

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, IV¹⁾

Nitrile als Synthesebausteine für Metalla-Heterocyclen: Neuartige cyclische Vinylcobalt- und (Aminocarben)cobalt(III)-Komplexe

Bernd Heiser, Alfred Kühn und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 4. April 1984

Bei der Reaktion von $[C_5H_5CoCH_3(CNCH_3)PMMe_3]I$ (2) oder $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]PF_6$ (3) mit Nitrilen RCN ($R = CH_3, C_6H_5, CH = CH_2, CH = CHMe, CMe = CH_2, c-C_3H_5, NH_2, NMe_2, SME$) entstehen nahezu quantitativ die Metalla-Heterocyclen $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(R)NH]X$ (4 – 12). Die Röntgenstrukturanalyse von **4a** ($R = CH_3; X = I$) beweist, daß der fünfgliedrige CoCNCN-Heterocyclus völlig planar ist und auch die Kohlenstoffatome der Substituenten an C, N und C in der Ringebene liegen. Das Ring-NCN-Fragment ist aufgrund der Bindungslängen mit der N=C–N-Gruppierung eines Amidins gut vergleichbar. Die Protonierung der Verbindungen 4 – 12 führt zu den [Amino(methyl)carbenecobalt(III)-Komplexen $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(R)NH](PF_6)_2$ (17 – 25), die mit NaOMe wieder zu 4 – 12 reagieren. Der acide Charakter der $CoC(CH_3)$ - und NH-Protonen wird auch durch Deuterierungsexperimente belegt. Ausgehend von $C_5H_5Co(CNCH_3)PMMe_3/CH_3CN/C_2H_5I$ und $C_5H_5Co(CNC_6H_5)PMMe_3/CH_3CN/CH_3I$ wurden ebenfalls Metalla-Heterocyclen mit den Ringbausteinen $CoC(CH_3)N$, $CoC(C_2H_5)N$, $C(CH_2)N(C_6H_5)C$ und $C(CH_3)N(C_6H_5)C$ synthetisiert.

Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, IV¹⁾

Nitriles as Building Blocks for Metalla-Heterocycles: New Cyclic Vinylcobalt and (Aminocarbenecobalt(III) Complexes

The reaction of $[C_5H_5CoCH_3(CNCH_3)PMMe_3]I$ (2) or $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]PF_6$ (3) with nitriles RCN ($R = CH_3, C_6H_5, CH = CH_2, CH = CHMe, CMe = CH_2, c-C_3H_5, NH_2, NMe_2, SME$) leads to the metalla-heterocycles $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(R)NH]X$ (4 – 12) in nearly quantitative yields. The X-ray structure analysis of **4a** ($R = CH_3, X = I$) shows the presence of a planar five-membered CoCNCN heterocycle with the carbon atoms of the substituents at C, N, and C also in the ring plane. According to the bond lengths, the NCN unit of the ring can be well compared with the N=C–N skeleton of an amidine. Protonation of the compounds 4 – 12 yields the [amino(methyl)carbenecobalt(III) complexes $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(R)NH](PF_6)_2$ (17 – 25) which react with NaOMe to give again 4 – 12. The acidic nature of the $CoC(CH_3)$ and NH protons is also shown by deuteration experiments. Starting with $C_5H_5Co(CNCH_3)PMMe_3/CH_3CN/C_2H_5I$ and $C_5H_5Co(CNC_6H_5)PMMe_3/CH_3CN/CH_3I$, metalla-heterocycles containing the ring units $CoC(CH_3)N$, $CoC(C_2H_5)N$, $C(CH_2)N(C_6H_5)C$, and $C(CH_3)N(C_6H_5)C$ have also been prepared.

In der voranstehenden Arbeit wurde gezeigt¹⁾, daß die Acetimidoylcobalt-Einheit $Co - C(CH_3) = NCH_3$ ein sehr guter 1,3-Dipol ist und selbst mit wenig dipolarophilen

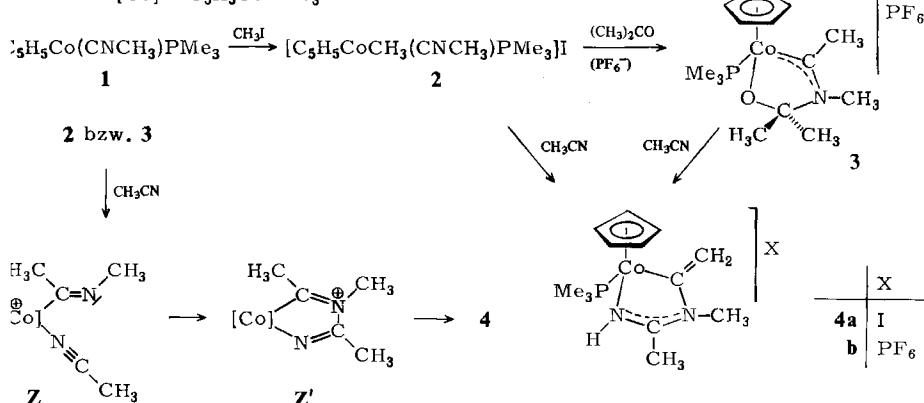
Carbonylverbindungen wie Aceton oder Acetaldehyd zu fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen des Typs $L_nCoCNCO$ reagiert. Im Zusammenhang mit diesen Studien interessierte es uns, ob auch andere Mehrfachbindungssysteme (nicht nur $C=O$) zu einer entsprechenden [3 + 2]-Cycloaddition befähigt sind und wie sich die dabei entstehenden Fünfringe gegenüber Elektrophilen verhalten. Als Zweier-Komponente wählten wir nach den Carbonylverbindungen zunächst Nitrile, deren dipolare Eigenschaften z. B. gegenüber Nitriliminen dank der klassischen Arbeiten der *Huisgen*-Schule bekannt sind²⁾. Wir berichten im folgenden über die Synthese neuartiger Cobalta-Heterocyclen aus Nitrilen, über die Kristallstruktur eines ihrer Vertreter und über die Umwandlung der primär erhaltenen Verbindungen in cyclische (Aminocarben)cobalt(III)-Komplexe. Eine kurze Notiz über einige der Resultate ist bereits erschienen³⁾.

Darstellung der Fünfring-Komplexe

$[C_5H_5(PMe_3)CoC(=CH_2)N(CH_3)C(R)NH]X$ ($X = I, PF_6$) (4 – 12)

Zur Erzeugung des 1,3-Dipols $Co - C(CH_3) = NCH_3$ kann man entweder von dem Isonitril-Komplex $C_5H_5Co(CNCH_3)PMe_3$ (**1**) bzw. der daraus mit Methyliodid entstehenden Verbindung $[C_5H_5CoCH_3(CNCH_3)PMe_3]I$ (**2**)⁴⁾ oder von dem Metalla-Heterocyclylus **3**¹⁾ (siehe Schema 1) ausgehen. Bei der Umsetzung mit Acetonitril erhält man in beiden Fällen einen roten kristallinen Feststoff (**4a** bzw. **4b**), dessen 1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) überraschenderweise nicht drei, sondern nur zwei CH_3 -Protonen-Signale enthält. Außerdem beobachtet man zwei Signalgruppen bei niedrigem Feld (d. h. im olefinischen Bereich), deren Intensität je einem Proton entspricht.

Schema 1. $[Co] = C_5H_5CoPMe_3$



Der sich daraus ergebende, in Schema 1 angegebene Strukturvorschlag wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **4a** bestätigt. Bezüglich des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß im primären, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus **2** bzw. **3** (im letzteren Fall nach Abspaltung von Aceton) die Zwischenverbindung **Z** entsteht, die in einer raschen Folgereaktion zu **Z'** und schließlich zu dem Metalla-Heterocyclylus **4** reagiert. Für den Angriff von Nucleophilen am C-Atom von Nitril-Liganden gibt es

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten der Komplexe 4 – 12, in $[\text{D}_3]$ Nitromethan (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)^{a)}

| Komplex | C_5H_5 δ (d) | $J(\text{PH})$ | PMe_3 δ (d) | $J(\text{PH})$ | NCH_3 δ (s) | R δ | $=\text{CH}_2$ δ (dd) | $J(\text{PH})$ | $J(\text{HH})$ |
|-------------------------|--|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|
| 4b ^{b)} | 5.19 | 0.4 | 1.44 | 11.5 | 3.14 | 2.20 (s) | 4.59 5.01 | 3.2 4.4 | 2.5 2.5 |
| 5 | 5.22 | 0.4 | 1.53 | 11.4 | 3.13 | 7.43 (m) | 4.70 ^{c)} | 2.6 | 2.6 |
| 6 | 5.19 | 0.4 | 1.44 | 11.5 | 3.23 | 5.99 (m) | 4.65 ^{c)} | 3.2 | 2.6 |
| 7 | 5.14 | 0.4 | 1.40 | 11.5 | 3.15 | 6.10 (m) 1.85 (m) | 4.46 ^{c)} | 3.2 | 2.6 |
| 8 | 5.24 | 0.3 | 1.50 | 11.5 | 3.20 | 5.47 (m) 1.97 (dd) ^{d)} | 4.65 ^{c)} | 3.2 | 2.5 |
| 9 | 5.23 | 0.4 | 1.43 | 11.4 | 3.35 | 0.93 (m) | 4.53 ^{c)} | 3.2 | 2.4 |
| 10 | 5.10 | 0.3 | 1.38 | 11.4 | 3.02 | e) | 4.47 5.00 | 2.6 3.8 | 2.5 2.5 |
| 11 | 5.17 | 0.5 | 1.44 | 11.5 | 3.17 | 2.87 (s) | 4.57 5.10 | 3.1 4.3 | 2.0 2.0 |
| 12 | 5.23 | 0.4 | 1.47 | 11.5 | 3.17 | 2.63 (s) | 4.63 5.07 | 2.6 4.2 | 2.6 2.6 |

a) Signal des NH-Protons nicht lokalisierbar. – b) In $[\text{D}_6]$ Aceton. – c) Signal des zweiten Protons liegt unter dem der C_5H_5 -Protonen. – d) $J(\text{HH})_{cis} = 1.1$, $J(\text{HH})_{trans} = 1.7$ Hz. – e) Signal der NH_2 -Protonen nicht lokalisierbar.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe 4 – 6 und 9 – 12, in $[\text{D}_3]$ Nitromethan (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

| Komplex | C_5H_5 δ (d) | $J(\text{PC})$ | PMe_3 δ (d) | $J(\text{PC})$ | NCH_3 δ (s) | R δ (s) | $=\text{CH}_2$ δ (d) | $J(\text{PC})$ |
|------------------------|--|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------|
| 4b | 89.93 | 1.6 | 14.98 | 33.8 | 32.88 | 19.91 | 104.11 | 5.1 |
| 5 | 89.94 | 2.2 | 15.01 | 33.8 | 35.05 | 128.65, 130.17, 132.41 | 106.12 | 5.1 |
| 6 | 89.97 | 2.2 | 15.32 | 33.1 | 33.04 | 127.35, 128.32 | 105.24 | 5.1 |
| 9 | 89.84 | 2.2 | 14.89 | 33.1 | 32.52 | 6.33, 6.43, 13.87 | 104.14 | 5.1 |
| 10 | 89.48 | 2.2 | 14.99 | 33.1 | 31.45 | | 101.91 | 4.4 |
| 11^{a)} | 89.16 | 2.2 | 14.64 | 33.1 | 35.93 | 40.38 | 103.71 | 5.1 |
| 12 | 89.78 | 2.2 | 14.85 | 33.8 | 32.49 | 13.58 | 104.14 | 5.1 |

a) In $[\text{D}_6]$ Aceton.

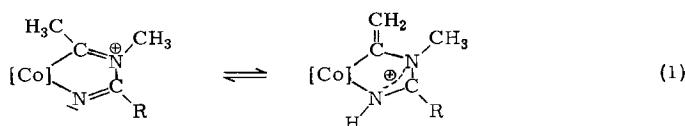
Tab. 3. IR-Daten der Komplexe 4 – 12, in KBr (ν in cm^{-1})

| | 4b | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| $\nu(\text{CC})$ | 1610 | 1590 | 1635 | 1650 | 1650 | 1600 | 1650 | 1590 | a) |
| $\nu(\text{CN})$ | 1570 | 1570 | 1560 | 1580 | 1580 | 1550 | 1590 | 1555 | 1565 |
| | 1520 | 1520 | 1505 | 1550 | 1555 | 1510 | 1550 | 1520 | 1550 |
| $\nu(\text{NH})$ | 3415 | 3380 | 3400 | 3400 | 3400 | 3400 | 3510 | 3400 | 3410 |
| | | | | | | | 3420 | | |

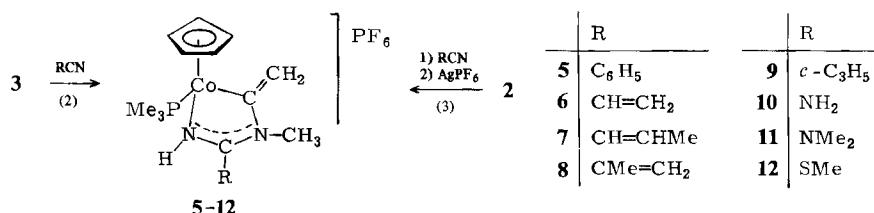
a) Bande teilweise von der höherfrequenten $\nu(\text{CN})$ -Schwingung verdeckt.

Beispiele⁵⁾, so daß die vorgeschlagene Ringbildung aus **Z** durch intramolekulare C – N-Bindungsbildung plausibel erscheint. Die im letzten Schritt erfolgende Tautomerisierung kommt ebenfalls nicht überraschend, da aus der klassischen Heterocyclenchemie ähnliche Reaktionen bekannt sind⁶⁾.

Neben Acetonitril reagieren noch zahlreiche weitere Nitrile mit **2** bzw. **3** zu einem fünggliedrigen Metalla-Heterocylus (Gl. (2) und (3)). Der Rest R des Nitrils beeinflußt dessen Bereitschaft zur Ringbildung offensichtlich nicht (oder zumindest nicht signifikant), was auch in den nahezu gleichen Reaktionszeiten bei der Synthese von **5 – 12** zum Ausdruck kommt. Erstaunlich ist, daß nicht nur die Größe von R, sondern ebenso dessen elektronische Eigenschaften für die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu bedeutungslos sind und diese Faktoren sich auch nicht auf das Gleichgewicht (1) auswirken.



Selbst im Fall der Cyanamide ist trotz des starken +M-Effekts der Aminogruppe nur eine geringe Herabsetzung der Bildungsgeschwindigkeit von **10** bzw. **11** zu beobachten. Bezuglich der Synthesebedingungen sei noch erwähnt, daß der Komplex **12** nicht wie die anderen Verbindungen durch Lösen von **1** in dem Nitril und nachfolgende Reaktion mit Methyliodid erhalten werden kann. Bereits bei Zugabe von MeSCN zu **1** entsteht sehr rasch ein gelber Niederschlag, der nach Umkristallisieren eindeutig als $C_5H_5Co(PMe_3)(CN)_2$ identifiziert werden kann⁷⁾. In Anlehnung an kürzlich publizierte Arbeiten von *Beck* et al.⁸⁾ nehmen wir an, daß die Bildung des Dicyano-Komplexes nach einem radikalischen Mechanismus verläuft.



Aus den spektroskopischen Daten der Verbindungen **4 – 12** (Tab. 1 – 3) geht hervor, daß die Metalla-Heterocyclen unabhängig von der Art des Restes R sehr wahrscheinlich gleichartig aufgebaut sind. Strukturbeweisend ist neben der C = C-Valenzschwingung im IR-Spektrum (Tab. 3) die Lage des Signals für das exocyclische $=\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatom im ^{13}C -NMR-Spektrum, die für die 9 Verbindungen nur wenig differiert.

Kristallstruktur von 4a

Der Molekülbau des Kations ist in Abb. 1, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 4 wiedergegeben. Im Kristallgitter sind zwischen dem Iodid-Ion und dem Komplexkation nur van-der-Waals-Kontakte vorhanden. Der Metalla-Heterocylus ist völ-

lig planar (maximale Abweichung der Atome Co, N1, C9, N2 und C10 aus der Ringebene 1 pm), und auch die Kohlenstoffatome C11, C12 und C13 befinden sich in der Ringebene. Das Vorliegen der exocyclischen Doppelbindung wird durch den Abstandswert C10 – C13 von 134 pm bestätigt. Der Abstand C10 – N2 ist gegenüber dem einer C – N-Einfachbindung (≈ 147 pm⁹) nur wenig verkürzt, so daß eine Konjugation mit der C = CH₂-Doppelbindung weitgehend auszuschließen ist.

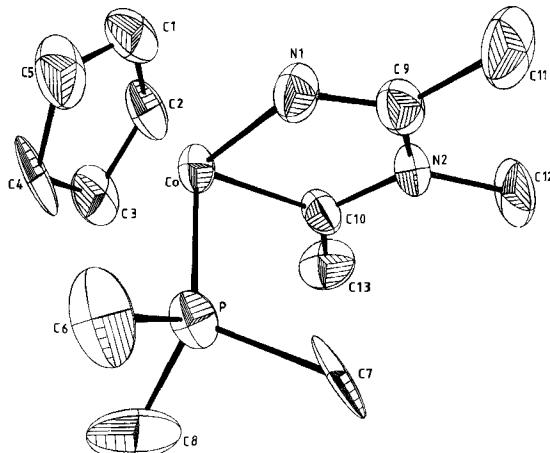
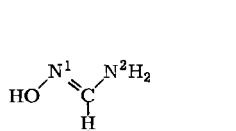


Abb. 1. Struktur des Kations von 4a

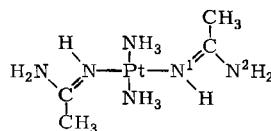
Tab. 4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) von 4a

| | | | | | |
|---------|--------|-------|--------|------------|----------|
| Co-P | 217(0) | C1-C2 | 138(2) | N1-Co-C10 | 83,3(3) |
| Co-N1 | 191(1) | C2-C3 | 143(1) | N1-Co-P | 91,2(2) |
| Co-C10 | 195(1) | C3-C4 | 146(1) | C10-Co-P | 90,9(3) |
| N1-C9 | 129(1) | C4-C5 | 141(1) | | |
| C9-N2 | 136(1) | C5-C1 | 144(1) | Co-N1-C9 | 115,3(6) |
| N2-C10 | 143(1) | | | N1-C9-N2 | 116,4(8) |
| C9-C11 | 152(1) | | | C9-N2-C10 | 116,0(6) |
| N2-C12 | 149(1) | Co-C1 | 212(1) | Co-C10-N2 | 109,0(5) |
| C10-C13 | 134(1) | Co-C2 | 210(1) | C11-C9-N1 | 122,2(8) |
| P-C6 | 183(1) | Co-C3 | 207(1) | C11-C9-N2 | 121,4(8) |
| P-C7 | 183(1) | Co-C4 | 208(1) | C12-N2-C9 | 122,9(7) |
| P-C8 | 184(1) | Co-C5 | 211(1) | C12-N2-C10 | 121,0(7) |
| | | | | C13-C10-Co | 129,0(7) |
| | | | | C13-C10-N2 | 122,1(7) |

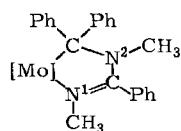
Bezüglich der Bindungsverhältnisse in dem N1 – C9 – N2-Teil des Rings läßt sich der durch die Strukturformel in Schema 1 implizierte Vergleich mit einem Amidinium-System nur bedingt aufrecht erhalten. Der Abstand N1 – C9 (129 pm) differiert nur wenig von dem einer reinen, nichtkonjugierten C = N-Doppelbindung (≈ 127 pm⁹), während für die Bindung C9 – N2 (136 pm) eine erhebliche Aufweitung festzustellen ist. Es erscheint daher sinnvoll, das N1 – C9 – N2-Fragment dem N = C – N-Struktur-Element eines Amidins gegenüberzustellen, wie es in 13¹⁰ oder in komplex gebundener Form in 14¹¹, 15¹² und 16¹³ vorliegt.



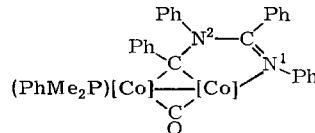
13 [C-N1 129, C-N2 133 pm]



14 [C-N1 127, C-N2 132 pm]



15 [C-N1 129, C-N2 135 pm]

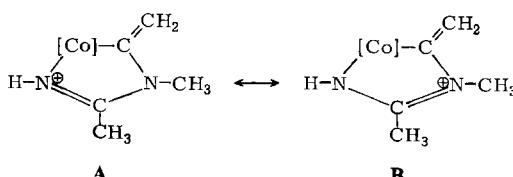
[Mo] = $C_5H_5Mo(CO)_2$ 

16 [C-N1 131, C-N2 136 pm]

[Co] = $Co(CO)_2$ Tab. 5. Atomparameter von 4a. Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert $T = \exp[-2\pi^2 \cdot (h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$; U_{ij} in 10^4 pm^2

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Co | 0.2251(1) | 0.6785(1) | 0.4395(1) | 0.024(1) | 0.041(1) | 0.031(1) | 0.001(1) | 0.008(1) | -0.003(1) |
| P | 0.2054(2) | 0.8855(3) | 0.3599(1) | 0.035(1) | 0.050(2) | 0.035(1) | 0.008(1) | 0.007(1) | 0.001(1) |
| C1 | 0.1679(8) | 0.4708(12) | 0.4897(7) | 0.054(6) | 0.061(7) | 0.074(8) | 0.011(7) | 0.023(6) | -0.022(6) |
| C2 | 0.1908(7) | 0.5807(13) | 0.5535(6) | 0.040(6) | 0.075(8) | 0.054(6) | 0.023(6) | 0.022(5) | -0.002(6) |
| C3 | 0.1290(8) | 0.7182(12) | 0.5325(6) | 0.048(6) | 0.075(8) | 0.057(7) | 0.014(6) | 0.038(5) | 0.002(6) |
| C4 | 0.0631(7) | 0.6843(16) | 0.4517(7) | 0.020(5) | 0.112(10) | 0.071(8) | 0.046(7) | 0.021(5) | 0.005(6) |
| C5 | 0.0886(8) | 0.5336(16) | 0.4249(7) | 0.042(6) | 0.096(10) | 0.073(8) | 0.008(7) | 0.016(6) | -0.037(7) |
| C6 | 0.1122(7) | 0.8587(14) | 0.2145(5) | 0.049(6) | 0.116(9) | 0.032(5) | 0.015(6) | -0.005(4) | -0.010(6) |
| C7 | 0.3261(7) | 0.9544(13) | 0.3188(7) | 0.040(6) | 0.084(8) | 0.094(8) | 0.047(7) | 0.018(5) | -0.015(6) |
| C8 | 0.1521(11) | 0.0588(13) | 0.4082(7) | 0.146(11) | 0.052(7) | 0.073(8) | 0.002(6) | 0.023(7) | 0.037(7) |
| C9 | 0.4084(7) | 0.5989(10) | 0.3768(6) | 0.041(6) | 0.046(6) | 0.048(6) | 0.006(5) | 0.019(5) | 0.007(5) |
| C10 | 0.3656(6) | 0.7497(10) | 0.4919(5) | 0.028(5) | 0.039(5) | 0.043(5) | 0.009(5) | 0.003(4) | -0.001(4) |
| C11 | 0.4842(8) | 0.5296(13) | 0.3204(6) | 0.061(7) | 0.085(8) | 0.077(7) | -0.004(6) | 0.045(6) | 0.022(6) |
| C12 | 0.5608(6) | 0.7243(13) | 0.4705(7) | 0.015(5) | 0.084(8) | 0.091(8) | 0.007(6) | -0.001(5) | -0.005(5) |
| C13 | 0.3909(7) | 0.8415(11) | 0.5602(6) | 0.059(6) | 0.053(6) | 0.050(6) | -0.011(5) | -0.009(5) | -0.009(5) |
| N1 | 0.3057(5) | 0.5782(8) | 0.3618(4) | 0.034(5) | 0.050(5) | 0.045(4) | -0.005(4) | 0.016(3) | 0.001(4) |
| N2 | 0.4453(5) | 0.6865(8) | 0.4460(5) | 0.023(4) | 0.047(5) | 0.058(5) | 0.004(4) | 0.010(4) | 0.001(4) |
| I | 0.2029(1) | 0.3462(1) | 0.1805(1) | 0.056(1) | 0.061(1) | 0.049(1) | -0.010(1) | 0.008(1) | -0.013(1) |

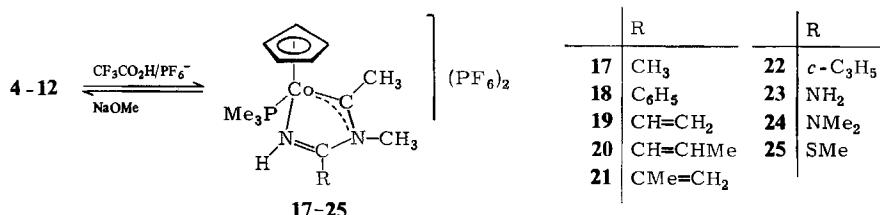
Häfleger hat kürzlich gezeigt, daß es für Amidinverbindungen zulässig ist, Bindungsabstand und π -Bindungsanteil in eine direkte Beziehung zu setzen¹⁴⁾. Wendet man den zugrunde liegenden theoretischen Ansatz auf das Komplexbildung von 4 an, so findet man, daß für den Metalla-Heterocyclus die beiden mesomeren Grenzformeln A und B etwa wie 3:2 zu gewichten sind. Dem durch die Resonanz erzielten Energiegewinn dürfte es zuzuschreiben sein, daß die bei der Bildung von 4 postulierte Zwischen-



stufe **Z'** (siehe Schema 1) nicht stabil ist und sehr rasch zu dem Tautomeren mit dreibindigem Stickstoffatom reagiert.

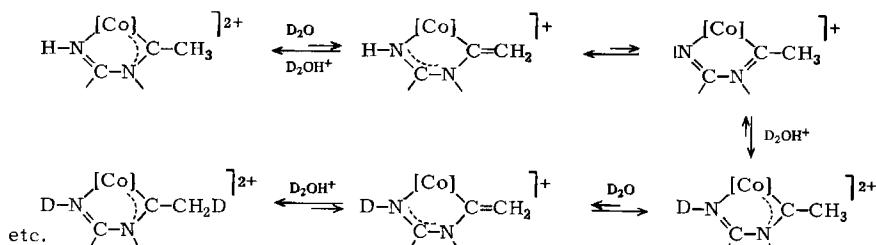
Cyclische [Amino(methyl)carben]cobalt(III)-Komplexe durch Protonierung der CoCNCN -Heterocyclen

Bei Zugabe von Trifluoressigsäure zu Lösungen der Fünfringsysteme **4 – 12** in Nitromethan tritt spontan eine Reaktion ein (erkenntlich am Farbumschlag von Rot nach Gelb bzw. Gelborange), die nach Zugabe von NH_4PF_6 zu den Komplexsalzen **17 – 25** führt. Die Umwandlung der $\text{C}=\text{CH}_2$ - in die $\text{C}=\text{CH}_3$ -Bindung ist reversibel, was an Hand der Rückbildung von **4 – 12** aus **17 – 25** bei Zugabe von NaOMe in Methanol zu sehen ist. Die Deprotonierung der Dikationen lässt sich ebenfalls mit Trimethylphosphan erreichen (Versuche im NMR-Rohr). Hierbei wird keine Spaltung der $\text{Co}=\text{N}$ -Bindung beobachtet, wie sie bei den Umsetzungen der mit **17 – 25** vergleichbaren Metalla-Heterocyclen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{FeC}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{NCH}_3]^+$ und $\text{X}_3(\text{CO})\text{RhC}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Ph})\text{NCH}_3$ mit Phosphanen eintritt^{15,16}. Die hohe Stabilität der CoCNCN -Fünfringe wird damit nachhaltig unterstrichen.



Der durch die Rückreaktion der Komplexe **17 – 25** zu **4 – 12** angezeigte acide Charakter der $\text{C}=\text{CH}_3$ -Protonen lässt sich auch durch Deuterierung belegen. Nach Zugabe eines Tropfens D_2O zu einer Lösung von **17 – 25** in $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$ tritt innerhalb weniger Minuten ein vollständiger H/D-Austausch ein, in den auch das NH-Proton einbezogen ist. Im Fall von **17** kann man dies sehr gut an dem Verschwinden der $^4J(\text{HH})$ -Kopplungskonstante des Signals der vom Nitril herrührenden CCH_3 -Protonen erkennen. Für den Ablauf der Deuterierung ist es vermutlich entscheidend, daß sich zwischen den dikationischen und den monokationischen Komplexen sehr rasch ein Gleichgewicht einstellt, das weitestgehend auf der Seite der Dikationen liegt. Schema 2 gibt den Vorschlag über den Mechanismus des H/D-Austausches wieder.

Schema 2. $[\text{Co}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$



Tab. 6. ^1H -NMR- und IR-Daten der Komplexe 17–25 (^1H -NMR in $[\text{D}_3]$ Nitromethan; δ in ppm, TMS int.; J in Hz. IR in KBr; ν in cm^{-1})

| Komplex | C_5H_5 δ (d) | $J(\text{PH})$ | PMe_3 δ (d) | $J(\text{PH})$ | NCH_3 δ (s) | R δ | CCH_3 δ (d) | $J(\text{PH})$ | NH ν | $\text{C}=\text{N}$ ν |
|---------|--|----------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------------|---------------|------------------------------|
| 17 | 5.76 | 1.1 | 1.60 | 11.8 | 3.88 | 2.86 (dd) ^{a)} | 3.50 | 3.2 | 3340 | 1655 |
| 18 | 5.95 | 1.1 | 1.75 | 11.9 | 3.92 | 7.70 (s) | 3.67 | 3.3 | 3320 | 1625 |
| 19 | 5.90 | 1.1 | 1.67 | 11.9 | 4.00 | 6.63 (m) | 3.57 | 3.2 | 3335 | 1625 ^{b)} |
| 20 | 5.87 | 1.1 | 1.66 | 11.8 | 3.93 | 6.88 (m) | 3.57 | 3.2 | 3340 | 1640, 1615 ^{c)} |
| 21 | 5.88 | 1.1 | 1.63 | 11.8 | 3.92 | 2.20 (dd) ^{d)} | 3.57 | 3.2 | 3340 | 1640, 1615 ^{c)} |
| 22 | 5.73 | 1.0 | 1.58 | 11.9 | 4.02 | 1.27 (m) | 3.52 | 3.2 | 3340 | 1640 |
| 23 | 5.67 | 0.9 | 1.60 | 11.8 | 3.80 | ^{e)} | 3.50 | 2.6 | ^{f)} | 1690 |
| 24 | 5.81 | 0.9 | 1.66 | 11.8 | 3.93 | 3.27 (s) | 3.57 | 2.6 | 3335 | 1640 |
| 25 | 5.93 | 1.0 | 1.72 | 12.2 | 3.97 | 2.98 (s) | 3.73 | 3.2 | 3350 | 1575 |

^{a)} $J(\text{PH}) = 2.4$; $J(\text{HH}) = 1.3$ Hz. – ^{b)} $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande fallen zusammen. – ^{c)} Eindeutige Entscheidung zwischen $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande nicht möglich. – ^{d)} $J(\text{HH})_{\text{cis}} = 1.0$; $J(\text{HH})_{\text{trans}} = 1.6$ Hz. – ^{e)} Signal der NH_2 -Protonen nicht lokalisierbar. – ^{f)} $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3480, 3400 und 3370 cm^{-1} .

Tab. 7. ^{13}C -NMR-Daten der Komplexe 17, 19 und 22–25, in $[\text{D}_3]$ Nitromethan (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

| Komplex | C_5H_5 δ (s) | PMe_3 δ (d) | $J(\text{PC})$ | NCH_3 δ (s) | R δ (s) | CCH_3 δ (s) |
|---------|--|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| 17 | 93.89 | 16.34 | 35.3 | 37.85 | 21.70 | 39.44 |
| 19 | 94.44 | 16.73 | 35.3 | 38.30 | 125.51, 135.86 | 40.19 ^{a)} |
| 22 | 94.24 | 16.67 | 35.3 | 38.21 | 9.19, 9.88, 16.41 | 39.73 |
| 23 | 93.12 ^{a)} | 16.41 | 36.8 | 38.07 | | 38.32 ^{a)} |
| 24 | 93.30 | 16.62 | 34.6 | 39.21 | 42.17 | 41.97 |
| 25 | 93.95 | 15.24 | 35.3 | 38.07 | 14.72 | 39.21 |

^{a)} Dublett, $J(\text{PC}) = 1.5$ Hz.

In den ^1H -NMR-Spektren der Amino(methyl)carben-Komplexe 17–25 sind die Signale der C_5H_5 -, PMe_3 -, NCH_3 - und CR-Protonen gegenüber denen der Vorstufen 4–12 generell nach tieferem Feld verschoben. Außerdem tritt ein zusätzliches Signal für die Protonen der $\text{C}-\text{CH}_3$ -Gruppe bei $\delta = 3.50$ – 3.73 auf (Tab. 6). Für die ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 7) ist charakteristisch, daß die Signale der CCH_3 - und der NCH_3 -Kohlenstoffatome in einem eng begrenzten Bereich erscheinen, wodurch ihre Zuordnung erschwert wird. Da das bei tieferem Feld zu beobachtende Signal im Fall von 19 und 23 eine PC-Kopplung zeigt, ist anzunehmen, daß dieses der C-ständigen Methylgruppe (die dem ^{31}P -Kern näher steht) zugehört. Die bemerkenswerte Tieffeldverschiebung des Signals dieses Carben- CH_3 -Kohlenstoffatoms ist nicht ungewöhnlich und auch bei anderen Amino(methyl)carben-Komplexen zu beobachten¹⁷⁾. Wegen des Quadrupolmoments des Cobalts und der dadurch bedingten Verbreiterung der ^{13}C -NMR-Signale läßt sich das Signal des dem Cobalt benachbarten Carben-C-Atoms

nicht genau lokalisieren und damit auch kein Vergleich seiner Lage zu der ähnlicher Komplexe anstellen.

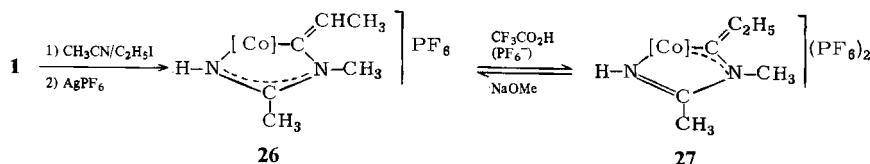
Die IR-Spektren von **17**–**25** (Tab. 6) zeigen im Gegensatz zu denen der Verbindungen **4**–**12** nur eine CN-Valenzschwingung im Bereich 1575–1690 cm^{–1}. Die $\nu(\text{NH})$ -Frequenz ist im Vergleich zu den Monokationen von **4**–**12** um 60–80 cm^{–1} nach kleineren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Schwächung der N–H-Bindung hinweist. Dieser Befund steht mit der Iminiumstruktur des NH=CR-Fragments des Rings und der positiven Ladung des Co-gebundenen Stickstoffatoms im Einklang.

Metalla-Heterocyclen mit anderen Ringsubstituenten

Die versuchte Methylierung von **4b** mit dem Meerwein-Reagens $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ erbrachte ein überraschendes Resultat. An Stelle des erwarteten Dikations $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}]^{2+}$ entsteht (in $[\text{D}_3]$ Nitromethan) der auch bei der Protonierung erhaltene $\text{CoC}(\text{CH}_3)$ -Komplex. Die Verbindung **5** reagiert analog, d. h. es bildet sich der in **18** vorliegende Fünfring. Wir schließen aus, daß freie Tetrafluoroborsäure, die als Verunreinigung in $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4$ vorhanden sein könnte, für den Reaktionsverlauf verantwortlich ist, da auch mit sorgfältig gereinigtem Meerwein-Reagens die Bildung der $\text{C}(\text{CH}_3)$ -haltigen Metalla-Heterocyclen eintritt.

Die Synthese des Ringsystems mit einer Ethylgruppe am Co-ständigen C-Atom gelingt auf einem anderen Weg, der in Schema 3 angegeben ist. Nach Zugabe von Ethyl-iodid zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von **1** in Acetonitril und anschließendem Umfällen des erhaltenen Kristallpulvers mit AgPF_6 entsteht der Komplex **26**, dessen Protonierung mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ die gesuchte Verbindung **27** liefert. Mit NaOMe in Methanol ist auch hier eine Rückführung des Dikations in das Monokation möglich. Die spektroskopischen Eigenschaften von **26** und **27** unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig von denen der analogen Komplexe **4b** und **17**. Die ¹H-NMR-Daten erlauben keine Aussage über die Stellung der CH_3 -Gruppe an der exocyclischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Mit D_2O erfolgt wie im Fall der Verbindungen **17**–**25** ein rascher H/D-Austausch, der das NH-Proton und die CH_2 -Protonen der Ethylgruppe einschließt; er ist sehr gut ¹H-NMR-spektroskopisch an der Abnahme der Intensität des $\text{PMe}_3/\text{C}_2\text{H}_5$ -Signals (vgl. Tab. 8) zu erkennen.

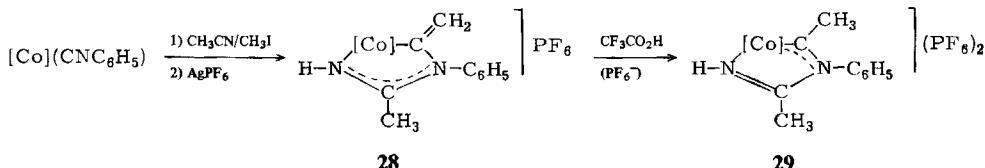
Schema 3. $[\text{Co}] = \text{C}_5\text{H}_5\text{CoPMe}_3$



Die zu **4b** bzw. **17** analogen Komplexe **28** und **29** mit einer NC_6H_5 - statt einer NCH_3 -Gruppierung im Ring sind gemäß Schema 4 erhältlich. Von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3$ kann nach Reaktion mit Methyliodid in Aceton kein mit **3** vergleichbarer Metalla-Heterocyclus gefaßt werden, so daß ein zweiter Weg zu **28** (wie er für **4b** möglich ist)

entfällt. Die Eigenschaften von **28** und **29** sind denen der anderen Fünfring-Komplexe sehr ähnlich, was auch für die IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 8) gilt; die letzteren sind im Exp. Teil angegeben.

Schema 4. [Co] = C₅H₅CoPMe₃



Tab. 8. ^1H -NMR- und IR-Daten der Komplexe **26 – 29** (^1H -NMR in $[\text{D}_3]$ -Nitromethan; δ in ppm, TMS int.; J in Hz, IR in KBr; ν in cm^{-1})

| | 26 | 27 | 28 | 29 | |
|------------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|
| C ₅ H ₅ | δ (d) <i>J</i> (PH) | 5.37 0.4 | 5.93 1.1 | 5.03 0.4 | 5.89 1.0 |
| PM ₃ | δ (d) <i>J</i> (PH) | 1.47 11.3 | 1.67 11.9 | 1.57 11.3 | 1.77 11.9 |
| NR | δ | 3.18 (s) | 3.97 (s) | 7.35 (m) | 7.53 (m) |
| =CH ₂ /CCH ₃ | δ | a) | b) | 4.57 (m) | 3.33 (d) ^d |
| NC(CH ₃)N | δ | 2.24 (s) | 2.93 (d) ^c | 1.88 (s) | 2.53 (d) ^e |
| NH | ν | 3400 | 3340 | 3400 | 3340 |
| C=C/C=N | ν | 1610, 1590, 1520 | 1655 | 1610, 1560 | 1655 |

^a) $\delta = \text{CHCH}_3$ 5.67 (dq), $J(\text{PH}) = 6.0$, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz; $\delta = \text{CHCH}_3$ 1.91 (dd), $J(\text{PH}) = 1.5$, $J(\text{HH}) = 6.7$ Hz. – ^b) Breites Signal der C_2H_5 -Protonen liegt unter PMe_3 -Signal. – ^c) $J(\text{PH}) = 2.3$ Hz. – ^d) $J(\text{PH}) = 3.3$ Hz. – ^e) $J(\text{PH}) = 2.4$ Hz; Dublettstruktur erst nach H/D-Austausch des NH-Protons gut zu erkennen.

Als Quintessenz ist festzuhalten, daß Nitrile RCN ebenso wie Carbonylverbindungen¹⁾ bereitwillig mit einer Imidoylecobalt-Gruppierung $\text{Co}-\text{C}(\text{R}')=\text{NR}''$ ($\text{R}' = \text{CH}_3$, C_2H_5 ; $\text{R}'' = \text{CH}_3$, C_6H_5) unter [3 + 2]-Cycloaddition reagieren. Der Rest R des Nitrils kann in weitem Maße variiert werden und übt weder auf die Bildungsgeschwindigkeit der Metalla-Heterocyclen noch auf deren Stabilität oder Reaktivität gegenüber Säuren einen nennenswerten Einfluß aus.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. *Ch. Burschka* und Herrn *R. Zolk* sind wir für ihren Rat bei den röntgenographischen Untersuchungen, Herrn Dr. *W. Buchner* für die Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren und Frau *U. Neumann* sowie Fräulein *R. Schedl* für die Durchführung der Elementaranalysen 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 (1), C₅H₅Co(CNC₆H₅)PMe₃, [C₅H₅CoCH₃(CNCH₃)PMe₃]I (2)⁴ und [C₅H₅(PMe₃)CoC(CH₃)N(CH₃)C(CH₃)₂O]PF₆ (3)¹¹ wurden nach Literaturangaben dargestellt. – NMR: Varian EM 360 und XL 100, Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – Äquivalentleitfähigkeit Λ in Nitro-methan.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2,3-dimethyl-4-methylen-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy] (trimethylphosphor) cobalt-iodid (**4a**): Eine Lösung von 241 mg (1.0 mmol) 1 in 3 ml Acetonitril wird mit 0.2 ml (3.2 mmol) CH₃I versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. fällt ein roter Feststoff aus, der mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 407 mg (96%). Die Charakterisierung erfolgt durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit demjenigen von **4b**.

Tab. 9. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe **4b**, **5–12**

| - (trimethylphosphor) cobalt-hexafluorophosphat | Λ | Summenformel (Molmasse) | C | H | Co | N |
|--|-----------|---|--------------------------|--------------|----------------|--------------|
| 4b (η^5 -Cyclopentadienyl)(2,3-dimethyl-4-methylen-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy)- | 87 | C ₁₂ H ₂₃ CoF ₆ N ₂ P ₂ (442.2) | Ber. 35.31 Gef. 35.11 | 5.24 5.08 | 13.32 13.06 | 6.33 6.20 |
| 5 (η^5 -Cyclopentadienyl)(3-methyl-4-methylen-2-phenyl-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy)- | 82 | C ₁₈ H ₂₅ CoF ₆ N ₂ P ₂ (504.3) | Ber. 42.87 Gef. 41.98 | 5.00 4.96 | 11.68 12.04 | 5.56 5.05 |
| 6 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2-ethenyl-3-methyl-4-methylen-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy)- | 80 | C ₁₄ H ₂₃ CoF ₆ N ₂ P ₂ (454.2) | Ber. 37.02 Gef. 36.95 | 5.10 5.10 | 12.97 13.08 | 6.17 6.25 |
| 7 (η^5 -Cyclopentadienyl)[3-methyl-4-methylen-2-(1-propenyl)-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy]- | 84 | C ₁₅ H ₂₅ CoF ₆ N ₂ P ₂ (468.3) | Ber. 38.48 Gef. 38.45 | 5.38 5.32 | 12.59 12.43 | 5.98 6.01 |
| 8 (η^5 -Cyclopentadienyl)[3-methyl-4-methylen-2-(1-methylethyl)-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy]- | 84 | C ₁₅ H ₂₅ CoF ₆ N ₂ P ₂ (468.3) | Ber. 38.48 Gef. 38.99 | 5.38 5.43 | 12.59 12.93 | 5.98 6.71 |
| 9 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2-cyclopropyl-3-methyl-4-methylen-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy)- | 86 | C ₁₅ H ₂₅ CoF ₆ N ₂ P ₂ (468.3) | Ber. 38.48 Gef. 38.34 | 5.38 5.56 | 12.59 12.46 | 5.98 6.01 |
| 10 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2-amino-3-methyl-4-methylen-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy)- | 86 | C ₁₂ H ₂₂ CoF ₆ N ₃ P ₂ (443.2) | Ber. 32.52 Gef. 32.75 | 5.00 4.97 | 13.30 13.25 | 9.48 9.64 |
| 11 (η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(dimethylamino)-3-methyl-4-methylen-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy]- | 84 | C ₁₄ H ₂₆ CoF ₆ N ₃ P ₂ (471.3) | Ber. 35.68 Gef. 35.27 | 5.56 5.59 | 12.51 12.38 | 8.92 8.44 |
| 12 (η^5 -Cyclopentadienyl)[3-methyl-4-methylen-2-(methylthio)-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diy]- | 81 | C ₁₃ H ₂₃ CoF ₆ N ₂ P ₂ S (468.3) | Ber. 32.92 Gef. 33.46 | 4.88 4.93 | 12.43 12.31 | 5.91 5.81 |

Darstellung der Komplexe 4b, 5 – 12

a) 383 mg (1.0 mmol) 2 werden in fester Form mit einem Überschuß (ca. 3 ml) des betreffenden Nitrils versetzt. Nach kurzem Rühren entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der nach ca. 10 min ein Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und in 3 ml Nitromethan gelöst. Nach Zugabe von 240 mg (0.95 mmol) AgPF_6 fällt sehr rasch ein gelber Niederschlag aus (Agl), der abfiltriert wird. Das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 1 ml eingeengt und mit Ether versetzt. Es bilden sich rote Kristalle, die aus Aceton/Ether umkristallisiert werden. Ausb. 85 – 90 %.

b) Eine Lösung von 459 mg (1.0 mmol) 3 in 5 ml Nitromethan wird mit einem Überschuß des betreffenden Nitrils versetzt und auf 60 °C erwärmt. Es tritt dabei eine Farbänderung nach Tiefrot ein. Nach 30 min Rühren wird die Lösung auf ca. 1 ml eingeengt und mit Ether versetzt. Es bildet sich ein roter Niederschlag, der mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen wird. Ausb. 80 – 95 %. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 9.

Darstellung der Komplexe 17 – 25: Eine Lösung von 0.50 mmol 4b, 5 – 12 in 2 ml Nitromethan wird mit 0.05 ml (0.50 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Es tritt sofort ein Farbumschlag von Rot nach

Tab. 10. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe 17 – 25

| | Λ | Summenformel (Molmasse) | | C | H | Co | N |
|--|-----------|--|--------------------------|--------------|----------------|--------------|---|
| 17 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2,3,4-trimethyl-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl)- | 163 | $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (588.2) | Ber. 26.54 Gef. 26.19 | 4.11 4.13 | 10.02 10.21 | 4.76 4.68 | |
| 18 (η^5 -Cyclopentadienyl)(3,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl)- | 156 | $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (650.3) | Ber. 33.25 Gef. 33.16 | 4.31 4.11 | 9.06 9.02 | 4.03 4.06 | |
| 19 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2-ethenyl-3,4-dimethyl-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl)- | 158 | $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (600.2) | Ber. 28.02 Gef. 27.86 | 4.03 3.89 | 9.82 10.09 | 4.66 4.36 | |
| 20 (η^5 -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(1-propenyl)-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl] | 158 | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (614.2) | Ber. 29.33 Gef. 29.68 | 4.27 3.99 | 9.59 9.66 | 4.56 4.46 | |
| 21 (η^5 -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(1-methyl-ethenyl)-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl]- | 162 | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (614.2) | Ber. 29.33 Gef. 28.99 | 4.27 4.27 | 9.59 9.83 | 4.56 4.46 | |
| 22 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2-cyclopropyl-3,4-dimethyl-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl)- | 159 | $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (614.2) | Ber. 29.33 Gef. 28.86 | 4.27 4.26 | 9.59 9.77 | 4.56 3.88 | |
| 23 (η^5 -Cyclopentadienyl)(2-amino-3,4-dimethyl-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl)- | 164 | $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{P}_3$ (589.2) | Ber. 24.46 Gef. 25.17 | 3.94 3.71 | 10.00 9.84 | 7.13 7.25 | |
| 24 (η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(dimethylamino)-3,4-dimethyl-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl]- | 166 | $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{CoF}_{12}\text{N}_3\text{P}_3$ (617.3) | Ber. 27.24 Gef. 27.83 | 4.40 4.19 | 9.55 9.26 | 6.81 6.92 | |
| 25 (η^5 -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(methylthio)-1,3-diazonia-3-but-1,4-diyl]- | 166 | $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3\text{S}$ (620.3) | Ber. 25.17 Gef. 25.05 | 3.90 3.88 | 9.50 9.23 | 4.52 4.41 | |

Gelb bzw. Gelborange ein. Nach kurzem Rühren wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 83 mg (0.51 mmol) NH_4PF_6 bildet sich ein gelbes bzw. gelborangefarbenes Pulver, das zweimal mit je 0.5 ml Methanol und mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 90–95 %. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 10.

(η⁵-Cyclopentadienyl)(4-ethyliden-2,3-dimethyl-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diyl)(trimethylphosphoran)cobalt-hexafluorophosphat (26): Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 241 mg (1.0 mmol) **1** in 3 ml Acetonitril wird während ca. 5 min eine Lösung von 0.1 ml (1.44 mmol) Ethyl-iodid in 1 ml Acetonitril getropft. Nach 15 min Rühren wird die Lösung auf ca. 1 ml eingeengt und mit Ether versetzt. Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag, der mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Der Austausch des Iodids gegen das PF_6^- -Anion und die Reinigung des Produkts erfolgen analog wie für **4b**, **5–12** unter a) beschrieben. Ausb. 317 mg (85 %). $\Lambda = 89 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2$ (456.3) Ber. C 36.86 H 5.52 Co 12.92 N 6.14
Gef. C 36.68 H 5.37 Co 13.00 N 5.91

(η⁵-Cyclopentadienyl)(4-ethyl-2,3-dimethyl-1,3-diazonia-3-buten-1,4-diyl)(trimethylphosphoran)cobalt-bis(hexafluorophosphat) (27): Ausgehend von **26** analog zu **17–25**. Gelbes Pulver, Ausb. 95 %, $\Lambda = 160 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (602.2) Ber. C 27.92 H 4.35 Co 9.78 N 4.65
Gef. C 28.35 H 4.12 Co 9.61 N 4.84

(η⁵-Cyclopentadienyl)(2-methyl-4-methylen-3-phenyl-1-aza-3-azonia-2-buten-1,4-diyl)(trimethylphosphoran)cobalt-hexafluorophosphat (28): Ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CNC}_6\text{H}_5)\text{PMe}_3$ analog zu **4a**. Die Überführung des Iodids mit AgPF_6 in das PF_6^- -Salz geschieht ebenfalls wie oben bereits angegeben. Rote Kristalle, Ausb. 82 %, $\Lambda = 85 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – ^{13}C -NMR ([D₃]Nitromethan): $\delta = 131.38, 131.02, 130.56, 130.17, 129.43, \text{C}_6\text{H}_5$; 107.29 (d), $J(\text{PC}) = 5.1 \text{ Hz}$, $=\text{CH}_2$; 89.84 (d), $J(\text{PC}) = 2.2 \text{ Hz}$, C_5H_5 ; 20.4 (s), $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}$; 15.19 (d), $J(\text{PC}) = 33.1 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2$ (504.3) Ber. C 42.87 H 5.00 Co 11.69 N 5.56
Gef. C 42.85 H 5.27 Co 11.72 N 5.54

(η⁵-Cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-3-phenyl-1,3-diazonia-3-buten-1,4-diyl)(trimethylphosphoran)cobalt-bis(hexafluorophosphat) (29): Ausgehend von **28** analog zu **17–25**. Gelbes Pulver, Ausb. 92 %, $\Lambda = 161 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. – ^{13}C -NMR ([D₃]Nitromethan): $\delta = 133.29, 132.71, 132.35, 128.42, 126.76, \text{C}_6\text{H}_5$; 94.54 (s), C_5H_5 ; 39.50 (s), CoCCH_3 ; 22.64 (s), $\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}$; 16.86 (d); $J(\text{PC}) = 35.3 \text{ Hz}$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3$ (650.3) Ber. C 33.25 H 4.03 Co 9.06 N 4.31
Gef. C 33.34 H 4.20 Co 9.03 N 4.28

*Röntgenstrukturanalyse von **4a****: Dunkelrote Kristalle, aus Nitromethan nach 1 d Stehenlassen bei –10 °C. Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 1259.5$ (5), $b = 857.3$ (4), $c = 1586.7$ (5) pm, $\beta = 98.03$ (3)°, $V = 1696.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 4$, $d(\text{ber.}) = 1.66$, $d(\text{exp.}) = 1.68 \text{ g/cm}^3$. – Ein Einkristall der ungefähren Größe 0.2 × 0.2 × 0.3 mm wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer montiert. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Zellkonstanten wurden 1921 unabhängige Reflexe im Bereich $5^\circ \leq 2\Theta \leq 40^\circ$ gemessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\Lambda = 71.069 \text{ pm}$), die anschließend Lorentz- und Polarisationskorrektur, jedoch keiner Absorptionskorrektur unter-

* Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50838, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

worfen wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte nach direkten Methoden (MULTAN), Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren laut International Tables). Für $1505 I_0 \geq 2\sigma (I_0)$ konvergierte R gegen 0.037. Die abschließenden Atomparameter sind in Tab. 5 wiedergegeben.

- 1) III. Mitteil.: *H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann*, *Chem. Ber.* **118**, 1517 (1985), vorstehend.
- 2) *R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer und R. Schmidt*, *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 105 (1962).
- 3) *H. Werner, B. Heiser und A. Kühn*, *Angew. Chem.* **93**, 305 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 301 (1981).
- 4) *H. Werner, S. Lotz und B. Heiser*, *J. Organomet. Chem.* **209**, 197 (1981).
- 5) 5a) *L. Knoll*, *J. Organomet. Chem.* **155**, C 63 (1978); **186**, C 42 (1980). – 5b) *U. Belluco, B. Crociani, R. Michelin und P. Uguagliati*, *Pure Appl. Chem.* **55**, 47 (1983), und dort zit. Lit.
- 6) *J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky und P. Linda*, *The Tautomerism of Heterocycles*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, Supplement 1, Academic Press, New York – London 1976.
- 7) *T. Aviles und R. Royo*, *J. Organomet. Chem.* **221**, 333 (1981).
- 8) *T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takach, H. Beohme, B. Jablonski und W. Beck*, *Inorg. Chem.* **21**, 1226 (1982).
- 9) *G. Häfeling*, *Chem. Ber.* **103**, 2902 (1970), und zit. Lit.
- 10) *D. J. Hall und F. J. Llewellyn*, *Acta Cryst.* **9**, 108 (1956); *D. Hall*, ebenda **18**, 955 (1965).
- 11) *N. C. Stephenson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 801 (1962).
- 12) *I. Bernal und G. M. Reissner*, *Inorg. Chim. Acta* **71**, 65 (1983).
- 13) *R. D. Adams, D. F. Chodosh und N. M. Golembeski*, *J. Organomet. Chem.* **139**, C 39 (1977).
- 14) *G. Häfeling* in *The Chemistry of Amidines and Imidates* (*S. Patai*, Ed.), Kap. 1, Wiley, London-New York-Sidney-Toronto 1975.
- 15) *H. Brunner, G. Kerkien und J. Wachter*, *J. Organomet. Chem.* **224**, 295 (1982).
- 16) *P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und A. J. Oliver*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 68.
- 17) 17a) *E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter*, *Chem. Ber.* **106**, 3893 (1973). – 17b) *J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randell und E. Rosenberg*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2419. – 17c) *M. H. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, J. B. Stothers und J. E. H. Ward*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8574 (1973).

[121/84]