

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, III¹⁾**Fünfgliedrige Metalla-Heterocyclen durch [3 + 2]-Cycloaddition einer Imidoylcobalt-Einheit und einer Carbonylverbindung: Synthese, Struktur und Reaktivität***Helmut Werner*, Bernd Heiser, Ulrich Schubert und Klaus Ackermann*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 4. April 1984

Die Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{CNCH}_3)\text{PMe}_3]\text{I}$ mit den Carbonylverbindungen $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5) führt zu den Metalla-Heterocyclen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{-CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{RR}')\text{O}]\text{X}$ (**1–3**), die in Form der Iodide oder PF_6 -Salze isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse des Monohydrats von **1a** ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{I}$) zeigt, daß die den CoCNCO -Fünfring bildenden Gruppen, Acetimidoyl-Ligand und Aceton, ihre strukturellen Charakteristika teilweise noch bewahrt haben. Die CoCNC -Einheit des Rings ist fast planar, während das Sauerstoffatom 34 pm außerhalb dieser Ebene auf der dem Phosphanliganden zugewandten Seite liegt. Die Protonierungs- und Methylierungsreaktionen von **1a** und **2** ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{PF}_6$) ergeben dikationische cyclische (Aminocarben)cobalt(III)-Komplexe, die teilweise mit Überschuß an Säure unter Ringspaltung (und Eliminierung von $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$) reagieren. Bei den Umsetzungen von **1b** ($\text{X} = \text{PF}_6$), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{N-}t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{PMe}_3]\text{I}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)\text{I}]$ mit PMe_3 (und NH_4PF_6) entstehen die η^1 -Imidoylcobalt(III)-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NR})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**12–14**), aus denen durch Protonierung die (Aminocarben)cobalt(III)-Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHR})(\text{PMe}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (**15–17**) erhältlich sind.

Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, III¹⁾**Five-membered Metalla-Heterocycles by [3 + 2] Cycloaddition of a Imidoylcobalt Unit and a Carbonyl Compound: Syntheses, Structure, and Reactivity**

The reaction of $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{CNCH}_3)\text{PMe}_3]\text{I}$ with carbonyl compounds $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, C_6H_5) leads to the metalla-heterocycles $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{-CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{RR}')\text{O}]\text{X}$ (**1–3**) which are isolated as the iodide or PF_6 salts. The X-ray structure analysis of the monohydrate of **1a** ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{I}$) shows that the structural characteristics of the two parts (acetimidoyl ligand and acetone) forming the CoCNCO ring are partially preserved. The CoCNC part of the five-membered ring is nearly planar whereas the oxygen atom lies 34 pm out of this plane pointing towards the phosphane ligand. The protonation and methylation reactions of **1a** and **2** ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{PF}_6$) yield dicationic cyclic (aminocarben)cobalt(III) complexes which in some cases react with excess of acid by ring cleavage and elimination of $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$. In the reactions of **1b** ($\text{X} = \text{PF}_6$), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{N-}t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{PMe}_3]\text{I}$, and $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)\text{I}]$ with PMe_3 (and NH_4PF_6) the η^1 -imidoylcobalt(III) complexes $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NR})(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (**12–14**) are formed, from which on protonation the (aminocarben)cobalt(III) compounds $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHR})(\text{PMe}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ (**15–17**) are obtained.

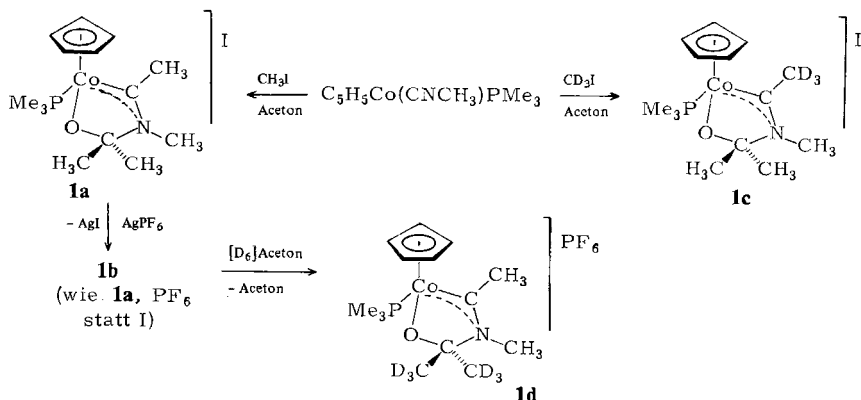
Bei Untersuchungen zur Lewis-Basizität der Isonitrilcobalt-Verbindungen $C_5H_5Co(CNR)PMe_3$ stellten wir fest, daß diese im Fall $R = CH_3$ und $t-C_4H_9$ mit Methyljodid in einem unpolaren Solvens wie Pentan zu den erwarteten salzartigen Produkten $[C_5H_5CoCH_3(CNR)PMe_3]I$ reagieren²⁾. Diese sind in fester Form stabil, lagern jedoch in Gegenwart von Aceton zu Kationen unterschiedlicher Konstitution um. Während für $R = t-C_4H_9$ der C,N -gebundene Imido-yl-Komplex $[C_5H_5Co(\eta^2-C(CH_3)N-t-C_4H_9)PMe_3]^+$ entsteht, findet für $R = CH_3$ eine Reaktion mit dem Solvens statt, die zur Bildung eines 1:1-Addukts führt^{2,3)}. Die IR- und 1H -NMR-Spektren deuteten darauf hin, daß hier ein Metalla-Heterocyclus vorliegt, der durch [3 + 2]-Cycloaddition der $Co-C(CH_3)=NCH_3$ -Einheit mit dem Lösungsmittel entstanden ist.

Diese Annahme konnten wir jetzt durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Charakterisierung dieses neuartigen Heterocyclus, über die Möglichkeit, auch mit Acet- und Benzaldehyd entsprechende Cycloadditionsreaktionen durchzuführen, über das Verhalten der Cycloaddukte gegenüber Elektrophilen und über die Synthese von η^1 -Imido-yl- und (Aminocarbon)-Cobalt(III)-Komplexen. Auf einige der Ergebnisse wurde schon in Übersichtsartikeln kurz hingewiesen^{4,5)}.

Synthese und Eigenschaften von $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]X$ ($X = I, PF_6$)

Die Einwirkung von Aceton auf das Komplexsalz $[C_5H_5CoCH_3(CNCH_3)PMe_3]I$ ergibt nach wenigen Minuten einen braunen, mikrokristallinen Feststoff (**1a**), der laut Elementaranalyse ein 1:1-Addukt der Ausgangsverbindung mit dem Solvens ist. Der Komplex ist präparativ einfacher direkt durch Reaktion von $C_5H_5Co(CNCH_3)PMe_3$ mit Methyljodid in Aceton erhältlich. Im IR-Spektrum ist keine $\nu(CO)$ -Bande für koordiniertes Aceton nachweisbar, wie sie z. B. in den Rutheniumkomplexen $[C_6Me_6Ru(OCMe_2)_3]X_2$ ⁶⁾ und $[C_6H_6RuCl(PR_3)(OCMe_2)]PF_6$ ⁷⁾ bei ca. 1660 cm^{-1} auftritt. Die damit naheliegende Vermutung, daß das Solvensmolekül nicht wie ein „normaler“ Ligand gebunden vorliegt, wird auch durch das 1H -NMR-Spektrum von **1b** (Tab. 3) bestätigt. In diesem sind für die beiden CH_3 -Gruppen in $OC(CH_3)_2$ zwei Signale bei

Schema 1



relativ hohem Feld zu beobachten. Das Signal der Protonen der Co–C-gebundenen Methylgruppe zeigt im Gegensatz zu demjenigen der Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-NPh})(\text{PMe}_3)\text{I}]^{2)}$ keine PH-Kopplung, sondern eine Quartettaufspaltung infolge HH-Kopplung mit den Protonen der NCH_3 -Gruppe. Das Signal dieser Protonen erscheint aufgrund von HH- und PH-Kopplung als ein Dublett-von-Quartetts; im Spektrum des deuterierten Komplexes **1c** wird erwartungsgemäß nur ein Dublett beobachtet.

Beim Erwärmen der Lösung von **1b** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ findet innerhalb von 30 Minuten ein vollständiger Austausch der $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ - gegen die $\text{OC}(\text{CD}_3)_2$ -Einheit im Ring statt. Vermutlich entsteht dabei zunächst ein η^1 - oder η^2 -Acetimidoyl-Komplex, der dann mit dem Solvens reagiert. Das ^1H -NMR-Spektrum von **1d** stimmt bis auf die fehlenden Signale der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen bei $\delta = 1.30$ und 1.37 mit demjenigen von **1b** überein.

Kristallstruktur von **1a** · H_2O

Von dem Komplex **1a** ließen sich durch Zugabe von nicht-absoluiertem Aceton rot-braune Einkristalle erhalten, die – wie Elementaranalyse und Kristallstruktur zeigten – das Monohydrat des eingesetzten Edukts sind. Der Molekülbau ist in Abb. 1, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 wiedergegeben. Im Kristallgitter bestehen zwischen dem Iodid-Anion und dem Komplex-Kation nur van-der-Waals-Kontakte. Das Wasser-Molekül ist über eine Wasserstoff-Brücke an das metallgebundene Sauerstoff-Atom O1 angelagert, welches offensichtlich trotz der Metall-Koordination noch genügend basisch ist.

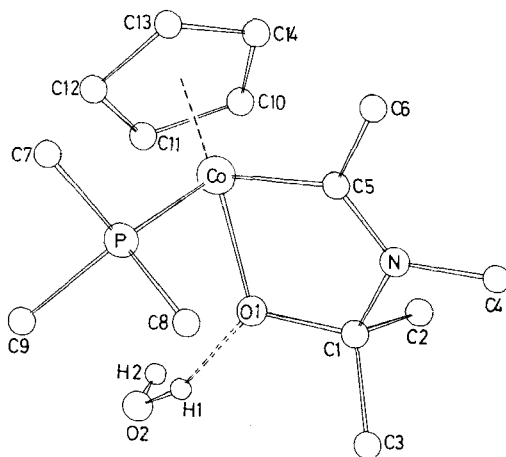


Abb. 1. Ansicht von **1a** · H_2O . Das Iodid-Ion und die Wasserstoffatome des Cyclopentadienyl-rings und der Methylgruppen sind nicht gezeichnet

Der leichte Austausch der $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ -Einheit von **1a** ist aufgrund der Struktur des Komplex-Kations verständlich. Die den Metalla-Fünfring bildenden Gruppen, Acetimidoyl-Ligand und Aceton, haben ihre strukturellen Charakteristika noch teilweise bewahrt und sind durch eine lange C1–N-Bindung (153 pm) miteinander verbunden. Die Bindung C1–O1 (138 pm), die ehemalige Keto-Gruppierung des Acetons, ist etwa

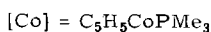
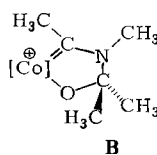
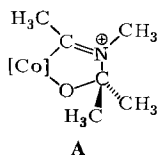
Tab. 1. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **1a** · H₂O (M = Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings)

Co-P	218.9(3)	O1-C1	138.0(13)	M-Co-P	124.6	Co-O1-C1	114.3(6)
Co-O1	189.6(7)	C1-C2	152.5(16)	M-Co-O1	128.4	O1-C1-M	105.6(8)
Co-C5	186.3(12)	C1-C3	152.4(19)	M-Co-C5	128.1	C1-N-C5	114.7(9)
Co-C10	209(2)	C1-N	153.2(13)	P-Co-O1	87.0(2)	C1-N-C4	119.4(9)
Co-C11	210(2)	N-C4	145.1(16)	P-Co-C5	93.0(4)	C4-N-C5	125.5(10)
Co-C12	207(1)	N-C5	128.3(14)	O1-Co-C5	82.3(4)	N-C5-Co	116.4(8)
Co-C13	205(2)	C5-C6	153.1(15)	Co-P-C7	118.2(5)	N-C5-C6	117.4(10)
Co-C14	206(2)	P-C7	183.0(12)	Co-P-C8	115.4(5)	Co-C5-C6	126.1(8)
Co-M	170	P-C8	179.3(18)	Co-P-C9	110.0(5)		
O1....O2	273(1)	P-C9	181.8(12)				

Tab. 2. Atomparameter von **1a** · H₂O. Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + k^2 h^2 B_{22} + l^2 c^{*2} B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2klb^* c^* B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Co	0.5676(2)	0.12960(6)	-0.2716(1)	2.27(7)	2.39(6)	1.90(6)	0.03(7)	1.27(5)	-0.02(5)
I	0.2980(1)	0.09028(3)	0.22455(7)	5.75(5)	4.16(4)	2.89(3)	0.23(4)	1.47(3)	0.15(3)
P	0.5748(4)	0.1126(1)	-0.0900(3)	3.2(1)	3.4(1)	2.5(1)	0.3(1)	1.8(1)	0.5(1)
O1	0.4363(9)	0.1944(3)	-0.2977(6)	2.0(3)	2.2(3)	2.7(3)	0.4(3)	0.8(3)	-0.3(2)
C1	0.2552(15)	0.1944(4)	-0.4179(10)	3.2(5)	2.1(5)	3.4(5)	0.1(4)	2.2(5)	0.1(4)
C2	0.2547(17)	0.2201(5)	-0.5392(11)	4.3(6)	3.9(6)	3.5(5)	0.9(5)	2.5(5)	1.6(4)
C3	0.13089(15)	0.2241(4)	-0.3945(11)	2.7(6)	2.8(5)	4.5(6)	0.4(4)	2.0(5)	-0.3(4)
N	0.1998(12)	0.1326(3)	-0.4526(7)	2.5(4)	2.6(4)	1.8(3)	-0.2(4)	0.9(3)	-0.6(3)
C4	0.0024(16)	0.1179(5)	-0.5603(11)	2.9(6)	4.8(6)	3.9(6)	0.0(5)	1.4(5)	0.1(5)
C5	0.3430(15)	0.0982(4)	-0.3900(9)	3.0(5)	3.5(5)	1.4(4)	1.0(5)	1.3(4)	0.3(4)
C6	0.1991(17)	0.0358(5)	-0.4236(11)	4.3(7)	2.2(5)	4.8(6)	0.2(5)	1.4(5)	0.0(5)
C7	0.7008(18)	0.0504(5)	0.0125(12)	4.7(7)	4.2(6)	4.1(6)	0.4(5)	1.9(5)	1.6(5)
C8	0.3343(19)	0.1073(6)	-0.1202(13)	5.0(7)	7.8(9)	4.7(7)	2.7(6)	3.7(6)	2.8(6)
C9	0.6875(21)	0.1697(5)	0.0321(11)	8.5(9)	3.9(6)	3.2(5)	0.0(6)	3.5(6)	0.2(5)
C10	0.7274(18)	0.1542(6)	-0.3721(14)	3.1(7)	6.5(8)	4.8(7)	1.0(6)	2.9(6)	2.9(6)
C11	0.8377(20)	0.1707(6)	-0.2387(17)	4.7(8)	5.0(8)	8.9(11)	-0.9(6)	5.4(8)	-2.0(7)
C12	0.8874(16)	0.1217(8)	-0.1554(11)	1.0(5)	12.5(12)	1.9(5)	0.6(7)	0.6(4)	0.4(7)
C13	0.8016(21)	0.0759(5)	-0.2466(16)	5.0(8)	4.5(7)	7.7(10)	1.4(6)	4.6(8)	1.7(6)
C14	0.7063(17)	0.0966(7)	-0.3767(13)	2.9(6)	8.0(9)	4.0(6)	-1.0(7)	2.2(5)	-3.1(7)
O2	0.6262(14)	0.2935(4)	0.8127(9)	4.5(5)	4.2(5)	5.0(5)	-0.5(4)	1.3(4)	-0.8(4)
H1	0.553(17)	0.267(5)	0.776(11)						
H2	0.729(17)	0.278(5)	0.866(12)						

5 pm kürzer als für eine C(sp³)–O-Einfachbindung zu erwarten (zum Vergleich C=O in Aceton: 123 pm⁸). Die Strukturparameter der Co–C5–N-Einheit lassen sich mit der Annahme eines delokalisierten π -Systems erklären, bei dem jedoch C5–N einen höheren π -Bindungsgrad besitzt als Co–C5: Der Abstand C5–N kommt mit 128 pm dem einer unkonjugierten C=N-Doppelbindung sehr nahe, doch ist auch Co–C5 (186 pm) kürzer als vergleichbare Co–C(sp²)-Bindungen in anderen C₅H₅(PR₃)CoR''-Komplexen (190–199 pm)^{3,9–11}. Der Immonium-Grenzform **A** kommt also aufgrund der Bindungslängen ein größeres Gewicht als der Carben-Grenzform **B** zu.



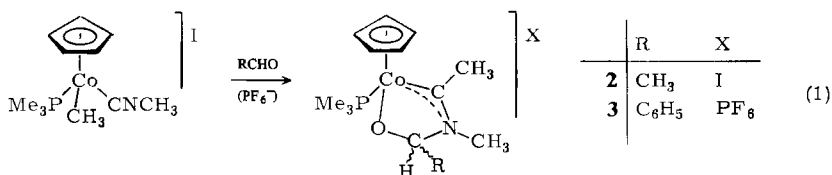
Wie an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurde¹²⁾, sind Übergänge zwischen verschiedenen Komplex-Typen mit metallgebundenem sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom generell gleitend. Die tatsächliche Elektronenverteilung hängt vom relativen π -Donor-Vermögen der an das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom gebundenen Reste ab. Im Fall von **1a** lassen die Abstandswerte Co–C5 und C5–N erkennen, daß die Amino-gruppe ein besserer π -Donor als das $C_5H_5(PMe_3)Co$ -Fragment ist.

Die Dominanz von Grenzform **A** mit der weitgehenden Lokalisierung der positiven Ladung am Stickstoffatom kommt auch darin zum Ausdruck, daß der Co–P-Abstand in dem Bereich (allerdings an dessen Obergrenze) liegt, der für *neutrale* $C_5H_5(PMe_3)CoRR'$ -Komplexe bisher gefunden wurde [$C_5H_5(PMe_3)CoC(NR)NMeC(S)$: R = Me 214.9(3), R = Ph 216.0(4)⁹⁾; $C_5H_5(PMe_3)CoS_2$ 219.0(2) pm¹³⁾]. In den leicht unterschiedlichen Co–C(Cp)-Abständen von **1a** spiegeln sich die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der übrigen Liganden wider. Für das zu O1 *trans*-ständige Kohlenstoffatom C13 findet sich der kürzeste Abstand (205 pm), eine Situation, wie sie ähnlich auch in einem Metalla-Heterocyclus mit Rhodium als Metallatom beobachtet wird¹⁾.

Aufgrund der Bindungsverhältnisse ist die Co–C5–N–C1-Einheit einschließlich der Methyl-Kohlenstoffatome C4 und C6 fast planar: Die Ebenen Co, C5, N, C6 und C5, N, C1, C4 schließen einen Torsionswinkel von nur 3.8° ein. Das Ring-Sauerstoffatom O1 liegt 34 pm außerhalb der Ebene der vier übrigen Atome des Metalla-Fünfrings, und zwar auf der dem Phosphan-Liganden zugewandten Seite.

Metalla-Heterocyclus aus Aldehyden

Acet- und Benzaldehyd reagieren ebenfalls sehr rasch mit $[C_5H_5CoCH_3(CNCH_3)PMe_3]I$. Während das mit CH_3CHO erhaltene Cycloaddukt **2** als Iodid analysenrein anfällt, empfiehlt es sich, die mit C_6H_5CHO gebildete Verbindung in das PF_6^- -Salz **3** zu überführen, was vorteilhaft mit NH_4PF_6 in einem Ethanol/2-Propanol-Gemisch gelingt.



Wie aus dem Formelbild in Gl. (1) hervorgeht, sollten die Metalla-Heterocyclus in Form von zwei Diastereomeren vorliegen. In dem einen wäre der Rest R zum PMe_3 -Liganden hin, in dem anderen von diesem weggeneigt. Das 1H -NMR-Spektrum von **3** zeigt im Bereich der C_5H_5 -Protonen zwei Signale im Verhältnis 4:1 (Tab. 3), was auf die bevorzugte Bildung eines Diastereomeren hinweist. Wir vermuten, daß dies aus sterischen Gründen dasjenige mit dem vom Phosphan wegzeigenden Phenylring ist. Für die $N(CH_3)$ - und $C(CH_3)$ -Protonen von **3** sind ebenfalls zwei Signalgruppen im Intensitätsverhältnis 4:1 zu beobachten. Im 1H -NMR-Spektrum von **2** tritt für die C_5H_5 - und PMe_3 -Protonen nur jeweils ein Signal auf. In diesem Fall ist lediglich aufgrund der Beobachtung von zwei praktisch intensitätsgleichen Singulets für die $OC(H)CH_3$ -

Protonen zu schließen, daß die beiden Diastereomeren im Verhältnis 1:1 entstehen, d. h. daß bei der Bildung des Cycloaddukts eine asymmetrische Induktion ausbleibt.

Tab. 3. ^1H -NMR-Daten der Metalla-Heterocyclen **1–6**, **10** und **11** (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Solvens ^{a)}	C_5H_5 δ (d)	$J(\text{PH})$	PMe_3 δ (d)	$J(\text{PH})$	$\text{C}(\text{CH}_3)_2$ δ	$J(\text{HH})$	NR δ	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	$\text{CRR}'^{\text{b)}$ δ (s)
1b	A	5.37	0.5	1.57	11.8	3.07 (q)	0.6	3.37 (dq)	1.4	0.6	1.37 1.30
1c	N	5.30	0.5	1.55	11.8			3.33 (d)	1.4		1.37 1.30
2	N	5.32	0.5	1.58	11.9	2.95 (br)		3.30 (br)			1.33 ^{c)} 1.23 ^{e)}
3	A	5.50 ^{e)} 5.32 ^{e)}	0.6 0.4	1.67	12.0	d)		d)			7.47 ^{e)} 7.37 ^{e)}
4	N	5.52	0.6	1.63	11.9	3.16 (br)		3.46 (dq)	1.4	0.6	1.54 1.50
5	N	5.76	0.8	1.73	12.0	3.25 (q)	0.6	3.65 (dq)	1.4	0.6	1.80 1.67
6^{e)}	N	5.90	0.9	1.83	12.0	3.27 (dq) ^{f)}	0.6	3.73 (dq)	1.4	0.6	1.83 1.70
10	N	5.75	0.6	1.73	12.0	3.22 (br)		3.58 (br)			g)
11^{h)}	N	5.88	0.8	1.82	11.8	3.23 (br)		3.68 (br)			g)

a) A = $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, N = $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$. – b) Für R = H (im Fall von **2**, **3**, **10**, **11**) ist das Signal dieses Protons nicht lokalisierbar. – c) Signal eines Diastereomeren; Erläuterung siehe Text. – d) Signale der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen sind nicht mehr getrennt auflösbar; man beobachtet zwei Multipletts bei $\delta = 3.27$ und 3.12 im Intensitätsverhältnis 4:1. – e) $\delta(\text{OCH}_3) = 3.83$ (s). – f) $J(\text{PH}) = 0.6$ Hz. – g) Signal der $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ -Protonen durch PMe_3 -Signal verdeckt. – h) $\delta(\text{OCH}_3) = 3.88$ (s) und 3.73 (s); siehe Text.

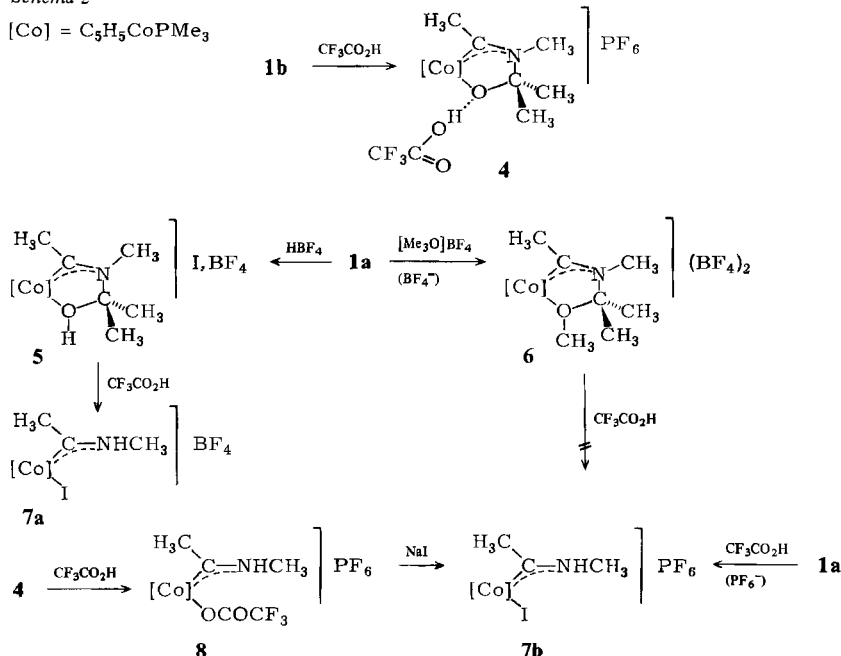
Reaktionen mit Elektrophilen

Der durch die Röntgenstrukturanalyse von **1a** · H_2O bestätigte Befund, daß das Sauerstoffatom des CoOCNC -Fünfrings zur Bildung einer H-Brückenbindung mit einem Wassermolekül befähigt ist, deutete an, daß an den Metalla-Heterocyclen vermutlich auch elektrophile Additionen möglich sind. Die Einwirkung von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ auf **1b** ergibt tatsächlich ein 1:1-Addukt **4** (Schema 2) dessen ^1H -NMR-Spektrum demjenigen der Ausgangsverbindung ähnlich ist. Das unveränderte Auftreten von zwei Signalen für die Methylgruppen der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Einheit zeigt, daß deren diastereotope Umgebung erhalten geblieben ist und nach wie vor ein intaktes Ringsystem vorliegt. Der Wert der Äquivalentleitfähigkeit sowie der gescheiterte Versuch, das Produkt zu einem Bis(hexafluorophosphat)-Komplex umzufällen, sprechen jedoch gegen das Vorliegen eines Dikations. Wir nehmen an, daß in **4** ein Molekül $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ähnlich fest wie das Wassermolekül in **1a** · H_2O mit dem Ring-Sauerstoffatom assoziiert ist.

Ein dikationischer Komplex **5** wird bei der Umsetzung von **1a** mit HBF_4 in Ether/Nitromethan erhalten. Das braunrote, luftstabile Komplexsalz zeigt im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu **1a** eine deutliche Tieffeldverschiebung aller Signale; außerdem ist der Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Singulets der $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen gewachsen. Die Äquivalentleitfähigkeit stimmt mit dem Vorliegen eines 1:2-Elektrolyten überein.

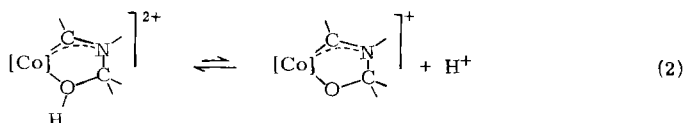
Die Reaktion von **1a** mit dem Meerwein-Reagens $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ergibt in nahezu quantitativer Ausbeute die Verbindung **6**. Ihre Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit, Luftbeständigkeit) und spektroskopischen Daten (IR, ^1H -NMR) sind denen von **5** sehr ähnlich. Ein charakteristischer Unterschied zwischen **5** und **6** zeigt sich jedoch in der Reaktivität gegenüber Trifluoressigsäure. Während **6** völlig inert ist und auch nach 15stündigem Erwärmen einer Nitromethanolösung auf 90°C (mit einem ca. 5fachen Überschuß an $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) unverändert vorliegt, reagiert **5** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei 60°C unter Ringspaltung und Eliminierung von Aceton zu **7a**. Das entsprechende PF_6 -Salz **7b** ist direkt aus **1a** und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ zugänglich.

Schema 2



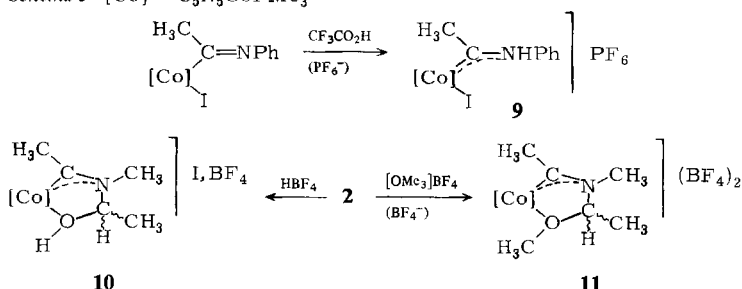
Der mit **7a, b** strukturell vergleichbare Aminocarben-Komplex **8** wird beim Erwärmen von **4** mit Trifluoressigsäure erhalten. Er reagiert mit NaI unter Verdrängung des Trifluoracetats zu **7b** (Schema 2). Ligandenaustauschreaktionen dieser Art sind bekannt und von uns kürzlich auch zur Synthese von Hydrido- und Alkylcobalt- und -rhodium-Verbindungen genutzt worden¹⁴⁻¹⁶). Die ^1H -NMR-Spektren von **7** und **8** zeigen zwar an, daß jeweils nur ein Isomeres vorliegt, lassen jedoch keine Entscheidung darüber zu, ob es dasjenige mit den Methylgruppen in *E*- oder *Z*-Stellung ist.

Die Tatsache, daß **5** mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ reagiert, **6** jedoch inert ist, läßt einige Rückschlüsse auf den Mechanismus der Ringspaltung zu. Da die $\text{O}-\text{H}$ -Bindung eines Oxoniumkations $[\text{OHR}_2]^+$ leichter als die $\text{O}-\text{C}$ -Bindung eines solchen Teilchens dissoziiert, wäre es denkbar, daß für das Komplexbildung von **5** in Lösung ein, wenn auch sehr einseitig liegendes, Gleichgewicht gemäß Gl. (2) existiert.



Das Monokation ist – wie die Reaktivität von **1a** gegenüber $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ und Nitrilen^{3,17} zeigt – leicht zu einem Austausch der $\text{OC}(\text{CH}_3)_2$ -Einheit fähig, wobei intermediär vermutlich ein Teilchen mit einer $\text{Co}-\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3$ -Gruppierung entsteht. Dieses sollte mit Iodid (das als Gegenion in **5** vorliegt) zu **7a** reagieren. Da in der postulierten Zwischenstufe das Metall nur eine 16-Elektronen-Konfiguration besitzt und koordinativ ungesättigt ist, dürfte die Weiterreaktion sehr rasch ablaufen und das Intermediat sich daher einem spektroskopischen Nachweis entziehen.

Schema 3 $[\text{Co}] \equiv \text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$



Die Synthese des zu **7b** analogen Aminocarbon-Komplexes **9** gelingt aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NPh})(\text{PMe}_3)\text{I}]$ und $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$. Die spektroskopischen Daten (Tab. 4) weisen auch hier auf das Vorliegen nur eines Isomeren hin. Die Protonierung des mit Acetaldehyd erhaltenen Heterocyclus **2** mit HBF_4 in Ether liefert mit 70% Ausbeute die Verbindung **10**, die ebenso wie **5** ein 1:2-Elektrolyt ist. Aus **10** und Trifluoressigsäure bildet sich – wie ein Versuch im NMR-Rohr zeigt – der Komplex **7a**, wobei

Tab. 4. ^1H -NMR-Daten der Aminocarbon- und η^1 -Imidoylecobalt(III)-Komplexe **7–9** und **12–17**, in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	C_5H_5 δ (d)	$J(\text{PH})$	PMe_3 δ	$J(\text{PH})/\text{N}$	$\text{C}(\text{CH}_3)$ δ	$J(\text{HH})$	$\text{NR}^{\text{a})}$ δ
7b	5.62	0.6	1.93 (d)	11.3	2.95 (q)	0.6	3.63 (ddq) ^{b)}
8	5.76	0.6	1.70 (d)	12.1	2.95 (q)	0.6	3.52 (ddq) ^{b)}
9	5.73	0.7	1.98 (d)	11.2	2.93 (s)		7.50 (br)
12	5.30	0.8	1.53 (vt)	10.4	2.23 (s)		3.20 (br)
13	5.30	0.8	1.67 (vt)	10.4	2.53 (s)		1.30 (s)
14	5.50	0.8	1.75 (vt)	10.4	2.35 (s)		6.93 (m)
15	5.82	0.8	1.93 (vt)	10.8	2.90 (br)		3.57 (br)
16	5.90	1.0	2.03 (vt)	10.8	2.97 (s)		1.77 (s)
17	6.03	1.0	2.10 (vt)	10.8	2.90 (s)		7.50 (m)

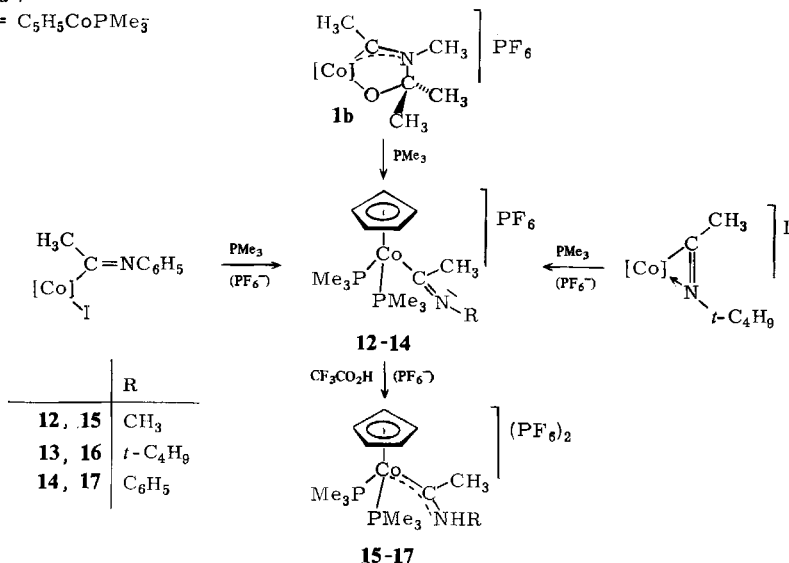
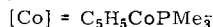
^{a)} Signal des NHR -Protons (für **7–9** und **15–17**) nicht lokalisierbar. – ^{b)} $J(\text{PH}) = 1.4$; $J(\text{HH}) = 4.4$ und 0.6 Hz.

ein analoger Reaktionsverlauf wie oben diskutiert anzunehmen ist. Die Methylierung von **2** führt sehr wahrscheinlich zu der Verbindung **11**, die nicht analytisch, sondern nur spektroskopisch charakterisiert wurde (Tab. 3). Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **11** ist zu ersehen, daß auch hier – wie bei dem nicht-methylierten Komplex **2** – zwei Diastereomere in etwa gleichem Mengenverhältnis vorliegen.

η^1 -Imidoylecobalt(III)-Komplexe

Die Bereitwilligkeit des in **1a** und **b** vorliegenden Heterocyclus, mit Nitrilen, Isothiocyanaten, Thioketonen etc. zu reagieren^{17–19}, war der Anlaß, auch die Reaktivität des Ringsystems gegenüber Phosphanen zu untersuchen. Tatsächlich bildet sich beim Erwärmen einer Nitromethan-Lösung von **1b** mit PMe_3 sehr rasch unter Abspaltung von Aceton und Addition des Phosphans an das Metall der η^1 -Imidoylecobalt(III)-Komplex **12**, ein tiefgelber, luftstabiler Feststoff. Die dazu analogen Verbindungen **13** und **14** sind aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NPh})(\text{PMe}_3)]\text{I}$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{N-}t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{PMe}_3]\text{I}$ erhältlich. Bei diesen Synthesereaktionen findet in einem Fall ein Ligandenaustausch von Iodid gegen PMe_3 , im anderen Fall eine Öffnung des CoCN -Dreirings statt. Die hierbei erfolgende Umwandlung einer η^2 - in eine η^1 -Imidoyle-Metall-Gruppierung hat in der Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NR})(\text{CO})_2\text{PPh}_3$ aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NR})(\text{CO})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) und PPh_3 eine Parallele²⁰.

Schema 4



Dank der Basizität des Imidoyle-Stickstoffatoms lassen sich **12–14** mit Trifluoressigsäure glatt protonieren und ergeben die PF_6 -Salze der dikationischen Aminocarbencobalt(III)-Komplexe **15–17**. Es sind dies hellgelbe, kristalline Feststoffe, deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keinen Hinweis darauf geben, daß ein *E/Z*-Isomeren-Gemisch vorliegt. Die sterische Wechselwirkung des Restes *R* mit den beiden Phosphan-Liganden ist ver-

mutlich so groß, daß nur das Isomere mit den Substituenten R und CH₃ in Z-Stellung an der C – N-Bindung gebildet wird.

In den IR-Spektren der Aminocarbon-Komplexe ist die CN-Valenzschwingung im Vergleich mit den η^1 -Imidoylecobalt-Verbindungen erwartungsgemäß nach tieferen Wellenzahlen verschoben, wobei der Wert von **17** auf eine zusätzliche Konjugation der Cobalt-Carbon-Einheit mit dem Phenylring hindeutet. Parallel zur Reduzierung der CN-Frequenz ist auch eine Abnahme der $\nu(\text{NH})$ -Werte festzustellen, was auf eine Schwächung der N – H-Bindung beim Übergang von **15** nach **17** schließen läßt.

Fazit

Die vorliegende Arbeit lehrt, daß der durch Wechselwirkung der Metall-Base C₅H₅Co(CNCH₃)PMe₃ mit Methyljodid gebildete Komplex [C₅H₅CoCH₃(CNCH₃)PMe₃]I sehr reaktiv ist und mit Aldehyden und Ketonen zu den neuartigen, fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen **1** – **3** reagiert. Dabei entsteht vermutlich primär eine Verbindung mit einer Co – C(CH₃) = NCH₃-Gruppierung, die sich wie ein 1,3-Dipol verhält und mit den C = O-haltigen Substraten eine [3 + 2]-Cycloaddition eingeht. Dieser Vorgang ist insofern bemerkenswert, als aufgrund der klassischen Studien von *Huisgen* et al. die dipolare Aktivität von Carbonylverbindungen nicht sonderlich groß ist²¹⁾, d. h. die verwendeten Aldehyde und Ketone eine nur wenig aktivierte C = O-Doppelbindung besitzen. Für die nachgewiesene rasche und ergiebige Bildung der Cycloaddukte **1** – **3** gibt wahrscheinlich die hohe Polarität der Co – C(CH₃) = NCH₃-Gruppierung sowie die Elektrophilie des Cobaltatoms in der primären Zwischenverbindung den Ausschlag.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn J. Riede für Diffraktometermessungen sehr zu Dank verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen C₅H₅Co(CNCH₃)PMe₃, [C₅H₅CoCH₃(CNCH₃)PMe₃]I, [C₅H₅Co(η^2 -C(CH₃)N-*t*-C₄H₉)PMe₃]I, [C₅H₅Co(η^1 -C(CH₃)NC₆H₅)(PMe₃)I]²⁾ und PMe₃²²⁾ wurden nach Literaturangabe dargestellt. – NMR: Varian EM 360 und XL 100. – IR: Perkin-Elmer 283. – Äquivalentleitfähigkeit Λ in Nitromethan.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2,2,3,4-tetramethyl-1-oxa-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphancobalt-iodid (**1a**): Eine Lösung von 766 mg (2.0 mmol) [C₅H₅CoCH₃(CNCH₃)PMe₃]I in 10 ml Aceton wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 750 mg (85%), $\Lambda = 79 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C₁₄H₂₆CoINOP (441.2) Ber. C 38.12 H 5.94 Co 13.36 N 3.17
Gef. C 37.71 H 5.92 Co 13.12 N 3.08

Die entsprechende [2,2,3-Trimethyl-4-(trideuteriomethyl)-1-oxa-3-azonia-3-buten-1,4-diyl]-cobalt-Verbindung **1c** wird durch Umsetzung äquimolarer Mengen C₅H₅Co(CNCH₃)PMe₃ und CD₃I in Aceton erhalten. Die Charakterisierung erfolgte durch das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 3).

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2,2,3,4-tetramethyl-1-oxa-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (**1b**): Eine Lösung von 441 mg (1.0 mmol) **1a** in 5 ml Nitromethan wird mit einer Lösung von 253 mg (1.0 mmol) AgPF_6 in 2 ml Nitromethan versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird filtriert und das Filtrat auf ca. 2 ml eingengt. Nach Zugabe von Ether erhält man einen dunkelbraunen, luftstabilen Feststoff, der mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 363 mg (79%), $\Lambda = 88 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1560 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{CoF}_6\text{NOP}_2$ (459.2) Ber. C 36.62 H 5.71 Co 12.83 N 3.05

Gef. C 36.09 H 5.79 Co 12.90 N 3.11

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2,3,4-trimethyl-1-oxa-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-iodid (**2**): Die Darstellung erfolgt analog zu **1a** mit Acetaldehyd statt Aceton. Brauner, luftstabiler Feststoff. Ausb. 75%, $\Lambda = 76 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1575 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{CoI NOP}$ (427.2) Ber. C 36.56 H 5.67 Co 13.80 N 3.28

Gef. C 36.57 H 5.83 Co 13.58 N 3.26

(η^5 -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-phenyl-1-oxa-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (**3**): Eine Lösung von 383 mg (1.0 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3\text{-(CNCH}_2)_2\text{PMe}_3]\text{I}$ in 10 ml Benzaldehyd wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag, der mehrmals mit Ether gewaschen und in 3 ml Ethanol/2-Propanol (1:1) gelöst wird. Die Lösung wird mit 163 mg (1.0 mmol) NH_4PF_6 versetzt, der ausgefallene mikrokristalline Feststoff abfiltriert und nacheinander mit wenig Ethanol/2-Propanol (1:1), Ether und Pentan gewaschen. Ausb. 345 mg (68%), $\Lambda = 85 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1570 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CoF}_6\text{OP}_2$ (507.3) Ber. C 42.62 H 5.17 Co 11.62 N 2.76

Gef. C 41.66 H 5.38 Co 11.43 N 2.47

Darstellung des 1:1-Addukts von **1b** und Trifluoressigsäure (**4**): Eine Lösung von 230 mg (0.50 mmol) **1b** in 2 ml Nitromethan wird tropfenweise mit 0.05 ml (0.50 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Die Lösung wird danach sofort auf die Hälfte des Volumens eingengt und das Produkt durch Zugabe von 5 ml Ether gefällt. Das erhaltene braune Pulver wird aus Nitromethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 209 mg (73%), $\Lambda = 75 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1565 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{CoF}_9\text{NO}_3\text{P}_2$ (573.3) Ber. C 33.53 H 4.75 Co 10.28 N 2.44

Gef. C 33.37 H 4.86 Co 9.97 N 2.93

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2,2,3,4-tetramethyl-1-oxonia-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-iodid-tetrafluoroborat (**5**): Eine Lösung von 220 mg (0.50 mmol) **1a** in 3 ml Nitromethan wird mit 0.5 ml einer 54proz. Lösung von HBF_4 in Ether versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **4** beschrieben. Man erhält braunrote luftstabile Kristalle. Ausb. 206 mg (78%), $\Lambda = 139 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) \approx 1550 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BCoF}_4\text{INOP}$ (529.0) Ber. C 31.79 H 5.14 Co 11.14 N 2.65

Gef. C 32.29 H 5.36 Co 11.32 N 2.58

(η^5 -Cyclopentadienyl)[1,2,2,3,4-pentamethyl-1-oxonia-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-bis(tetrafluoroborat) (**6**): Eine Lösung von 220 mg (0.50 mmol) **1a** in 3 ml Nitromethan wird portionsweise mit 150 mg (1.0 mmol) $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird danach auf ca. 1 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 5 ml Ether gefällt. Es resultiert ein rotbrauner, luftstabiler Feststoff, der mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 221 mg (88%), $\Lambda = 158 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) \approx 1550 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{CoF}_8\text{NOP}$ (502.9) Ber. C 35.82 H 5.81 Co 11.72 N 2.79

Gef. C 36.18 H 6.08 Co 11.70 N 2.76

Reaktion von 4 mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_3)(\text{PMe}_3)]\text{BF}_4$ (7a): Eine Lösung von 29 mg (0.050 mmol) **4** in 0.5 ml $[\text{D}_3]$ Nitromethan wird in einem NMR-Rohr 2 h auf 60 °C erwärmt. Die NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt, daß praktisch quantitativ Aceton und **7a** entstehen. Das Produkt wurde durch spektroskopischen Vergleich mit dem entsprechenden PF_6 -Salz **7b** identifiziert.

(η^5 -Cyclopentadienyl)iido[methyl(methylamino)carben](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (7b): Eine Lösung von 220 mg (0.50 mmol) **1a** in 3 ml Nitromethan wird mit 0.1 ml (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 2 h bei 60 °C gerührt. Der nach Abziehen des Solvens verbleibende Rückstand wird mit 86 mg (0.52 mmol) NH_4PF_6 vermischt und nach Zugabe von 3 ml Methanol 5 min gerührt. Es entsteht ein dunkelbrauner Feststoff, der zweimal mit wenig Methanol sowie mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 210 mg (79%), $\Lambda = 77 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3220$, $\nu(\text{CN}) = 1570 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{CoF}_6\text{INP}_2$ (529.1) Ber. C 24.97 H 4.00 Co 11.14 N 2.65
Gef. C 25.25 H 3.97 Co 11.27 N 2.55

(η^5 -Cyclopentadienyl)[methyl(methylamino)carben](trifluoracetato)(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (8): Eine Lösung von 286 mg (0.50 mmol) **4** in 3 ml Nitromethan wird mit 0.1 ml (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 2 h bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand zweimal mit wenig Methanol gewaschen und aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält einen rotbraunen, luftstabilen Feststoff. Ausb. 170 mg (65%), $\Lambda = 84 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3300$, $\nu(\text{CN}) = 1590 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{CoF}_9\text{NO}_2\text{P}_2$ (515.2) Ber. C 30.31 H 4.11 Co 11.44 N 2.72
Gef. C 30.61 H 4.12 Co 11.10 N 2.81

Darstellung von 7b aus 8: Eine Lösung von 154 mg (0.30 mmol) **8** und 45 mg (0.30 mmol) NaI in 3 ml Aceton wird 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf ca. 1 ml eingengt und mit 5 ml Ether versetzt. Es entsteht ein dunkelbrauner Feststoff, der NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe charakterisiert wird. Ausb. 165 mg (62%).

(η^5 -Cyclopentadienyl)iido[methyl(phenylamino)carben](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (9): Eine Lösung von 244 mg (0.50 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{PMe}_3)]$ in 3 ml Aceton wird mit 0.05 ml (0.50 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt und 5 min bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog wie für **7b** beschrieben. Man erhält dunkelbraune, luftstabile Kristalle, Ausb. 257 mg (87%), $\Lambda = 83 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3160$, $\nu(\text{CN}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CoF}_6\text{INP}_2$ (591.1) Ber. C 32.51 H 3.92 Co 9.97 N 2.37
Gef. C 32.36 H 3.91 Co 9.86 N 2.19

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2,3,4-trimethyl-1-oxonia-3-azonia-3-buten-1,4-diy]l(trimethylphosphan)cobalt-iodid-tetrafluoroborat (10): Eine Lösung von 214 mg (0.50 mmol) **2** in 3 ml Nitromethan wird mit 0.5 ml einer 54proz. Lösung von HBF_4 in Ether versetzt und sofort analog zu **4** aufgearbeitet. Braune, luftstabile Kristalle. Ausb. 180 mg (70%), $\Lambda = 144 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{BCoF}_4\text{INOP}$ (515.0) Ber. C 30.32 H 4.89 Co 11.44 N 2.72
Gef. C 29.90 H 5.15 Co 11.10 N 2.73

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^1 -N-methylacetimidoyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (12): Eine Lösung von 230 mg (0.50 mmol) **1b** in 3 ml Nitromethan wird mit 0.05 ml (0.50 mmol) PMe_3 versetzt und 10 min bei 60 °C gerührt. Nach Einengen auf ca. 1 ml und Zugabe

von 5 ml Ether erhält man einen gelben, luftstabilen Feststoff, der aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 217 mg (91%), $\Lambda = 80 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1610 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CoF}_6\text{NP}_3$ (477.2) Ber. C 35.24 H 6.13 Co 12.35 N 2.93
Gef. C 35.44 H 6.27 Co 11.96 N 3.27

(η^1 -*N*-*tert*-Butylacetimidoyl)(η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (13): Eine Lösung von 213 mg (0.50 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-N-}t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{PMe}_3]\text{I}$ und 0.05 ml (0.50 mmol) PMe_3 in 3 ml Nitromethan wird 10 min bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit 84 mg (0.51 mmol) NH_4PF_6 vermischt und mit 2 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert und zweimal mit wenig Methanol sowie mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 208 mg (81%), $\Lambda = 79 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1610 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CoF}_6\text{NP}_3$ (519.3) Ber. C 39.32 H 6.79 Co 11.35 N 2.70
Gef. C 39.38 H 7.13 Co 11.08 N 3.14

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^1 -*N*-phenylacetimidoyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (14): Die Darstellung erfolgt, ausgehend von 223 mg (0.50 mmol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\eta^1\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-NC}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3]\text{I}$ und 0.05 ml (0.50 mmol) PMe_3 , analog zu 13. Gelbe, luftstabile Kristalle. Ausb. 170 mg (65%), $\Lambda = 85 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 1610 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{CoF}_6\text{NP}_3$ (539.3) Ber. C 42.32 H 5.79 Co 10.93 N 2.60
Gef. C 41.84 H 5.96 Co 10.79 N 2.37

(η^5 -Cyclopentadienyl)[methyl(methylamino)carben]bis(trimethylphosphan)cobalt-bis(hexafluorophosphat) (15): Die Lösung von 239 mg (0.50 mmol) 12 in 3 ml Aceton wird mit 0.1 ml (1.0 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Nach raschem Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit 84 mg (0.51 mmol) NH_4PF_6 vermischt und mit 2 ml Methanol versetzt. Es bildet sich ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag, der mit wenig Methanol sowie mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 256 mg (82%), $\Lambda = 174 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3400$, $\nu(\text{CN}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{CoF}_{12}\text{NP}_4$ (623.2) Ber. C 26.98 H 4.85 Co 9.46 N 2.25
Gef. C 27.29 H 5.25 Co 9.48 N 2.50

[(*tert*-Butylamino)(methyl)carben](η^5 -cyclopentadienyl)bis(trimethylphosphan)cobalt-bis(hexafluorophosphat) (16): Darstellung analog zu 15, ausgehend von 260 mg (0.50 mmol) 13. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 286 mg (86%), $\Lambda = 167 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3375$, $\nu(\text{CN}) = 1550 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{CoF}_{12}\text{NP}_4$ (665.3) Ber. C 30.69 H 5.45 Co 8.86 N 2.11
Gef. C 30.90 H 5.39 Co 8.55 N 2.09

(η^5 -Cyclopentadienyl)[methyl(phenylamino)carben]bis(trimethylphosphan)cobalt-bis(hexafluorophosphat) (17): Die Darstellung erfolgt analog zu 15, ausgehend von 270 mg (0.50 mmol) 14. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 290 mg (85%), $\Lambda = 165 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – IR (KBr): $\nu(\text{NH}) = 3350$, $\nu(\text{CN}) = 1525 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{CoF}_{12}\text{NP}_4$ (685.3) Ber. C 33.30 H 4.70 Co 8.60 N 2.04
Gef. C 33.01 H 4.82 Co 8.75 N 1.93

Röntgenstrukturanalyse von 1a · H₂O*): Einkristalle wurden durch Zugabe von nicht-absoluiertem Aceton zu dem Kristallpulver von 1a nach 15 h Stehenlassen bei Raumtemp. erhalten. Der

*) Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50837, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Einbau eines Wassermoleküls in das Kristallgitter wird durch die Elementaranalyse bestätigt (für $C_{14}H_{28}CoNO_2P$ Ber. C 36.62, H 6.15, Gef. C 36.45, H 6.08). Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 810.5(6)$, $b = 2385(2)$, $c = 1153.3(7)$ pm, $\beta = 122.22(5)^\circ$, $V = 1886 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$, $d(\text{ber.}) = 1.62$ g/cm³. – Ein Kristall der ungefähren Größe $0.2 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex-P 2_1 -Diffraktometer montiert. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Zellkonstanten wurden 2860 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48.5^\circ$ gemessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm), die anschließend einer Lorentz- und Polarisations-Korrektur, aber keiner Absorptions-Korrektur ($\mu = 25.9$ cm⁻¹) unterworfen wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode (die H-Atome wurden weitgehend durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert), Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (die Wasserstoffparameter wurden konstant gehalten) nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren laut International Tables). Für 2135 Reflexe mit $F_o \geq 3.92\sigma$ konvergierten R und R_w gegen 0.061 ($1/w = \sigma(F_o)^2 + F_o^2$). Die abschließenden Atomparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben.

- 1) II. Mitteil.: H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, Chem. Ber. **116**, 2848 (1983).
- 2) H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet. Chem. **209**, 197 (1981).
- 3) H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, Angew. Chem. **93**, 305 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 301 (1981).
- 4) H. Werner, Pure Appl. Chem. **54**, 177 (1982).
- 5) H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).
- 6) M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, W. L. Steffen und T. W. Turney, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 32.
- 7) H. Werner und R. Werner, Chem. Ber. **115**, 3766 (1982).
- 8) T. Iijima, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3526 (1972).
- 9) H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, Chem. Ber. **115**, 3069 (1982).
- 10) R. G. Gastingier, M. D. Rausch, D. A. Sullivan und G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. **98**, 719 (1976).
- 11) Y. Wakatsuki, K. Aoki und H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1123 (1979).
- 12) 12a) U. Schubert in Transition Metal Carbene Complexes, S. 73, Verlag Chemie, Weinheim 1983. – 12b) U. Schubert, Coord. Chem. Rev., im Druck.
- 13) Ch. Burschka, K. Leonhard und H. Werner, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 30 (1980).
- 14) W. Hofmann und H. Werner, Chem. Ber. **115**, 119 (1982).
- 15) H. Werner und J. Wolf, Angew. Chem. **94**, 309 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 296 (1982).
- 16) H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, J. Organomet. Chem. **243**, C 63 (1983).
- 17) B. Heiser, A. Kühn und H. Werner, Chem. Ber. **118**, 1531 (1985), nachstehend.
- 18) B. Heiser, Dissertation, Univ. Würzburg 1983.
- 19) L. Hee, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 20) R. D. Adams und D. F. Chodosh, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6544 (1977).
- 21) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).
- 22) W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **4**, 149 (1974).

[120/84]