

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, I

Die Synthese viergliedriger Metalla-Heterocyclen durch [2 + 2]-Cycloaddition aus (Isonitril)cobalt-Komplexen und Isocyanaten sowie Isothiocyanaten

Helmut Werner*, Bernd Heiser und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 1. Februar 1982

Die Reaktion von $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ ($R = Me, Ph$) mit Isocyanaten $OCNR'$ ($R' = Me, Ph$) führt nahezu quantitativ zu den Metalla-Heterocyclen $C_5H_5(PMe_3)CoC(O)NR'C(NR)$ (1–3). Die analogen Vierring-Verbindungen $C_5H_5(PMe_3)CoC(S)NMeC(NR)$ (4–6) sind ausgehend von $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ ($R = Me, Ph, c-C_6H_{11}$) und $SCNMe$ zugänglich. Bei den Umsetzungen von $C_5H_5(PMe_3)CoCNCtBu$ mit $SCNMe$ und von $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ mit $SCNtBu$ bildet sich ebenfalls der Komplex $C_5H_5(PMe_3)CoC(S)NMeC(NMe)$ (4). Die Röntgenstrukturanalysen von 4 und 5 beweisen das Vorliegen planarer $CoCNC$ -Vierringe mit ebenfalls trigonal-planar koordinierten C-, N- und C-Atomen. Die Protonierungs- und Methylierungsreaktionen der Metalla-Heterocyclen 1–5 ergeben – in den meisten Fällen unter Erhalt der $CoCNC$ -Vierringstruktur – Diaminocarbon-Komplexe. Ihre Struktur wird anhand der IR- und NMR-Daten diskutiert.

Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, I

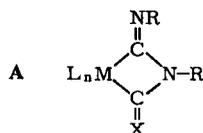
The Synthesis of Four-membered Metalla-Heterocycles by [2 + 2] Cycloaddition of (Isonitrile)cobalt Complexes and Isocyanates or Isothiocyanates

The reaction of $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ ($R = Me, Ph$) with isocyanates $OCNR'$ ($R' = Me, Ph$) leads to the metalla-heterocycles $C_5H_5(PMe_3)CoC(O)NR'C(NR)$ (1–3) in nearly quantitative yields. The analogous four-membered ring compounds $C_5H_5(PMe_3)CoC(S)NMeC(NR)$ (4–6) are obtained from $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ ($R = Me, Ph, c-C_6H_{11}$) and $SCNMe$. In the reactions of $C_5H_5(PMe_3)CoCNCtBu$ with $SCNMe$ and of $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ with $SCNtBu$ the complex $C_5H_5(PMe_3)CoC(S)NMeC(NMe)$ (4) is also formed. The X-ray structure analyses of 4 and 5 show the presence of planar four-membered $CoCNC$ rings together with a trigonal-planar coordination of the corresponding C, N and C ring atoms. The protonation and methylation reactions of the metalla-heterocycles 1–5 yield diaminocarbene complexes, in most cases by preserving the four-membered $CoCNC$ -ring. The structure of these complexes is discussed on the basis of their IR and NMR data.

Die Reaktivität der von uns kürzlich synthetisierten neutralen (Isonitril)cobalt-Komplexe $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ wird erwartungsgemäß durch ihr Lewis-basisches Metallatom bestimmt¹⁾. So führt die Reaktion mit Methyljodid in Pentan zu Salzen der Kationen $[C_5H_5(PMe_3)CoCH_3(CNR)]^+$, in denen eine direkte $Co-CH_3$ -Bindung vorliegt.

Löst man den entsprechenden Methylisonitril-Komplex $[C_5H_5(PMe_3)CoCH_3(CNMe)]I$ in Aceton, so reagiert das Kation mit einem Molekül des Lösungsmittels, und es bildet sich nach Methylgruppenwanderung vom Cobalt zum Kohlenstoff des Isonitrils ein fünfgliedriger Metalla-Heterocyclus^{1,2}, der inzwischen auch durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert worden ist³. Ähnliche heterocyclische Fünfringe entstehen auch bei der Umsetzung der Isonitrilkomplexe $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ mit Methyljodid in Gegenwart von Acetonitril und anderen Nitrilen $R'CN$ ($R' = c-C_3H_5, C_2H_5, C_6H_5, NMe_2$ etc.), wobei hier der Cycloaddition noch eine Tautomerisierung folgt^{2,4}.

Die Bildung viergliedriger Metalla-Heterocyclusen ist in jüngster Zeit sowohl bei der Einwirkung des „supernucleophilen“ Carbonylat-Anions $[C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ auf Carbo-diimide^{5,6} als auch bei der Reaktion primärer Amine mit kationischen Eisen- und Mangan-Komplexen, die *cis*-ständige Isonitrilliganden enthalten^{7,8}, beobachtet worden. Die Gruppe X in der allgemeinen Strukturformel A ist dabei O oder NR'; eine entsprechende Verbindung mit $X = S$ ist unseres Wissens bisher nicht bekannt.

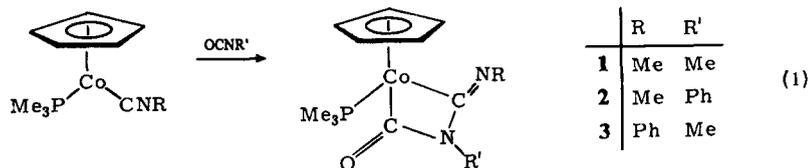


Solche Verbindungen zu charakterisieren war das Ziel der vorliegenden Arbeit. Der Ausgangspunkt für die Untersuchungen bildete die Beobachtung, daß der bei der Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ mit Methylisothiocyanat (im Verhältnis 1 : 1) als Hauptprodukt entstehende Komplex $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ offensichtlich in der Lage ist, mit einem zweiten Molekül $SCNMe$ weiterzureagieren¹. Der Gedanke lag nahe, daß das elektrophile Kohlenstoffatom des Isothiocyanats an dem basischen Metallatom des Isonitrilkomplexes angreift und sich ein entsprechendes Addukt bildet. Es war zu erwarten, daß Isocyanate (aufgrund ihres noch elektrophileren C-Atoms) ebenfalls mit den Verbindungen $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ reagieren; die dabei entstehenden Produkte sollten den von Fehllhammer et al.^{5,6} spektroskopisch charakterisierten Komplexanionen entsprechen.

Nachfolgend berichten wir über das Ergebnis der Untersuchungen zur Reaktivität der (Isonitril)cobalt-Komplexe gegenüber Isocyanaten und Isothiocyanaten, die bestätigen, daß nicht nur die aus $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ und Methyljodid entstehenden Kationen, sondern auch die neutralen Isonitrilkomplexe selbst zu Cycloadditionen befähigt sind.

Synthese viergliedriger Metalla-Heterocyclusen aus $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ und $OCNR'$ sowie $SCNR'$

Bei der Reaktion der Isonitrilkomplexe $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ ($R = Me, Ph$) mit Isocyanaten $OCNR'$ ($R' = Me, Ph$) entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute die Cycloaddukte 1–3. Die Bildungsgeschwindigkeit ist für 2 am größten und nimmt über 1 zu 3 ab. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß zum einen das Metallatom in $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ basischer als in $C_5H_5(PMe_3)CoCNPh$ ist und zum anderen Phenylisocyanat ein elektrophileres Kohlenstoffatom als Methylisocyanat besitzt.



Die viergliedrigen Metalla-Heterocyclen **1–3** sind gelbe luftstabile Feststoffe, die gut in Benzol, Aceton und Methylenchlorid, dagegen nur mäßig in Ethern wie Et₂O oder THF löslich sind. Ihre Zusammensetzung wird durch die Elementaranalysen und Massenspektren gestützt.

Der in Gl. (1) skizzierte Strukturvorschlag gründet sich vor allem auf die IR- und ¹H-NMR-Daten (Tab. 1 und 2). In den ¹H-NMR-Spektren ist charakteristisch, daß die Methylprotonen der NCH₃-Gruppe des Rings (in **1** und **3**) infolge PH-Kopplung zu einem Dublett aufspalten, während die CH₃-Protonen der exocyclischen NCH₃-Gruppe (in **1** und **2**) ein Singulett ergeben.

Tab. 1. IR-Daten der Komplexe **1–6** in KBr (ν in cm⁻¹)

Komplex	1	2	3	4	5	6
$\nu(\text{CN})$	1605	1635	1570	1640	1625	1640, 1610
$\nu(\text{CX})$	1665	1680	1670	1085	1082	1090

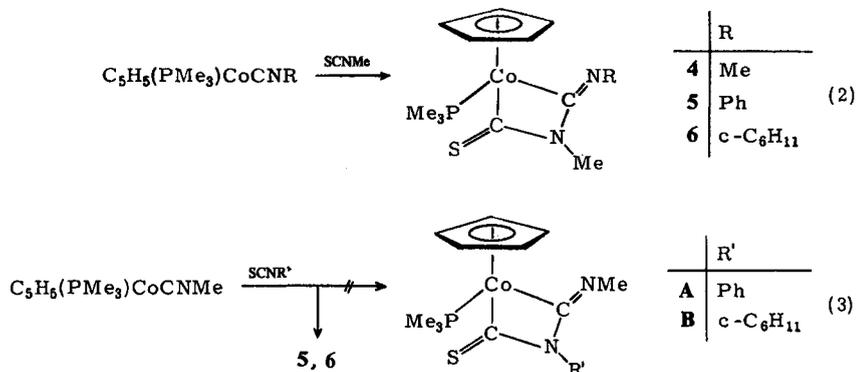
Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Komplexe **1–6** in [D₆]Aceton (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	C ₅ H ₅ δ (d)	J_{PH}	PMe ₃ δ (d)	J_{PH}	>NR' δ	J_{PH}	>C=NR δ
1	4.90	0.4	1.47	9.9	2.64 (d)	1.5	3.27 (s)
2	4.70	0.4	1.07	9.9	7.06 (m) 7.96 (m)		3.70 (s)
3	4.54	0.4	1.10	9.9	3.07 (d)	1.6	7.13 (m)
4	4.90	0.4	1.42	10.5	3.02 (d)	1.9	3.14 (s)
5	4.65	0.5	1.50	10.4	3.13 (d)	1.9	7.15 (m)
6	4.90	0.4	1.47	10.4	3.03 (d)	1.9	a)

a) Signal von dem der PMe₃-Protonen größtenteils verdeckt.

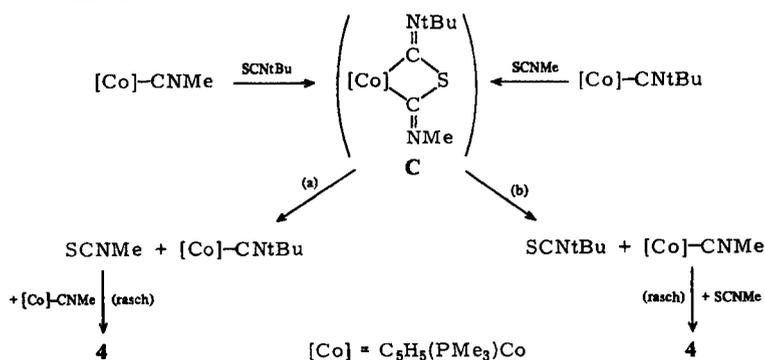
Ausgehend von C₅H₅(PMe₃)CoCNR (R = Me, Ph, C₆H₁₁) und Methylisothiocyanat bilden sich ebenfalls die erwarteten viergliedrigen Metalla-Heterocyclen (Gl. 2). Die Isonitrilkomplexe unterscheiden sich damit von der analogen Carbonylverbindung C₅H₅(PMe₃)Co(CO), die mit SCNMe zu SPMe₃ und C₅H₅Co(CO)CNMe reagiert⁴⁾. Farbe, Luftstabilität und Löslichkeit der Komplexe **4–6** sind denen der Cycloaddukte **1–3** sehr ähnlich. Ihre IR- und ¹H-NMR-Daten sind ebenfalls in Tab. 1 und 2 angegeben.

Die Umsetzungen von C₅H₅(PMe₃)CoCNMe mit Phenyl- und Cyclohexylisothiocyanat SCNR' sollten, einen analogen Reaktionsverlauf zu Gl. (2) vorausgesetzt, zu



den Komplexen **A** bzw. **B** führen. Man erhält jedoch die gleichen Produkte **5** und **6**, wie bei den Reaktionen von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNPh}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNC}_6\text{H}_{11}$ mit SCNMe (siehe Gl. 3). Um dieses unerwartete Resultat zu erklären und damit zugleich Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, setzten wir ebenfalls (im NMR-Rohr) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNtBu}$ mit SCNMe sowie $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$ mit SCNtBu (jeweils im Verhältnis Isonitrilkomplex : $\text{SCNR}' = 1:2$) um. In beiden Fällen bildet sich überraschenderweise der Metalla-Heterocyclus **4**! Bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNtBu}$ mit SCNMe läßt sich NMR-spektroskopisch als zweites Produkt *tert*-Butylisothiocyanat nachweisen; dagegen entsteht aus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$ und SCNtBu neben **4** zu gleichen Anteilen der *tert*-Butylisonitril-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNtBu}$ ¹⁾.

Schema 1



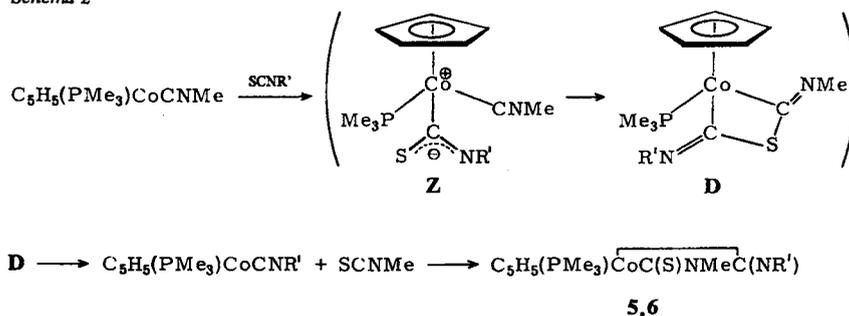
Diese Ergebnisse weisen auf einen Reaktionsverlauf hin, wie er in Schema 1 skizziert ist. Die entscheidende Annahme ist dabei die primäre Bildung des 1-Cobalta-3-thia-cyclobutans **C**, das entweder nach (a) oder nach (b) fragmentiert. Nach (a) bilden sich $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNtBu}$ und Methylisothiocyanat, das offensichtlich mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$ sehr viel rascher als mit $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNtBu}$ unter [2 + 2]-Cycloaddition reagiert. Aus der Tatsache, daß außer **4** kein weiterer Metalla-Heterocyclus erhalten wird, ist außerdem zu schließen, daß unter den angewendeten Bedingungen keine

(nachweisbare) Reaktion zwischen $C_5H_5(PMe_3)CoCNtBu$ und $SCNtBu$ eintritt. Die Fragmentierung von **C** nach (b) ergibt – neben $SCNtBu$ – den Methylisonitril-Komplex, der sich mit $SCNMe$ in bekannter Weise umsetzt.

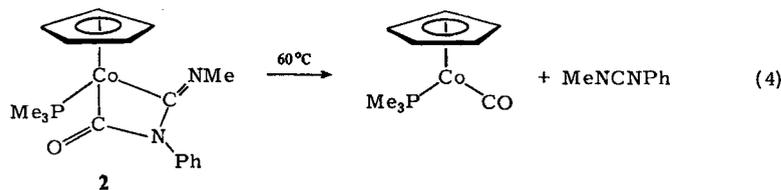
Der in Schema 1 gezeigte Vorschlag erklärt überzeugend, warum ausgehend von $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ und 2 Äquivalenten $SCNtBu$ nur 50% **4** (bezogen auf $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$) entsteht, während die Umsetzung von $C_5H_5(PMe_3)CoCNtBu$ mit $SCNMe$ im Verhältnis 1:2 quantitativ (bezogen auf $C_5H_5(PMe_3)CoCNtBu$) den Metalla-Heterocyclus **4** liefert. Das zuletzt genannte Resultat wurde auch durch einen Ansatz im präparativen Maßstab bestätigt (siehe Exp. Teil).

Aus dem Ablauf der Reaktionen nach Schema 1 lassen sich auch Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus der Komplexe **5** und **6** nach Gl. (3) ziehen. Wir nehmen an, daß die elektrophile Addition des Isothiocyanats an die Metall-Base $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ – in völliger Analogie zu den Reaktionen von $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ mit CH_3I und CH_3COCl ¹⁾ – zunächst zu dem Zwitterion **Z** führt, aus dem durch Angriff des Schwefelatoms am Kohlenstoffatom des koordinierten Isonitrils die zu **C** (in Schema 1) analoge Zwischenverbindung **D** entsteht (Schema 2). Aufgrund der nahezu quantitativen Bildung von **5** bzw. **6** ist zu vermuten, daß **D** ganz bevorzugt (oder sogar ausschließlich) in $C_5H_5(PMe_3)CoCNR'$ und $SCNMe$ zerfällt und sich danach – wie in Gl. (2) angegeben – die Metalla-Heterocyclus **5** und **6** bilden. Dieser letzte Syntheseschritt könnte, ebenso wie die Bildung von **4** aus $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ und $SCNMe$, wiederum über ein Zwitterion des Typs **Z** erfolgen.

Schema 2



In den Massenspektren der Vierring-Komplexe **1–6** beobachtet man sowohl eine Fragmentierung des Molekül-Ions in $C_5H_5(PMe_3)CoCNR^+$ und $XCNR'$ ($X = O$ oder S) – d. h. die Umkehrung der Synthesereaktion – als auch einen Zerfall von M^+ in $C_5H_5(PMe_3)CoCX^+$ und das entsprechende Carbodiimid $RNCNR'$. Der thermische Abbau der Metalla-Heterocyclus wurde ebenfalls studiert. Während bei den aus Isothiocyanaten erhaltenen Verbindungen **4–6** und ebenso bei den Komplexen **1** und **3** auch nach 2 Tagen bei $50–60^\circ C$ nur geringfügige Zersetzung eintritt, reagiert **2** gemäß Gl. (4) zu $C_5H_5(PMe_3)CoCO$ ⁹⁾ und $MeNCNPh$, d. h. nicht zu $C_5H_5(PMe_3)CoCNMe$ und $OCNPh$. Die Umkehrung dieser Thermolyse entspricht der von *Fehlhammer* et al.^{5,6)} beschriebenen Cycloaddition von Carbodiimiden an Carbonylat-Anionen.



Kristallstruktur der Komplexe 4 und 5*)

Um die Strukturen von 4 und 5 sicherzustellen, wurde ihre Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung bestimmt. Geeignete Einkristalle ließen sich durch langsames Abkühlen von Lösungen in Ether gewinnen. Tab. 3 gibt eine Übersicht über die erhaltenen Daten. Die Gitterkonstanten sind das Ergebnis von Rechnungen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit 17 (für 4) bzw. 20 (für 5) zentrierten Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 26^\circ$. Die Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) bzw. $P2_12_1$ (Nr. 19) konnte aufgrund der spezifischen Auslöschung von Reflexen $h0l$ mit $l = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$ (für 4) bzw. $h00$, $0k0$ und $00l$ mit h, k und $l = 2n + 1$ (für 5) bestimmt werden. Alle gemessenen Intensitäten wurden an Hand von Ψ -Kurven ausgewählter Reflexe korrigiert und für $I_0 \geq 3\sigma(I_0)$ als beobachtet klassifiziert.

Die Lösung der Strukturen war über Pattersonsynthesen möglich, aus denen zunächst die Positionen der Metallatome zu erhalten waren. Die Lagen der leichteren Atome mit Ausnahme von Wasserstoff wurden anschließend über Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen festgelegt. Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) führten zu den in Tab. 4 und 5 angegebenen Atomparametern. Das Nummerierungsschema ist aus Abb. 1 ersichtlich. Im

Tab. 3. Daten der Strukturbestimmung der Komplexe 4 und 5

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{PS}$ (4)	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{PS}$ (5)
Raumgruppe	$P2_1/c$ ($Z = 4$)	$P2_12_1$ ($Z = 4$)
a (pm)	2576.9(7)	799.9(1)
b (pm)	764.0(1)	1324.5(2)
c (pm)	1468.9(4)	1738.3(2)
β ($^\circ$)	148.974(9)	
V ($\cdot 10^6$ pm 3)	1490.6	1841.7
ρ_{ro} (g/cm 3)	1.40	1.36
ρ_{exp} (g/cm 3)	1.37	1.36
μ_{Mo} (mm $^{-1}$)	1.42	1.16
$\Delta\omega$ ($^\circ$)	1.3	0.9
vermessener Bereich ($^\circ$)	4–47	4–45
Anzahl gemessener Reflexe	2054	1906
davon symmetrieunabhängig	1854	1875
davon beobachtet	1626	1782
R -Wert für alle beob. Reflexe	$R_1 = 0.056$; $R_2 = 0.073$	$R_1 = 0.072$; $R_2 = 0.073$
R -Wert für alle Reflexe	$R_1 = 0.062$; $R_2 = 0.073$	$R_1 = 0.074$; $R_2 = 0.075$
Anzahl der Variablen	154	159

Diffraktometer Syntex-P2 $_1$; Mo- K_α -Strahlung; $\lambda = 71.069$ pm; Graphit-Monochromator; ω -Abtastung; T ca. 295 K.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50148, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 4. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Verbindung 4 (geschätzte Standardabweichungen in Klammern). Der Ausdruck für den Exponenten des Temperaturfaktors lautet:
 $\exp[-1/4(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + 2hka*b*B_{12} + 2hla*c*B_{13} + 2klb*c*B_{23})]$

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Co	0.3041(1)	0.4492(1)	0.3582(1)	3.1(1)	3.4(1)	3.4(0)	-0.2(0)	2.8(0)	-0.3(0)
P	0.2359(2)	0.2030(2)	0.2903(2)	3.6(1)	3.4(1)	3.7(1)	-0.3(1)	2.9(1)	-0.3(1)
S	0.3755(2)	0.4931(3)	0.6817(3)	6.3(1)	6.7(1)	4.8(1)	-0.3(1)	4.9(1)	-0.1(1)
N1	0.2111(5)	0.5971(8)	0.3427(8)	5.0(3)	4.1(3)	4.7(3)	0.0(3)	4.4(3)	0.1(2)
N2	0.0999(5)	0.6329(9)	0.0513(10)	4.6(4)	5.5(4)	7.4(4)	0.8(3)	5.0(4)	2.0(3)
C1	0.1422(6)	0.2026(11)	0.2412(11)	4.6(4)	5.6(4)	7.6(5)	-0.3(3)	5.5(4)	0.4(4)
C2	0.3262(6)	0.0370(10)	0.4636(10)	5.0(4)	4.1(4)	5.0(4)	1.0(3)	3.8(4)	1.7(3)
C3	0.1699(7)	0.0963(11)	0.0941(11)	7.7(5)	5.4(5)	5.0(4)	-1.7(4)	5.1(5)	-1.9(3)
C4	0.3349(7)	0.4634(14)	0.2635(12)	6.1(5)	9.1(6)	6.8(5)	-0.7(5)	6.2(5)	-0.3(5)
C5	0.3992(7)	0.3357(11)	0.4037(13)	5.9(5)	6.1(5)	8.1(5)	-0.2(4)	6.5(5)	-0.7(4)
C6	0.4581(6)	0.4195(10)	0.5615(10)	3.7(4)	5.0(4)	5.3(4)	-0.6(3)	3.8(4)	-1.0(3)
C7	0.4306(6)	0.6013(10)	0.5192(11)	4.2(4)	5.0(4)	6.1(4)	-0.8(3)	4.5(4)	-0.7(3)
C8	0.3533(7)	0.6288(11)	0.3349(12)	5.4(4)	5.8(4)	7.1(5)	-0.6(4)	5.7(5)	0.1(4)
C9	0.3012(6)	0.5145(9)	0.4801(10)	4.4(4)	3.5(3)	4.5(4)	-1.0(3)	4.0(4)	-0.7(3)
C10	0.1834(5)	0.5732(9)	0.2087(10)	3.3(4)	3.7(4)	4.9(4)	0.4(3)	3.3(4)	1.3(3)
C11	0.1519(7)	0.6789(11)	0.3255(13)	7.8(5)	6.6(5)	10.8(6)	0.9(4)	8.9(5)	0.2(4)
C12	0.0748(6)	0.6030(11)	-0.0795(9)	4.0(4)	7.6(5)	2.8(3)	-0.8(3)	2.7(3)	-0.1(3)

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Verbindung 5 (geschätzte Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B bzw. B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Co	0.7624(2)	-0.0976(1)	-0.0821(1)	3.1(1)	4.2(1)	3.0(1)	0.1(1)	-0.2(1)	0.1(1)
P	0.8295(4)	-0.0213(2)	-0.1875(2)	3.6(1)	4.6(1)	3.4(1)	0.1(1)	0.0(1)	0.4(1)
S	0.8119(5)	-0.3144(3)	-0.1743(2)	7.1(2)	5.3(2)	5.6(2)	1.8(2)	0.1(2)	-1.2(1)
N1	0.5474(11)	-0.1943(7)	-0.1507(5)	4.2(2)					
N2	0.3899(12)	-0.0607(7)	-0.1065(5)	4.7(2)					
C1	0.6871(15)	-0.0366(9)	-0.2703(7)	4.9(3)					
C2	1.0297(18)	-0.0620(10)	-0.2285(7)	5.8(3)					
C3	0.8466(15)	0.1172(8)	-0.1795(7)	4.7(2)					
C4	0.7713(16)	-0.0153(9)	0.0212(6)	4.3(5)	4.8(5)	3.8(4)	-0.5(5)	-0.8(5)	-0.7(4)
C5	0.9294(17)	-0.0150(12)	-0.0126(8)	4.5(6)	7.9(8)	5.1(6)	0.1(6)	-2.2(5)	0.4(6)
C6	0.9847(16)	-0.1181(10)	-0.0207(7)	5.1(6)	6.6(7)	4.1(5)	1.6(6)	-2.4(5)	1.1(5)
C7	0.8557(16)	-0.1821(10)	0.0089(7)	4.5(6)	6.9(7)	4.1(5)	-0.4(6)	-1.0(5)	1.0(5)
C8	0.7239(15)	-0.1185(9)	0.0354(5)	4.3(5)	6.8(7)	2.6(4)	0.3(6)	-1.2(4)	0.8(4)
C9	0.7129(13)	-0.2150(7)	-0.1414(5)	3.6(2)					
C10	0.5335(13)	-0.1026(8)	-0.1110(6)	3.7(2)					
C11	0.4168(17)	-0.2484(9)	-0.1955(7)	5.3(3)					
C12	0.3658(13)	0.0331(9)	-0.0698(7)	2.9(4)	5.1(6)	5.9(6)	-0.2(4)	-0.1(5)	-0.5(5)
C13	0.3516(17)	0.0367(11)	0.0132(7)	4.6(6)	7.0(7)	4.4(5)	-0.0(6)	-0.0(5)	-0.1(5)
C14	0.3125(19)	0.1283(11)	0.0491(8)	6.4(8)	6.2(7)	6.7(7)	1.0(6)	-0.9(7)	-1.1(6)
C15	0.2805(27)	0.2142(11)	0.0050(9)	10.1(13)	6.4(8)	7.6(8)	-0.5(9)	1.0(10)	-1.3(7)
C16	0.2958(24)	0.2100(10)	-0.0772(9)	10.1(12)	5.3(7)	8.1(9)	0.9(8)	-0.3(10)	-0.0(7)
C17	0.3408(19)	0.1198(9)	-0.1133(8)	7.2(8)	4.0(5)	5.3(7)	0.3(6)	0.1(7)	0.0(5)

Tab. 6. Interatomare Abstände (pm) und Winkel (Grad)

	$\bar{4}$	$\bar{5}$		$\bar{4}$	$\bar{5}$
Co-P	214.9(3)	216.0(4)	C9-Co-C10	67.7(5)	68.2(4)
Co-C4	211(2)	210(1)	C9-Co-P	89.5(4)	88.5(3)
Co-C5	210(2)	211(1)	C10-Co-P	91.3(4)	91.8(3)
Co-C6	210(1)	209(1)	S-C9-N1	126.1(10)	126.2(8)
Co-C7	209(1)	208(1)	C9-N1-C10	100.8(10)	101.1(8)
Co-C8	209(2)	208(1)	N1-C10-N2	121.7(11)	118.5(10)
Co-C9	192(2)	191(1)	C10-N2-C12	119.6(11)	122.2(10)
Co-C10	192(1)	190(1)			
C4-C5	145(1)	139(2)	C11-N1-C9	131.6(12)	130.4(9)
C5-C6	144(2)	144(2)	C11-N1-C10	127.5(11)	128.3(9)
C6-C7	144(1)	143(2)			
C7-C8	145(1)	143(2)			
C8-C4	144(2)	144(2)			
S-C9	166(1)	164(1)			
C9-N1	135(1)	136(1)			
N1-C10	142(2)	140(1)			
C10-N2	129(1)	128(1)			
N2-C12	143(2)	141(2)			
N1-C11	146(3)	149(2)			

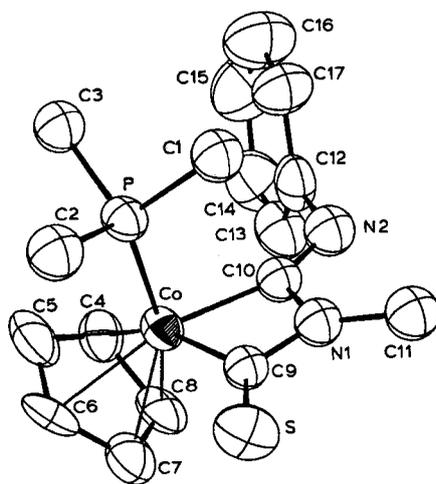


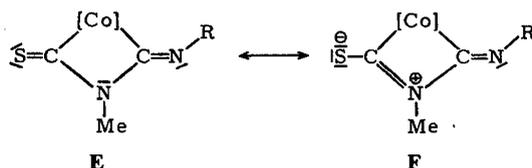
Abb. 1. ORTEP-Plot des Komplexes 5 (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%)

Fall von **4** wurden die Reflexe entsprechend der Zählstatistik mit $1/\sigma^2$ gewichtet. Eine abschließende Berechnung der Restelektronendichte ergab keine Hinweise auf Unstimmigkeiten und nur Maxima $< 0.5 e/10^6 \text{pm}^3$.

Bei **5** wurden zur Erzielung einer ausgeglichenen Statistik Einheitsgewichte gewählt. Mit Ausnahme zweier Maxima von ca. $1.1 e/10^6 \text{pm}^3$ in enger Nachbarschaft des Cobaltatoms, die wahrscheinlich auf Mängel der Absorptionskorrektur zurückgeführt werden müssen, enthielt eine Karte der Restelektronendichte nur Konturen $< 0.6 e/10^6 \text{pm}^3$. Alle Rechnungen wurden mit Hilfe des Programmsystems Syntex-XTL auf einem Kleinrechner NOVA 1200 unter Verwendung analytisch approximierter Strukturformeln für ungeladene Atome erstellt.

Eine Auswahl der interatomaren Abstände und Winkel der Komplexe **4** und **5** (Tab. 6) zeigt für vergleichbare Molekülteile nur sehr geringfügige Unterschiede. Hervorzuheben ist vor allem, daß nicht nur die den Vierring bildenden Atome Co, C9, N1 und C10, sondern auch die daran gebundenen Atome S, C11 und N2 (mit C12) nahezu in einer Ebene liegen; die Abweichung von der besten Ebene (S C9 N1 C11 C10 C12) ist maximal 5(1) pm. In dem Phenylimino-Komplex **5** beträgt der Winkel zwischen der Sechsringebene und der Ebene des Vierrings 73.3° , so daß keine Konjugation zwischen den π -Elektronensystemen eintritt.

Hinsichtlich der Struktur des Metalla-Heterocyclus ist die planare Koordination des Stickstoffatoms N1 bemerkenswert. Dies läßt zusammen mit den deutlich abgestuften N–C-Abständen darauf schließen, daß die Bindung N1–C9 teilweisen Doppelbindungscharakter besitzt und der mesomeren Grenzformel **F** (in der ein konjugiertes S–C=N–C=N–C-System vorliegt) ein erhebliches Gewicht zukommt. Für diese Annahme spricht auch der C–S-Abstand von 166 pm (in **4**) bzw. 164 pm (in **5**), der zwischen dem Mittelwert von 168 pm für die C–S-Bindungen in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{-RhSC(S)SC(S)}$ (wo eine weitgehende Delokalisierung der π -Elektronen in dem C_2S_4 -Fragment anzunehmen ist⁹⁾) und dem Wert von 160 pm für die C=S_{exo}-Bindung in $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-CS}_2)$ ¹⁰⁾ liegt.



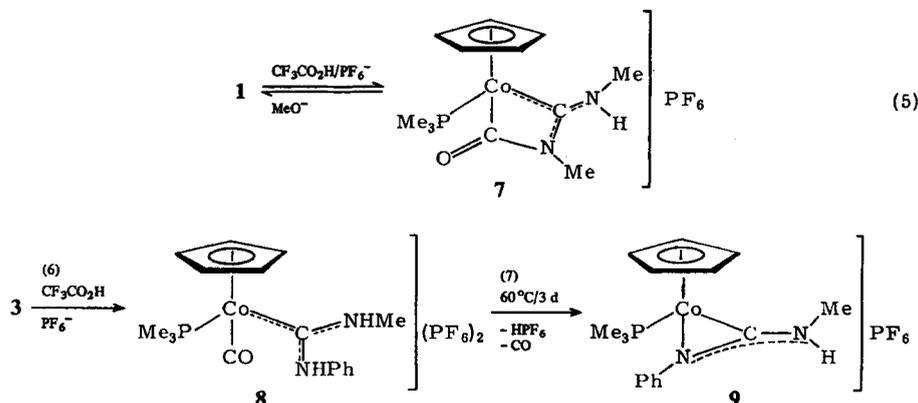
Der gegenüber einer normalen N–C-Einfachbindung (147–148 pm) signifikant kürzere Abstand N1–C10 (142 pm in **4** und 140 pm in **5**) deutet darüber hinaus an, daß die positive Ladung noch weiter delokalisiert ist. Eine ähnliche Bindungsverkürzung ist auch in den Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC(=CH}_2\text{)N(CH}_3\text{)C(CH}_3\text{)NH}]^{+2)}$ und $[(\text{CH}_3\text{NC})_4\text{FeC(NHCH}_3\text{)N(CH}_3\text{)C(NHCH}_3\text{)}]^{2+}$ ⁷⁾ nachgewiesen worden.

Protonierungs- und Methylierungsreaktionen der Metalla-Heterocyclen

Der Komplex **1** reagiert mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in Aceton unter Protonierung des exocyclischen Stickstoffatoms. Nach Umfällen mit NH_4PF_6 erhält man gelbe luftstabile Kristalle, die laut Elementaranalyse der Zusammensetzung **7** entsprechen. Die Reversibilität

der Protonierung wird durch Rückbildung von **1** bei Zugabe von NaOMe zu einer Methanol-Lösung von **7** bewiesen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** (siehe Tab. 7) erscheinen die Signale aller Protonen im Vergleich zu **1** tieffeldverschoben. Bemerkenswert ist, daß die Methylprotonen der CNHMe-Gruppe in $[\text{D}_6]$ Aceton zunächst ein Dublett ergeben. Nach 15 Stunden ist jedoch infolge H/D-Austauschs des NHMe-Protons nur noch ein Singulett zu beobachten; zugleich nimmt die Intensität des Lösungsmittelsignals um 1 H zu. Gibt man etwas D_2O zu der $[\text{D}_6]$ Aceton-Lösung von **7**, so stellt man eine erhebliche Beschleunigung des H/D-Austauschs fest.



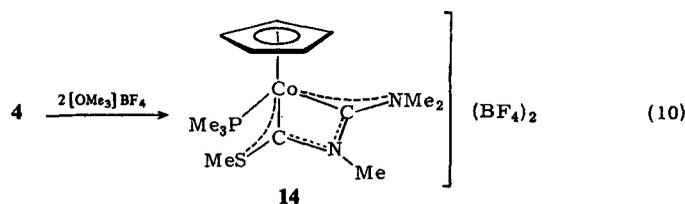
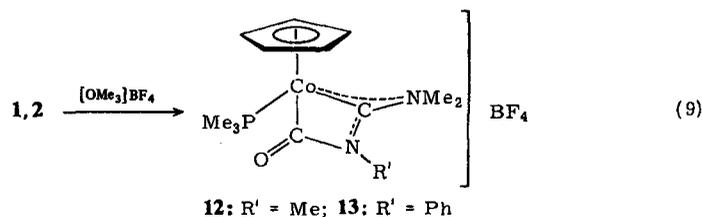
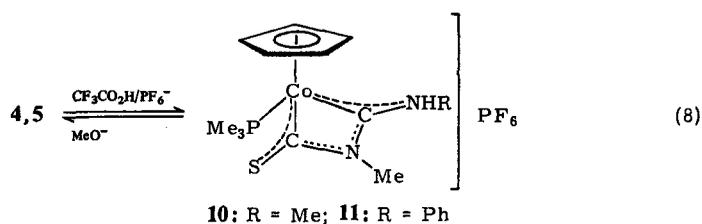
Die Reaktion von **2** mit Trifluoressigsäure liefert kein einheitliches Produkt. Bei der Einwirkung von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auf **3** isoliert man dagegen nach Umfällen mit NH_4PF_6 einen gelben Feststoff, dessen Analysen- und Leitfähigkeitswerte sowie spektroskopische Daten das Vorliegen eines Salzes **8** bestätigen. Durch zweifache Protonierung und C–N-Bindungsspaltung ist also aus dem CoCNC -Vierring ein CO- und ein Diaminocarben-Ligand entstanden. Die aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ und Carbodiimiden RNCNR' erhaltenen Komplexanionen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{FeC}(\text{O})\text{NR}'\text{C}(\text{NR})]^-$ reagieren mit 2 Äquivalenten HCl analog⁶⁾.

Der dikationische Carbonyl(carben)-Komplex **8** geht beim Erwärmen in Aceton eine interessante Folgereaktion ein. Unter Eliminierung von CO und HPF_6 bildet sich ein salzartiger, luftstabiler Feststoff, dessen Elementaranalyse auf die Formel **9** hinweist. Im Einklang damit ergibt das FD-Massenspektrum einen intensiven Peak bei $m/e = 334$, der dem Kation von **9** entspricht. In **9** liegt als Ligand ein durch Ringverengung entstandenes N,N' -disubstituiertes Amidinium-Ion vor, das an das Metall *dihapto* (h^2) gebunden ist. Das IR-Spektrum zeigt im Gegensatz zu demjenigen von **8** keine ν_{CO} -Bande im Bereich von $1650\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, sondern lediglich eine breite Bande bei 1540 cm^{-1} , die vermutlich einer CN-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Tab. 7) beobachtet man für die NCH_3 -Protonen infolge PH- und HH-Kopplung ein Dublett von Dubletts, während im Fall von **8** nur eine HH-Kopplung auftritt.

Erstaunlicherweise ist es bisher nicht gelungen, durch Deprotonierung von **9** (z. B. mit NaOMe in Methanol) den entsprechenden h^2 -Carbodiimid-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)$ -

$\overline{\text{CoN(Ph)CNMe}}$ darzustellen. Er wäre hinsichtlich seiner Struktur der von uns schon früher beschriebenen h^2 -Carbendisulfid-Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCS}_2$ an die Seite zu stellen, in der ein $\overline{\text{CoSC}}$ -Dreiring und eine exocyclische $\text{C}=\text{S}$ -Bindung vorliegen¹⁰.

Analog zu 1 reagieren auch die Metalla-Heterocyclen 4 und 5 mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ nach Zugabe von NH_4PF_6 zu den Verbindungen 10 und 11, deren Eigenschaften denjenigen der Verbindung 7 sehr ähnlich sind. Die Protonierung ist auch hier reversibel. Die Kationen der Komplexe 10 und 11 sind gegen überschüssige Trifluoressigsäure selbst nach mehrstündigem Rühren bei 60°C stabil. Es könnte sein, daß nicht nur eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares im $\text{Co}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ -Teil, sondern auch im $\text{Co}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ -Teil des Vierrings eintritt und die Bindungsverhältnisse in den Kationen wie in Gl. (8) angegeben zu beschreiben sind.



Die Methylierung von 1 und 2 mit $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ führt – wie die Protonierung von 1 – in glatter Reaktion zu den Komplexen 12 und 13. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen, Leitfähigkeitswerte und spektroskopische Daten gesichert. Im Gegensatz dazu reagiert 4 mit dem Meerwein-Reagens unter zweifacher Methylierung am Schwefel- und am exocyclischen Stickstoff-Atom zu 14. In dem Dikation dieser salzartigen Verbindung liegt ein cyclischer Dicarben-Ligand vor, wie er in ähnlicher Form (mit NHMe statt SMe) auch in den bereits einleitend erwähnten Eisen- und Mangan-Komplexen^{7,8} anzutreffen ist.

Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen 7–14 sind in Tab. 7 und 8 zusammengefaßt.

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 7–14 (δ in ppm, TMS int., J in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	C_5H_5 δ (d)	J_{PH}	PMe_3 δ (d)	J_{PH}	$\text{>NR}'$ δ (d)	J_{PH}	$\text{>CNMeR}''$ ^{b)} δ	J_{HH}
7	A	5.30	0.5	1.67	11.0	2.85	1.7	3.39 (d)	4.6
8 ^{c)}	A	6.45	0.6	2.05	13.2			3.35 (d)	4.9
9	A	5.35	0.5	1.32	10.9	d)		3.32 (dd) ^{e)}	5.0
10	N	5.14	0.6	1.50	11.0	3.28	2.0	3.33 (s)	
11	A	5.00	0.6	1.73	10.7	3.48	2.1	f)	
12	A	5.14	0.5	1.57	11.0	3.04	1.7	3.44 (s) 3.54 (s)	
13	A	5.42	0.5	1.82	10.9	g)		2.65 (s) 2.75 (s)	
14 ^{h)}	N	5.63	0.6	1.63	11.2	3.67	2.2	3.60 (s) 3.73 (s)	

a) A = $[\text{D}_6]$ Aceton; N = $[\text{D}_3]$ Nitromethan. – b) R'' = H oder Me; das Signal des NH-Protons konnte in keinem Fall genau lokalisiert werden. – c) Signal der NHC_6H_5 -Protonen bei $\delta = 7.57$ (m). – d) Signal der $\text{>NC}_6\text{H}_5$ -Protonen bei $\delta = 6.52$ (m). – e) $J_{\text{PH}} = 1.3$. – f) Signal der NHC_6H_5 -Protonen bei $\delta = 7.62$ (m). – g) Signal der $\text{>NC}_6\text{H}_5$ -Protonen bei $\delta = 7.40$ (m). – h) Signal der SCH_3 -Protonen bei $\delta = 3.05$ (s).

Tab. 8. IR-Daten der Komplexe 7–14 in KBr (ν in cm^{-1})

	7	8	9	10	11	12	13	14
$\nu(\text{CN})$	1600	1555	1540	1620	1570	1600	1615	1635
$\nu(\text{CX})$	1690	2080		1110	1108	1690	1730	
$\nu(\text{NH})$	3300	3330 3450	3370 3460	3330	3300			

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange, Würzburg, und Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Kreißl, München, danken wir für die Massenspektren, Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl für die Durchführung von Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t, \text{Ph}$)¹⁾ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ ¹¹⁾ wurden nach Literaturangabe dargestellt. – NMR: Varian T 60. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7 (70 eV). – Äquivalentleitfähigkeit in Nitromethan.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-methyl-1-(methylimino)-3-oxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt (1): Eine Lösung von 241 mg (1.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$ in 5 ml Benzol wird

mit 63 mg (1.1 mmol) OCNMe versetzt. Nach 30 min Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 (ca. 5 ml) extrahiert. Die Extrakte werden filtriert, i. Vak. auf wenige ml eingengt und mit Pentan versetzt. Man erhält einen gelben Feststoff, der mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 238 mg (80%), Schmp. 148 °C (Zers.). – MS: $m/e = 298$ (0.2%; M^+), 241 (1; $\text{M}^+ - \text{OCNMe}$), 228 (37; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCO}^+$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 124 (23; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{OP}$ (298.1) Ber. C 48.33 H 6.76 Co 19.76 N 9.39
Gef. C 47.40 H 7.07 Co 19.30 N 9.04

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1-(methylimino)-3-oxo-2-phenyl-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt (2): Eine Lösung von 241 mg (1.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$ in 5 ml Benzol wird mit 131 mg (1.1 mmol) OCNPh versetzt. Es tritt sofort ein Farbumschlag von Rot nach Gelborange ein. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 10 ml Ether/THF (1:2) aufgenommen. Die Lösung wird filtriert, auf wenige ml eingengt und mit Pentan versetzt. Die weitere Behandlung erfolgt wie für 1 beschrieben. Ausb. 310 mg (86%), Schmp. 128 °C (Zers.). – MS: $m/e = 241$ (32%; $\text{M}^+ - \text{OCNPh}$), 228 (5; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCO}^+$), 200 (73; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 189 (15; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$), 132 (18; MeNCNPh^+), 124 (48; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$), 119 (100; OCNPh^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{OP}$ (360.3) Ber. C 56.67 H 6.15 Co 16.36 N 7.77
Gef. C 56.25 H 6.34 Co 16.80 N 7.63

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-methyl-1-oxo-3-(phenylimino)-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt (3): Eine Lösung von 303 mg (1.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNPh}$ in 5 ml Benzol wird mit 63 mg (1.1 mmol) OCNMe versetzt und 15 h bei 40 °C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für 1 beschrieben. Ausb. 270 mg (75%), Schmp. 116 °C (Zers.). – MS: $m/e = 303$ (2%; $\text{M}^+ - \text{OCNMe}$), 228 (40; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCO}^+$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 132 (15; MeNCNPh^+), 124 (27; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$), 59 (13; OCNMe^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{OP}$ (360.3) Ber. C 56.67 H 6.15 Co 16.36 N 7.77
Gef. C 56.30 H 6.21 Co 16.08 N 7.73

Darstellung von 4–6 aus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$: Eine Lösung von 241 mg (1.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}$ und 1.5 mmol SCNR (R = Me, Ph, C_6H_{11}) in 5 ml Benzol wird 30 min bei 50 °C gerührt. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in ca. 10 ml Ether aufgenommen. Nach Filtrieren wird das Filtrat eingengt, wobei ein Teil des Produktes bereits ausfällt. Durch Zugabe von Pentan wird die Fällung vervollständigt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 85–95%.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-methyl-1-(methylimino)-3-thioxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt (4): Schmp. 117 °C (Zers.). – MS: $m/e = 314$ (2%; M^+), 244 (32; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCS}^+$), 241 (42; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCNMe}^+$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 189 (46; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$), 124 (50; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$), 73 (51; SCNMe^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{PS}$ (314.3) Ber. C 45.86 H 6.41 Co 18.75 N 8.92
Gef. C 46.05 H 6.04 Co 18.62 N 8.71

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-methyl-1-(phenylimino)-3-thioxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt (5): Schmp. 120 °C (Zers.). – MS: $m/e = 376$ (1%; M^+), 303 (8; $\text{M}^+ - \text{SCNMe}$), 244 (10; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoCS}^+$), 200 (17; $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$), 189 (100; $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^+$), 135 (74; SCNPh^+), 124 (38; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$), 73 (44; SCNMe^+).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{PS}$ (376.3) Ber. C 54.21 H 5.89 Co 15.66 N 7.44
Gef. C 54.38 H 6.47 Co 15.49 N 7.37

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1-(cyclohexylimino)-2-methyl-3-thioxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt (6): Schmp. 113 °C (Zers.). – MS: $m/e = 382$ (0.1%; M^+), 309 (8; $\text{M}^+ -$

SCNMe), 244 (30; $C_5H_5(PMe_3)CoCS^+$), 200 (27; $C_5H_5(PMe_3)Co^+$), 189 (100; $(C_5H_5)_2Co^+$), 124 (42; $C_5H_5Co^+$).

$C_{17}H_{28}CoN_2PS$ (382.4) Ber. C 53.40 H 7.38 Co 15.41 N 7.33
Gef. C 53.20 H 7.14 Co 15.15 N 7.50

Darstellung von 4 aus $C_5H_5(PMe_3)CoCnTBu$: Eine Lösung von 283 mg (1.0 mmol) $C_5H_5(PMe_3)CoCnTBu$ in 5 ml Benzol wird mit 146 mg (2.0 mmol) SCNMe versetzt und 30 min bei 50°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für 4–6 beschrieben. Der erhaltene gelbe Feststoff ist laut 1H -NMR- und IR-Spektrum identisch mit 4. Ausb. 95%.

Darstellung von 5 aus $C_5H_5(PMe_3)CoCnPh$: Die Darstellung erfolgt ausgehend von 303 mg (1.0 mmol) $C_5H_5(PMe_3)CoCnPh$ und 110 mg (1.5 mmol) SCNMe analog wie oben für 4–6 (aus $C_5H_5(PMe_3)CoCnMe$) beschrieben. Ausb. 92%.

Darstellung von $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{cyclohexylisonitril})(\text{trimethylphosphan})\text{cobalt}$, $C_5H_5(PMe_3)CoCNC_6H_{11}$: Eine Lösung von 415 mg (1.5 mmol) $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ in 5 ml Benzol wird mit 117 mg (1.6 mmol) CNC_6H_{11} versetzt. Es tritt sofort ein Farbumschlag von Dunkelbraun nach Rot ein. Das Solvens wird i. Hochvak. entfernt, der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach Einengen des Filtrats und Abkühlen auf $-78^\circ C$ erhält man rote Kristalle, die nach Dekantieren des Solvens und Trocknen i. Hochvak. bei Raumtemp. zu einem roten Öl zerfließen. Ausb. 78%. – 1H -NMR (C_6H_6): C_5H_5 δ = 4.88 (J_{PH} = 0.9 Hz); PMe_3 1.27 (J_{PH} = 8.7 Hz); Signal der CNC_6H_{11} -Protonen liegt unter PMe_3 -Signal.

$C_{15}H_{25}CoNP$ (309.3) Ber. C 58.25 H 8.15 Co 19.05 N 4.53
Gef. C 58.14 H 7.84 Co 18.96 N 4.55

Darstellung von 6 aus $C_5H_5(PMe_3)CoCNC_6H_{11}$: Eine Lösung von 155 mg (0.50 mmol) $C_5H_5(PMe_3)CoCNC_6H_{11}$ in 5 ml Benzol wird mit 45 mg (0.60 mmol) SCNMe versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben für 4–6 beschrieben. Ausb. 97%.

Thermolyse von 2: Eine Lösung von 298 mg (0.83 mmol) 2 in 5 ml Benzol wird 6 h bei 60°C gerührt. Anschließend wird das Solvens abgezogen und der rote ölige Rückstand in 5 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren der Lösung wird diese auf ca. 2 ml eingeeengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Man erhält nach Dekantieren und Trocknen i. Hochvak. rote Kristalle, die laut 1H -NMR- und IR-Spektrum mit $C_5H_5(PMe_3)CoCO^{12}$ identisch sind. Ausb. 180 mg (79%).

$(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[2\text{-methyl-1-(methyliminio)-3-oxo-2-aza-1,3-propandiy}] (\text{trimethylphosphan})\text{cobalt-hexafluorophosphat}$ (7): Zu einer Lösung von 150 mg (0.50 mmol) 1 in 5 ml Aceton gibt man tropfenweise einen Überschuss an Trifluoressigsäure. Danach wird sofort das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand in 3 ml Methanol gelöst. Zugabe von 100 mg (0.60 mmol) NH_4PF_6 führt zur Bildung eines gelben Niederschlags, der mehrmals mit wenig Methanol, danach mit Ether und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 155 mg (70%). Äquivalentleitfähigkeit Λ = $84\text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C_{12}H_{21}CoF_6N_2OP_2$ (444.2) Ber. C 32.46 H 4.73 Co 13.27 N 6.31
Gef. C 32.04 H 4.87 Co 13.20 N 6.29

Carbonyl $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})(\text{methylamino})(\text{phenylamino})\text{carben}(\text{trimethylphosphan})\text{cobalt-bis}(\text{hexafluorophosphat})$ (8): Zu einer Lösung von 305 mg (0.85 mmol) 3 in 5 ml Aceton tropft man einen größeren Überschuss an Trifluoressigsäure. Nach 1 h Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand in Methanol gelöst. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie für 7 beschrieben. Ausb. 466 mg (84%). Äquivalentleitfähigkeit Λ = $154\text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

$C_{17}H_{24}CoF_{12}N_2OP_3$ (652.2) Ber. C 31.31 H 3.71 Co 9.04 N 4.30
Gef. C 30.83 H 3.83 Co 8.85 N 3.89

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(methyliminio)-1-phenyl-1-aza-1,2-ethandiyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (9): Eine Lösung von 325 mg (0.50 mmol) **8** in 3 ml Aceton wird 3 d bei 60°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die trübe Lösung filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf wenige ml eingeengt und vorsichtig mit Ether versetzt. Dabei entstehen gelbe luftstabile Kristalle, die mit Ether und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 142 mg (59%). Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 76 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2$ (478.3) Ber. C 40.18 H 4.84 Co 12.32 N 5.86
Gef. C 39.96 H 5.19 Co 12.03 N 6.22

Darstellung von 10 und 11: Ausgehend von 0.50 mmol **4** bzw. **5** analog zu **7**.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-methyl-1-(methyliminio)-3-thioxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (10): Ausb. 175 mg (76%), Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 86 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (460.3) Ber. C 31.32 H 4.60 Co 12.80 N 6.09
Gef. C 31.98 H 4.68 Co 12.66 N 5.48

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-methyl-1-(phenyliminio)-3-thioxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (11): Ausb. 170 mg (65%), Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 92 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (522.3) Ber. C 39.10 H 4.44 Co 11.28 N 5.36
Gef. C 38.93 H 4.34 Co 11.13 N 5.34

Darstellung von 12 und 13: Zu einer Lösung von 1.0 mmol **1** bzw. **2** in 5 ml Aceton gibt man portionsweise 150 mg (1.0 mmol) $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$. Nach 30 min Rühren wird die Lösung i. Vak. auf wenige ml eingeengt und mit Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der mit Ether und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1-(dimethyliminio)-2-methyl-3-oxo-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt-tetrafluoroborat (12): Ausb. 392 mg (98%), Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 73 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{BCoF}_4\text{N}_2\text{OP}$ (400.1) Ber. C 39.03 H 5.04 Co 14.73 N 7.00
Gef. C 38.61 H 5.07 Co 14.72 N 6.99

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1-(dimethyliminio)-3-oxo-2-phenyl-2-aza-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt-tetrafluoroborat (13): Ausb. 425 mg (92%), Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 87 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{BCoF}_4\text{N}_2\text{OP}$ (462.2) Ber. C 46.78 H 5.45 Co 12.75 N 6.06
Gef. C 46.34 H 5.85 Co 12.58 N 5.87

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1-(dimethyliminio)-2-methyl-3-methylthio-2-azonia-1,3-propandiyl](trimethylphosphan)cobalt-bis(tetrafluoroborat) (14): Eine Lösung von 310 mg (1.0 mmol) **4** in 5 ml Nitromethan wird portionsweise mit 300 mg (2.0 mmol) $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ versetzt. Nach 1 h Rühren wird wie vorstehend für **12**, **13** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 420 mg (81%). Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 165 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{N}_2\text{PS}$ (518.0) Ber. C 32.46 H 5.06 Co 11.38 N 5.41
Gef. C 31.87 H 5.09 Co 11.47 N 5.30

- 1) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **209**, 197 (1981).
- 2) H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, *Angew. Chem.* **93**, 305 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 300 (1981).
- 3) U. Schubert und K. Ackermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4) B. Heiser, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch H. Werner, *Pure Appl. Chem.* **54**, 177 (1982).
- 5) W. P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.* **89**, 660 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 641 (1977).
- 6) W. P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **199**, 87 (1980).
- 7) J. Miller, A. L. Balch und J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4613 (1971); D. J. Doonan und A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **13**, 921 (1974).
- 8) T. Sawai und R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **80**, 91 (1974).
- 9) H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **191**, 283 (1980).
- 10) H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.* **160**, 291 (1978).
- 11) H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.* **110**, 3481 (1977).
- 12) A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **171**, 219 (1978).

[22/82]