(2)	190.0(2)	190.9(2) - 191.5(2)	169.7(2)
$-CH_2$-NC [27]	197.4(4)	188.6(4)	188.7(4) - 190.9(4)	166.8(4)
$-CH_2$-CN [12]	198.2(2)	187.6(2)	189.9(2) - 191.1(2)	168.9(2)
$-CH_2$-C(CH_3)-($CH_2NC)_2$ [40]	198.8(2)	188.2(2)	190.1(2) - 190.9(2)	178.2(2)
$-NH_2$ [83]	200.0(3)	186.1(3)	187.9(3) - 189.8(4)	170.3(3)

Auffällig ist hierbei besonders, daß je geringer die Cr-CN Bindungsabstände sind, desto länger sind die Cr-CO_{trans}-Bindungsabstände und umgekehrt. Kurze Metall-Kohlenstoff-Bindungsabstände deuten auf ein starken π-Akzeptorliganden hin. Mit 192.7(4) pm ist der Chromatom-Isocyanidkohlenstoffatom Bindungsabstand in **21**, im Vergleich zu den anderen Isocyanidkomplexen, als kurz zu bezeichnen. Diese Befunde verstärken die aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen getroffene Annahme, daß Fluorisocyanacetonitril ein guter π-Akzeptorligand ist.

Im Vergleich mit den analogen Diisocyanmethan- und Isocyanacetonitril-Komplexen und ist der Metall-Isocyanidkohlenstoff-Abstand mit 192.7 (4) pm um rund 5 pm kürzer als in den nichtfluorierten Komplexen. Das Phänomen der Abwinkelung der koordinierten Isocyanidfunktion [C1-N1-C2] wird auch bei Pentacarbonyl(fluorisocyanacetonitril)chrom **21** mit 168.0(5) ° wiedergefunden und liegt in der gleichen Größenordnung wie die der analogen Diisocyanmethan- [166.8(4)] und Isocyanacetonitril-Komplexe [168.9(2)]. Die Nitril-Terminale ist mit 176.3(8) erwartungsgemäß nahezu linear.

Versuche, das koordinierte Isocyanid durch Vakuumpyrolyse in nichtkoordinierter Form zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Aus Massenspektren, die während der Pyrolyse aufgenommen wurden ist ersichtlich, daß neben großen Mengen HCN und kleineren Mengen FCN weder der Molpeak von Fluorisocyanacetonitril noch erwartete Fragmentionen, des freien Isocyanids dedektiert werden. Sammelt man die Pyrolyseprodukte in einem auf -197 °C gekühltes U-Rohr und nimmt hiervon ein IR-Spektrum in der Gasphase auf, so findet man neben einer Bande bei 2000 cm^{-1}, die durch Hexacarbonylchrom

hervorgerufen wird, eine weitere starke Bande bei 712 cm^{-1}, die der Deformationsschwingung von HCN zugeordnet werden kann.

Zur Synthese unkoordinierter Isocyanide steht eine Synthesestrategie zur Verfügung , die in der α-Dehalogenierung von Dihalogenmethaniminen besteht. [84] Diese wurde von D. Lentz [85] zur Darstellung der Stammverbindung α-perfluorierter Isocyanide Trifluormethylisocyanid genutzt.

$$CF_3\text{-}N{=}CBr_2 \xrightarrow{Mg/THF} CF_3\text{-}NC$$

Auf dem Wege zu Difluordiisocyanmethan, $CF_2(NC)_2$, schien Difluordiisocyanatomethan, $CF_2(NCO)_2$, ein geeignetes Vorläuferprodukt zu sein. In diesem Molekül sind alle benötigten Atome und geometrischen Anordnungen bereits vorhanden. Einzig eine formale Reduktion des Isocyanats zum Isocyanid, bzw. Halogenierung zu Dihalogenmethaniminen müßte noch erfolgen.

Difluor(diisocyanato)methan (23)

Bei Difluor(diisocyanato)methan) handelt sich um eine literaturbekannte Verbindung, die erstmals von Middleton durch eine Variante des Lossen-Abbaus synthetisiert wurde (Schema 3). [86]

$$CF_2(CO_2CH_3)_2 \xrightarrow{NH_2OH} CF_2(CONHOH)_2 \xrightarrow{HMDS}$$

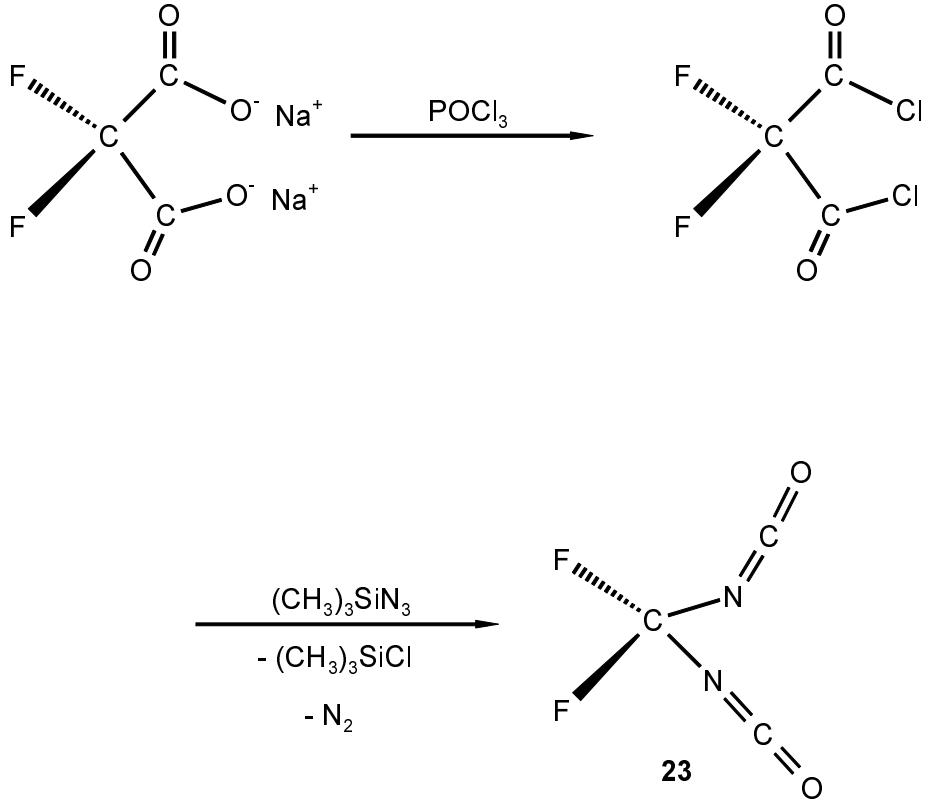
$$[(CH_3)_3SiON{=}C(OSi(CH_3)_3)]_2CF_2 \xrightarrow{375\ °C} CF_2(NCO)_2$$

Schema 3: Difluordiisocyanatomethansynthese nach Middleton

Die Reproduktion der verschiedenen Syntheseschritte erwies sich jedoch als schwierig. Schon das von Middelton verwendete Edukt Difluormalonsäuredimethylester konnte nur durch erheblichen präparativen Aufwand synthetisiert werden. Obgleich literaturbekannt [87], konnte der Methylester nur mit einer Vielzahl an Nebenprodukten erhalten werden, deren Abtrennung nicht gelang. Die Dehydratisierung mittels DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) in Methanol erwies sich schließlich als die beste Methode, um aus Difluormalon-

säure den Dimethylester darzustellen. Die Einheitlichkeit des Produkts konnte über GC/MS-Untersuchungen nachgewiesen werden. Das GC-Spektrum zeigt drei Peaks, deren Integration einen Reinheitsgrad von 99 % der Hauptfraktion nachweisen konnte. Im Massenspektrum der Hauptfraktion werden Fragmentionen dedektiert, die eindeutig einem Fragmentierungsmuster des gesuchten Produkts zugeordnet werden können. Die Massenspektren der beiden Verunreinigungen konnten keinen vernünftigen Nebenprodukten zugeordnet werden. Die Struktursicherung erfolgte über NMR-spektroskopische Untersuchungen. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -112.2 ppm für die CF_2-Gruppe; das ^{1}H-NMR-Spektrum ein Singulett bei 4.09 ppm für die Methylprotonen. Aufschlußreicher war hier abermals das $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum. Das Singulett bei 54.6 ppm kann den Methyl-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, das Triplett bei 107.1 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 260 Hz, die typisch für geminale CF-Kopplungen ist, ist der CF_2-Gruppe zuzuschreiben. Bedingt durch eine $^{2}J_{CF}$-Kopplung ist das Carboxylgruppen-Kohlenstoffatom als Triplett bei 161.9 ppm mit $^{2}J_{CF}$ = 30.5 Hz zu finden. Das nächste Zwischenprodukt konnte durch Umsetzten mit Hydroxylaminhydrochlorid ohne größere Anzahl von Nebenprodukten dargestellt werden, die nachfolgende Silylierung durch Hexamethyldisilazan konnte jedoch nicht reproduziert werden. Neben den in der Literatur beschriebenen Singulett für die CF_2-Gruppe bei -109.3 ppm wurden eine Vielzahl weiterer Signale im ^{19}F-NMR Spektrum identifiziert, deren genauere Zuordnung nicht erfolgte. Da Difluordiisocyanatomethan auf diesem Reaktionsweg nicht erhalten werden konnte, wurde das Augenmerk auf alternative Darstellungsmethoden für Isocyanate gelenkt. [88] Eine Synthese über die entsprechenden Amine mit Phosgen kann nicht erfolgen, da die benötigten Amine nicht verfügbar sind. Eine vielversprechende Alternative schien abermals eine Umlagerungsreaktion zu sein. Es handelt sich hierbei um den Curtius-Abbau, bei dem Säurechloride in situ zu den entsprechenden Säureaziden umgesetzt werden. Thermisch werden diese dann zu Isocyanaten umgelagert. Ein Nachteil dieser Darstellungsmethode liegt zweifelsohne in der heftigen Reaktion der Säureazide. Man bedenke, daß pro Mol synthetisierter Isocyanat-Gruppe ein Mol Stickstoff freigesetzt wird. Diese Freisetzung kann besonders bei fluorierten Säureaziden explosionsartig erfolgen. So berichtet Middletton [86] :„However, the acyl azide precursors needed are capriciously explosive, and at least two investigators have been injured while trying to prepare trifluoromethyl isocyanate by this method.“ Es war also Vorsicht geboten. Von den vielen beschriebenen Varianten der Azidkomponente [89] wurde Trimethysilylazid [90] eingesetzt, da bei dieser Reaktion Trimethylchlorsilan entsteht, das als Lösungsmittel fungieren kann, und die

unnötige Zugabe einer dritten Komponente vermieden wird. Difluordiisocyanatomethan sollte über die in Schema 4 gezeigte Synthesestrategie dargestellt werden.



Schema. 4 Synthesestrategie zur Darstellung von Difluordiisocyanatomethan

Difluormalonsäuredichlorid **22** wurde, entgegen der Literaturvorschrift [91], direkt aus Bis-(natrium)difluoromalonat mit $POCl_3$, dargestellt. Die Einheitlichkeit des Produktes wurde über GC/MS-Analytik nachgewiesen. Die Struktursicherung des Säurechlorids **22** wurde über ^{19}F-NMR-Spektroskopie, Singulett bei -102.3, vervollständigt. Der ermittelte Siedepunkt von 66 °C entspricht dem in der Literatur angegebenen. Setzt man das so gewonnene Säurechlorid mit Trimethysilylazid zunächst bei Raumtemperatur um und erwärmt dann gelinde, stellt man fest, daß die Reaktion alles andere als heftig verläuft. Um eine vollständige Umsetzung zu erhalten, muß die Reaktion vielmehr 12 Stunden bei 110 °C gehalten werden. Der Reaktionsverlauf wird über ^{19}F-NMR-Spektroskopie verfolgt. Unterzieht man anschließend den Reaktionsansatz einer Drehbandkolonnendestillation, wird bei 40-42 °C eine Fraktion entnommen, deren ^{19}F-NMR-Spektrum das in der Literatur beschriebene Singulett bei -34 ppm zeigt. Eine starke Bande bei 2950 cm^{-1} im IR(g)-Spektrum und Signale bei ca. 2.9 ppm im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren lassen aber Rückschlüsse auf Verunreinigungen zu. Diese Verunreinigungen konnten als Chlortri-

methylsilan und Fluortrimethylsilan identifiziert werden. Bei genauerer Betrachtung des ^{19}F-NMR-Spektrums ist auch der Signalsatz für Fluortrimethylsilan als Quintett bei -157.9 ppm zu finden. Diese Verunreinigungen können nur über präparative Gaschromatographie vom Produkt abgetrennt werden. Eine analytische Gaschromatographie lieferte den Aufschluß über die Mengenverteilung und das Retensionsverhalten der einzelnen Fraktionen. Es können drei Fraktionen identifiziert werden. Die analytischen Ergebnisse wurden auf eine präparative Säule übertragen, wobei die besten Trennergebnisse bei einer Temperatur von 38 °C erzielt werden konnten. Bei der ersten Fraktion handelt es sich um Fluortrimethylsilan (ca. 5 %), bei der zweiten um das gesuchte Produkt Difluordiisocyanatomethan, bei der dritten Fraktion um Chlortrimethylsilan (ca. 15 %). Mit dem auf diese Weise analysenrein erhaltenen Produkt konnte nun eine aussagekräftige Struktursicherung erfolgen. Das oben beschriebene Singulett der CF_2-Gruppe im ^{19}F-NMR wird bei -34.9 ppm gefunden. Das fluorentkoppelte ^{13}C{^{19}F}-NMR-Spektrum ergibt ein Singulett bei 112.6 ppm für die CF_2-Gruppe und bei 128.6 ppm ein weiteres Singulett für die NCO-Gruppierung. Um die Signale eindeutig zuzuordnen wurde ein NOE-Experiment durchgeführt. Bei 112.6 ppm wird nun ein Triplett mit einer für geminale C-F-Kopplungen typischen Kopplungskonstante von 250 Hz gefunden. Eine C-F-Kopplung zu den Isocyanat-Kohlenstoffatomen konnte nicht aufgelöst werden. Durch ein ^{19}F-^{15}N-Korrelationsexperiment konnte die chemische Verschiebung des NCO-Stickstoffes im ^{15}N-NMR ermittelt werden. Es wird ein Singulett bei -318.0 ppm, gefunden das in Übereinstimmung mit literaturbeschriebenen Verschiebungen liegt. [23] Verringert man die Entkopplungsstärke auf 0.5 μsec, erscheint das Stickstoffsignal, bedingt durch die $^{2}J_{NF}$-Kopplung, mit den Fluoratomen nunmehr als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 6 Hz.

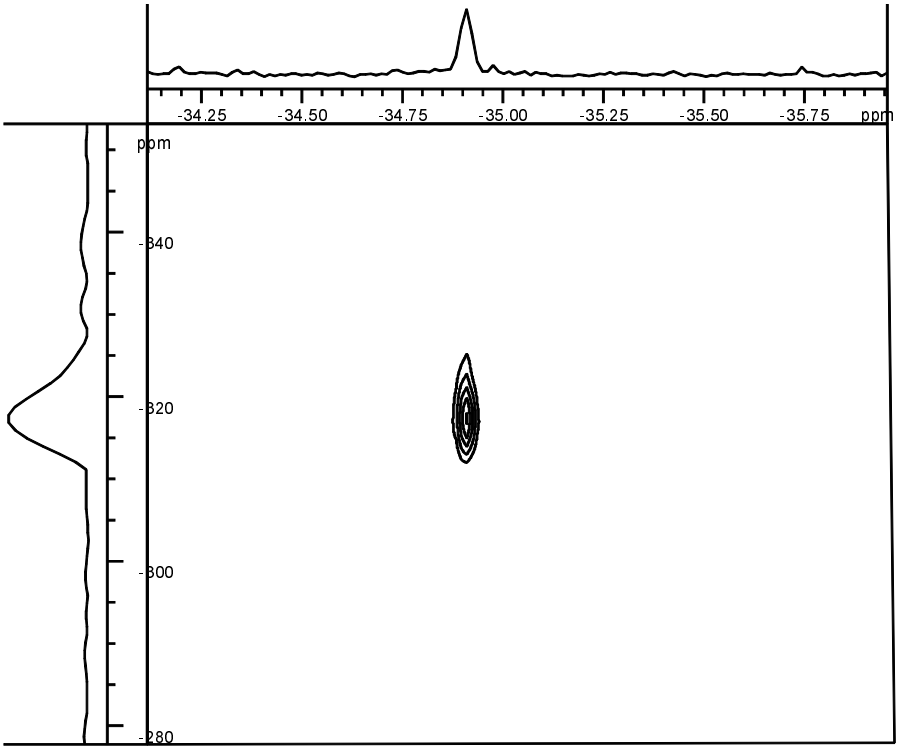


Abbildung 16 : ^{19}F- ^{15}N-Korrelationsspektrum von Difluordiisocyanatomethan **23**

Das Massenspektrum hat mit m/z = 134 den berechneten Molpeak. Der Basispeak mit m/z = 92 kann einem erwarteten Fragmention zugeschrieben werden, das durch Abspaltung eines NCO-Radikals erhalten wird. Erstaunlicher Weise wird auch ein Fragmention (m/z = 115) gefunden, das aus der Abspaltung eines Fluorradikals begründet werden kann. Interessant erscheint dieses Phänomen, da es sich eigentlich bei der C-F-Bindung um die thermodynamisch stabilste handeln sollte.

Experimentell wird im IR-Spektrum nur eine starke sehr breite Bande für die N=C=O-Valenzschwingung gefunden, deren Schwerpunkt bei 2273 cm^{-1} liegt. Angefertigte ab initio Rechnungen ergeben zwei Banden, wobei die Intensitätsunterschiede nur gering sind und die Lagen der Banden nur um gut eine Wellenzahl voneinander abweichen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß experimentell nur eine Bande gefunden wird.

Aufgrund des hohen Reinheitsgrades wurde eine Charakterisierung von Difluordiisocyanatomethan, mittels röntgenographischer Untersuchungen vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde eine Probe der Substanz in eine Röntgenkapillare einkondensiert und abgeschmolzen. Difluordiisocyanatomethan kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$

mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Abbildung 17 zeigt das Ergebnis der Strukturverfeinerung.

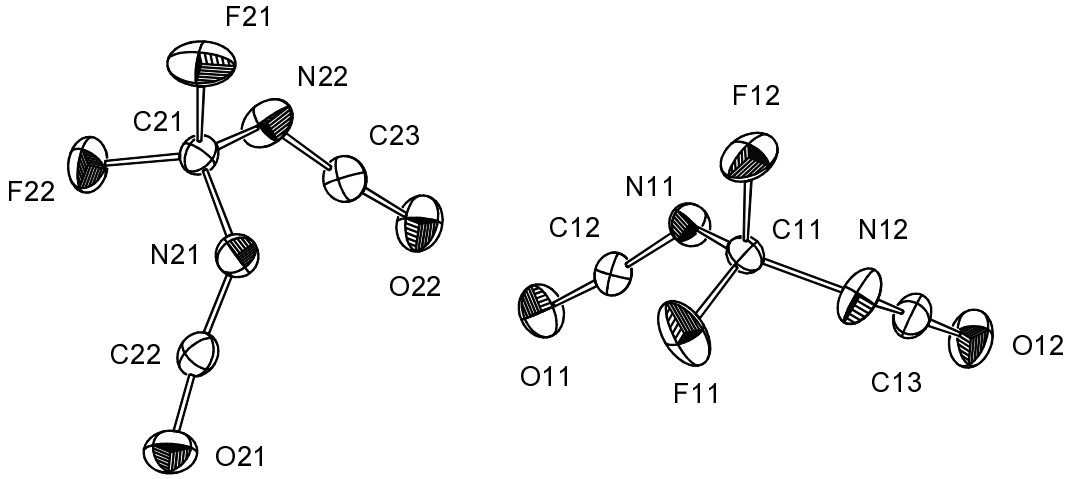


Abbildung 17: Struktur von Difluordiisocyanatomethan **23** im Kristall [27]. Bindungslängen in [pm], Bindungswinkel [°] : C-F 134.1(1) - 134.6(1), C-N 140.8(2) - 141.2(1), N=C 120.8(2) - 121.2(2), C=O 115.3(2) - 115.7(2), F-C-F 105.8(1), N-C-N 114.9(1), C=N-C 127.8(1) - 129.4(1), N=C=O 172.0(1) - 173.5(1).

Alle äquivalenten Bindungslängen sind innerhalb von 2σ gleich. Abweichungen von bis zu 1.5 ° treten bei den Bindungswinkeln der Isocyanatgruppe auf. Zwar zeigen die Winkel mit Werten von N=C=O 172.0(1) - 173.5(1) die zu erwartende Tendenz zur Linearität, aber die unterschiedlichen Bindungswinkel bleiben unerklärlich. Erstaunlicherweise wird dieses Phänomen auch innerhalb der beiden Isocyanat-Gruppen eines Moleküls beobachtet. Von den wenigen bisher publizierten Kristallstrukturen unkoordinierter Isocyanate beschreiben Timberlake et al. [92] die Struktur von N,N`-Bis(2-Isocyanato-2-propyl)diazen. Sie stellen fest, daß entgegen ihren Erwartungen die N=C=O-Bindung nicht linear ist, sondern mit 169.6 ° eine deutliche Abwinkelung erfährt. Diese Beobachtung stimmt mit den Beobachtungen für Difluordiisocyanatomethan überein, die mit 172.0(1) - 173.5(1) ebenfalls noch deutlich abgewinkelt sind. Die C-F-Bindungslängen erscheinen mit C-F 134.1(1) - 134.6(2) pm leicht verkürzt. Die C-N-Bindungen liegen mit 140.8(2) - 141.2(1) pm in dem Bereich, der auch für die Bindungslänge von Diisocyanmethan und den entsprechenden Isocyanidkomplexen gefunden wird. Ein starker Einfluß der Fluorsubstituenten auf die C-N-Bindungslänge kann somit ausgeschlossen werden. Mit im Durchschnitt 120.0 pm wird für die N=C-Bindung eine Länge ermittelt die im Bereich einer klassischen Imino-Gruppierung liegt (vergl. auch Verbindung **15**). Ein Vergleich der N=C- und C=O-Bindungslängen mit den von Timberlake et al.

beschriebenen Struktur zeigt ähnliche Bindungslängen. Die N=C-Bindungslänge ist mit 119.1 pm nur unwesentlich verkürzt, die C=O-Bindungslänge liegt in Difluordiisocyanatomethan zwischen 115.3(2) - 115.7(2) pm und ist damit um 1.5 pm kürzer als die von Timberlake et al. bestimmten Bindungslängen für C=O.

Bei der Raumgruppe $P2_1$ handelt es sich um eine enantiomorphe Raumgruppe. Um zu zeigen, daß es sich bei den beiden Molekülen in der asymmetrischen Einheit um Enantiomere handelt, wurden beide Moleküle in Abbildung 18 so gedreht, daß die beiden Stereoisomere zu erkennen sind.

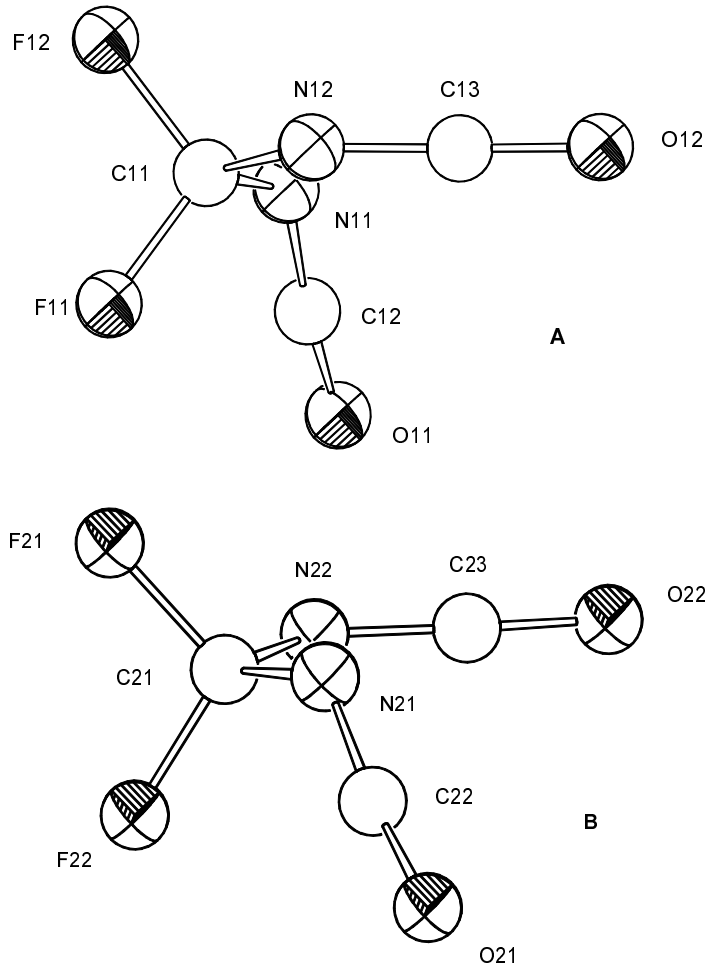


Abbildung 18: Enantiomere von Difluordiisocyanatomethan **23**. Darstellung der Atome als isotrope Kugeln. Diederwinkel in [°]: N11-C11-N12-C13 -4.8(2), N12-C11-N11-C12 107.3(2), C11-N11-C12-O11 -177.6(1), C11-N12-C13-O12 -176.6(1), N21-C21-N22-C23 9.1(2), N22-C21-N21-C22 -104.0(2), C21-N21-C22-O21 176.0(1), C21-N22-C23-O22 177.9(1).

Aus der Abbildung ist deutlich ersichtlich, daß es sich bei den beiden Molekülen um Enantiomere handelt. Sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander. Am deutlichsten wird dieser Unterschied in den Isocyanatgruppen erkennbar. Betrachtet man die Diederwinkel N-C-N-C, so findet man in beiden Molekülen zwei unterschiedliche geometrische Anordnungen für die chemisch äquivalenten Isocyanatgruppen. Die Atome N11-C11-N12-C13 bzw. N21-C21-N22-C23 liegen mit Torsionswinkeln von -4.8(2) ° und 9.1(2) ° in einer Ebene, die Atome N12-C11-N11-C12 und N22-C21-N21-C22 mit Winkeln von 107.3(2) ° und -104.0(2) ° hingegen nicht. Erwartungsgemäß liegen die Atome C-N=C=O mit Torsionswinkeln von 176.0(1) - 177.9(1) ° wieder in einer Ebene. Die beiden Enantiomere unterscheiden sich dadurch, daß die abgewinkelte Isocyanatgruppe des Moleküls **A** in der Abbildung die hintere ist, die des Moleküls **B** jedoch die vordere. Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung einer ab initio Rechnung mit HF 6-311G sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

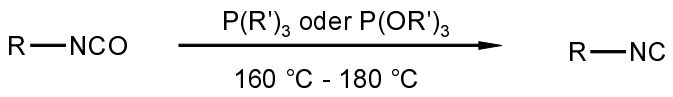
Tabelle 4: Ergebnisse einer ab initio Rechnung; Geometrieoptimierung mit HF 6-311, Bindunglängen in [pm], Bindungswinkel in [°]

Strukturelement	HF 6-311G
C-F	138.6
C-N	138.2, 136.1
N=C	118.7, 116.8
C=O	116.9, 116.2
F-C-F	104.3
C-N=C	147.7
N-C-N	113.6
N=C=O	179.9, 174.8
C-N=C=O	177.7, 181.8
N-C-N=C	180.3, -20.4

Auch in die ab initio Rechnung ergibt ein Unterschied der geometrischen Parameter der Isocyanatgruppen. Der Torsionswinkel N-C-N=C einer Isocyanatgruppe ergebt mit 180.3 ° eine ebene Anordnung. Die Abwinkelung der zweiten Ebene fällt aber mit -20.4 ° deutlich kleiner aus, als die in der in der Kristallstruktur.

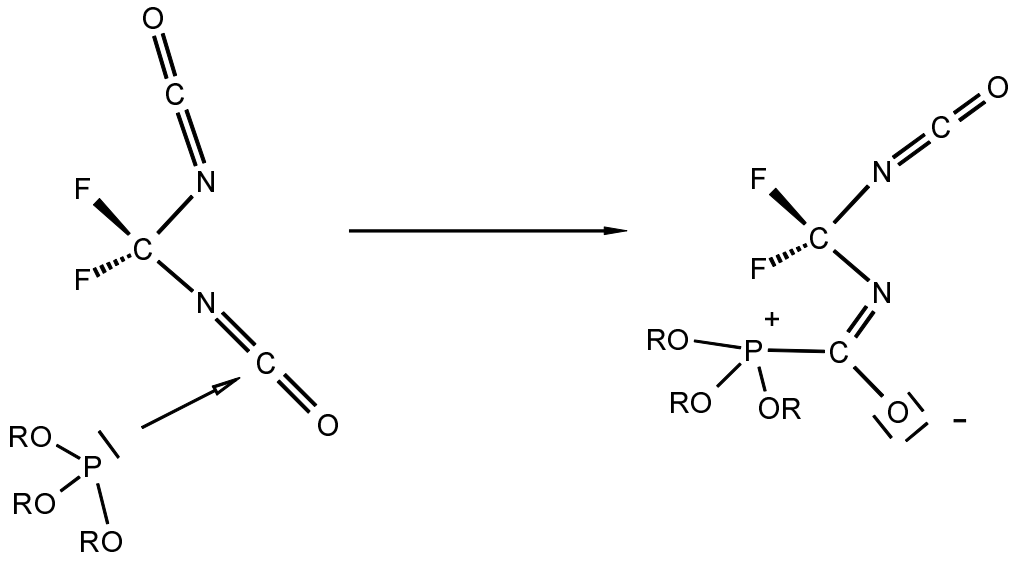
Synthesestrategien zur Darstellung von Difluordiisocyanmethan

Schon im 19. Jahrhundert berichtete Hofmann, daß Isocyanide durch Erhitzen von Isocyanaten mit Trialkylphosphanen erhalten werden können. [93]



Schema 5: Isocyanid-Synthese nach Hofmann bzw. Mukaiyama

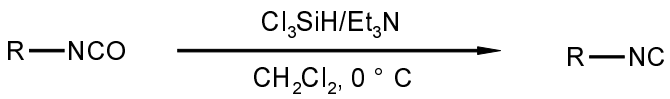
Ähnlich drastische Reaktionsbedingungen benötigt die von Mukaiyma et al. [94] aufgezeigte Synthesemethode. Hier werden Isocyanate mit Phosphorigsäure(trialkylester) bei 160 - 200 °C zu Isocyaniden umgesetzt. Allerdings beziehen sich beide Darstellungsmethoden und auch alle weiteren literaturbeschriebenen Synthesemethoden stets auf nichtfluorierte Isocyanate. Wendet man diese Reaktionsbedingungen auf Difluordiisocyantomethan an, so beobachtet man mit Triphenylphosphan auch bei hohen Temperaturen keine Reaktion. Eine Reduktion nach Hofmann erfolgt demnach nicht. Bei einer Reaktionsführung nach Mukaiyma et al. reagieren die Reaktionspartner bereits bei Raumtemperatur. Als Alkylester wurden $P(OC_2H_5)_3$ und $P(OC_6H_5)_3$ eingesetzt, die beide das gleiche Reaktionsverhalten zeigen. Eine Reduktion zum Isocyanid wird jedoch nicht gefunden. Von der Reaktionslösung wurde ein ^{19}F-NMR-Spektrum aufgenommen, das neben vielen kleineren Signalen, ein deutlich tieffeldverschobenes Dublett aufweist. Für dieses Dublett wird eine Kopplungskonstante von 900 Hz ermittelt, die einer P-F-Kopplung zugeordnet werden kann. Ein Dublett mit gleicher Kopplungskonstante wird auch im ^{31}P-NMR-Spektrum gefunden. Wie lassen sich diese spektroskopischen Befunde erklären? Zur Veranschaulichung soll Schema 6 dienen.



Schema 6: Umsetzung von Difluordiisocyantomethan **23** mit Phosphorigsäure(trialkylester)

Wie aus dem Schema ersichtlich, sind die geometrischen Voraussetzungen zur Bildung eines 5-gliedrigen Übergangszustands (F-C-N=C-P) gegeben, die die Schaffung einer Verbindung mit P-F-Bindung erklären würde.

Am Anfang der `80er Jahre unseres Jahrhunderts berichteten Baldwin et al. [95] über einen Zugangsweg zu Isocyaniden aus den korrespondierenden Isocyanaten, bei der hohe Temperaturen vermieden werden können.

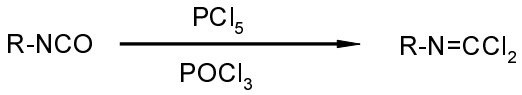


Schema 5: Synthese nach Baldwin et al.

Hier wird bei 0 ° C das Isocyanat mit Triethylamin und Trichlorsilan zum Isocyanid reduziert. Setzt man Difluordiisocyanatomethan unter diesen Reaktionsbedingungen um, so ist keine Reaktion zu beobachten. Das ^{19}F-NMR-Spektrum zeigt weiterhin das Singulett des Edukts bei -34 ppm.

Da direkte Reduktionen des Isocyanats zum Isocyanid nicht zum Erfolg führten, wurde versucht, andere geeignete Vorläuferprodukte für Difluordiisocyanmethan gegebenenfalls aus **23** zu synthetisieren. Am erfolgversprechensten erschien hier die Synthese der Dihalogenmethanimine zu sein, die über anschließende Enthalogenierung in Isocyanide überführt werden können.

Wie können solche Dihalogenmethanimine synthetisiert werden? Kühle et al. berichten über verschiedene Möglichkeiten, zu diesen Isocyanid-Derivaten zu gelangen. [96] So konnten sie zeigen, daß Dichlormethanimine aus Isocyanaten mit PCl_{55}in $POCl_3$ in befriedigenden bis guten Ausbeuten erhalten werden können.



Wendet man diese Synthesebedingungen auf Difluordiisocyanatomethan an, so findet man im ^{19}F-NMR-Spektrum durchaus Signale, die auf eine Produktbildung schließen lassen. Auch eine IR-spektroskopische Untersuchung deutet auf das Vorhandensein einer Iminofunktion hin. Versuche, die einzelnen Produkte zu isolieren und zu identifizieren, scheiterten. Höhere Reaktionstemperaturen von 50-70 °C wirkten sich nachteilig aus. Die Umsetzung bei Raumtemperatur führte zu Reaktionszeiten, die sich auf mehrere Tage beliefen. Mit fortschreitender Reaktionsdauer wurden weitere Nebenprodukte identifiziert. All diese Begleiterscheinungen führten dazu, daß die Synthese des Dihalogenmethanimins nach dieser Synthesemethode verworfen wurde. Versuche Difluordiisocyanatomethan mit anderen Chloriden oder Säurechloriden umzusetzen, wurden unternommen. Hierfür wurden Titantetrachlorid, Aluminiumtrichlorid, Thionylchlorid und Siliciumtetrachlorid herangezogen. Die Beobachtungen und Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

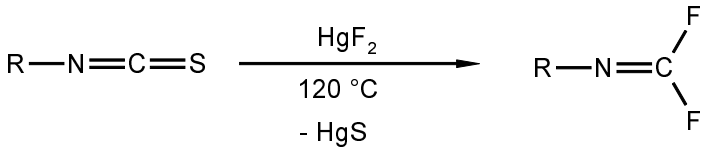
Tabelle 5: Chlorierungsversuche von Difluordiisocyanatomethan

	Chlorierungsmittel	Beobachtung	^{19}F-NMR
I	$TiCl_4$	bei -30 °C heftige Reaktion	kein Signal
II	$AlCl_3$	bei -30 °C heftige Reaktion	kein Signal
III	$SOCl_2$	keine Reaktion	nur Eduktsignal
IV	$SiCl_4$	keine Reaktion	nur Eduktsignal

Während die Reaktionsansätze III und IV auch bei längeren Reaktionszeiten bei Raumtemperatur keine Veränderung im ^{19}F-NMR zeigten, konnte bei I und II eine heftige Reaktion bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. In beiden Fällen bildet sich ein farbloser bis hellgelber Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich, was eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht erlaubte. Das

Fehlen eines Signals im ^{19}F-NMR der Reaktionslösung läßt auf die Bildung eines Koordinationspolymers von Difluordiisocyanatomethan und Titantetrachlorid bzw. Aluminiumtrichlorid schließen. Da mit diesen Verbindungen die Synthese des gesuchten Bis-Dichlormethanimin nicht realisiert werden konnte, wurde dieser Syntheseweg verworfen.

1965 beschrieb W. A. Sheppard [97] eine Synthesemöglichkeit, um aus Isothiocyanaten mit Quecksilberdifluorid zu Difluormethaniminen zu gelangen. Da sich auch, wie Kirchmeier et al. [98] beschrieben, Difluormethanimine mit Triphenylphosphin zu Isocyaniden reduzieren lassen, schien es sich um eine durchaus interessante Synthesemöglichkeit zu handeln.



Bei dieser Synthese wird die große Triebkraft der Bildung von Quecksilbersulfid ausgenutzt. Eine Übertragung dieser Reaktionsbedingungen auf Difluordiisocyanatomethan, bei der Quecksilberoxid entstehen sollte, lieferte keine befriedigenden Ergebnisse. Im ^{19}F-NMR müssen neben einem großem Edukt-Signal mehrere Signale beobachtet werden, die nicht den erwarteten Produktsignalen entsprachen. Eine nähere Charakterisierung konnte wegen der Vielzahl der Signale nicht erfolgen. Somit konnte auch über diese Synthesevariante kein befriedigendes Ergebnis erhalten werden. Wäre die Synthese mit Quecksilberdifluorid gelungen, hätte man Perfluoro(2,4-diaza-1,4-pentadien) CF_2=N-CF_2-N=CF_2 erhalten, eine Verbindung, die bereits literaturbekannt ist. [99] Mitsch und Odgen konnten diese Verbindung durch Photolyse von Tetrafluor-2,3-diaza-1,3-butadien (CF_2=N-N=CF_2) synthetisieren. Die Reproduktion der Darstellung von CF_2=N-N=CF_2 erwies sich aber als undurchführbar. ^{19}F-NMR-Untersuchungen der Fluorierungsprodukte konnten das Produkt nur in Spuren nachweisen. Auch teilfluorierte Zwischenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Die in der Literatur [100] erzielten 13% Ausbeute an CF_2=N-N=CF_2 konnten nicht erhalten werden. Auch IR-Spektren konnten keine Imino-Valenzen zeigen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß sich Tetrafluor-2,3-diaza-1,3-butadien nicht, oder nur in marginalen Spuren gebildet hat.

Difluormalonodinitril (25)

Von den drei nichtfluorierten isomeren Verbindungen Malonodinitril, [101] Isocyanacetonitril [12] und Diisocyanmethan [25] gelang es Kristallstrukturanalysen

durchzuführen. Von den perfluorierten Isomeren dieser Verbindungen ist weiterhin nur Perfluormalonodinitril bekannt. [17] Difluormalonodinitril wurde bisher nur über ^{19}F-NMR Spektroskopie [17] und IR-Spektroskopie [102] charakterisiert. Eine Bestimmung der geometrischen Parameter wurde bisher nicht vorgenommen. Da aber durchaus Interesse an der Struktur und der Elektronendichteverteilung von Difluormalonodinitril bestand, wurde **25** durch Dehydratisierung von Difluormalonsäurediamid **24** mit Phosphorpentaoxid synthetisiert. Die Struktursicherung erfolgte über ^{19}F- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie sowie über ein IR-Spektrum in der Gasphase. Für die CF_2-Gruppe wird im ^{19}F-NMR-Spektrum ein Singulett bei -82.8 ppm gefunden. Ein direkter Vergleich der chemischen Verschiebung mit dem Literaturwert kann nicht erfolgen, da Hynes et al. [17] sich auf CF_3COOH als Referenz beziehen. Das ^{13}C-NMR von Difluormalonodinitril zeigt ein Triplett bei 91.4 ppm ($^1J_{CF}$ = 250 Hz) für die CF_2-Gruppe. Ein weiteres Triplett bei 107.2 ppm ($^2J_{CF}$ = 44 Hz) für die Nitrilgruppe komplettiert das ^{13}C-NMR-Spektrum. Die Bande der CN-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum bei 2259 cm^{-1} lokalisiert. Perettie et al. [102] finden die Bande für die symmetrische C≡N-Valenzschwingung bei 2266 cm^{-1}. Ab initio Rechnungen ergeben, in Einklang mit der C_{2V}-Symmetrie von Difluormalonodinitril, eine Bande für die antisymmetrische Valenzschwingung bei 2303 cm^{-1} und eine für die symmetrische Valenzschwingung auf der niederfrequenten Seite bei 2297 cm^{-1}. Die Intensitätsverhältnisse werden mit 1:2 berechnet. Experimentell wird die antisymmetrische Valenzschwingung als Schulter der symmetrischen Valenzschwingung gefunden. Für die antisymmetrische und symmetrische C-F-Valenzschwingung wird nur eine starke, sehr breite Bande bei 1156 cm^{-1} gefunden. Zur Strukturbestimmung wurde **25** in eine Röntgenkapillare einkondensiert. Die abgeschmolzene Kapillare wurde auf einen Goniometerkopf montiert und ein Kristall durch Zonenschmelzen gezüchtet. Die Datensammlung erfolgte bei -123 °C. Abbildung 19 zeigt die geometrischen Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse.

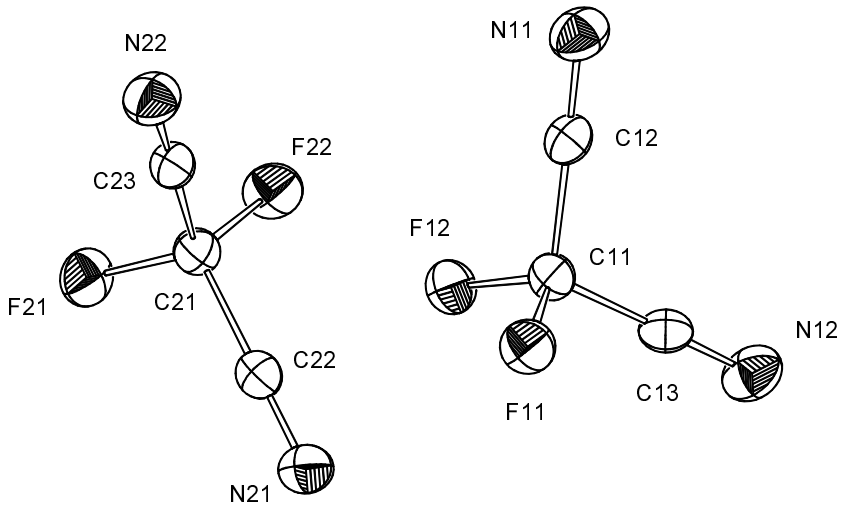


Abbildung 19: Struktur von Difluormalonodinitril **25** im Kristall [27]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]C-F 133.2(1) - 134.1(1), C-C 147.4(1) - 147.9(1), C≡N 113.9(1) - 114.0(1), C-C≡N 179.0(1) - 179.7 (1).

Difluormalonodinitril kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Betrachtung der Parameter ergibt keinerlei unerwartete Ergebnisse. Der Abstand der Kohlenstoffatome erscheint mit im Durchschnitt 147.6 pm nur leicht aufgeweitet. Mit 114.0 pm besitzt die Nitrilfunktion eine Bindungslänge, die im oberen Bereich der für diese Verbindungen typischen Werte liegt. Der Winkel C-C≡N zeigt mit gemittelten 179.3 ° die erwartete Linearität.