

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, VI¹⁾

Ein Dimetalla-Spiroheterocyclus durch zweifache [3 + 2]-Cycloaddition einer Imidoylecobalt-Einheit und CS₂

Ulrich Schubert, Bernd Heiser, Lothar Hee und Helmut Werner*

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

Eingegangen am 27. August 1984

Bei der Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{PF}_6$ (**1**) mit CS₂ entsteht der Dimetalla-Spiroheterocyclus **4**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ist. **4** besitzt kristallographische C₂-Symmetrie. Die Bindungsverhältnisse in den CoCNCS-Fünfringen entsprechen aufgrund der Strukturdaten eher denen eines cyclischen Imidoyls als denen eines cyclischen Carben-Komplexes. Die mit **1** strukturell verwandte Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]\text{PF}_6$ (**6**) wird aus **1** und Thiobenzophenon durch Verdrängung von Aceton hergestellt.

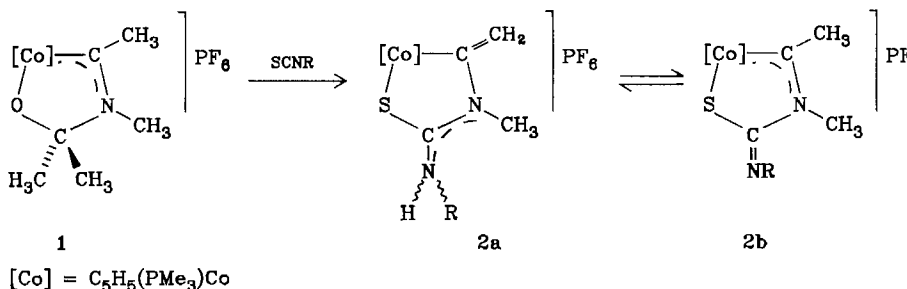
Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, VI¹⁾

Synthesis of a Dimetalla Spiroheterocycle by Twofold [3 + 2]-Cycloaddition of an Imidoylecobalt Unit and CS₂

The reaction of $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]\text{PF}_6$ (**1**) with CS₂ leads to the dimetalla spiroheterocycle **4**, the structure of which has been determined by an X-ray structure analysis. **4** possesses crystallographic C₂ symmetry. According to the structural parameters the bonding pattern in the five-membered CoCNCS rings corresponds more closely to that of a cyclic imidoyl than of a cyclic carbene complex. Compound $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}]\text{PF}_6$ (**6**), which is structurally similar to **1**, has been prepared from **1** and thiobenzophenone by displacement of acetone.

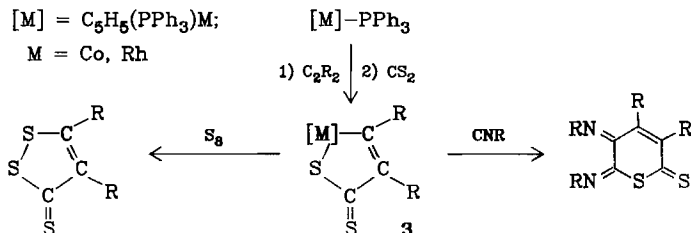
Kürzlich haben wir gezeigt¹⁾, daß der Komplex **1**, der als 1:1-Addukt der Imidoylecobalt-Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3]\text{PF}_6$ und Aceton anzusehen ist, mit Isothiocyanaten zu den Metalla-Heterocyclen **2** reagiert. Diese können in zwei tautomeren Formen auftreten, deren Gleichgewicht in Lösung in erster Linie von dem Rest R abhängt. Bei der [3 + 2]-Cycloaddition der Imidoylecobalt-Einheit $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$ und SCN⁻ erweist sich die C=S-Doppelbindung stets reaktiver als die C=N-Doppelbindung, was auch mit Arbeiten von Huisgen²⁾ und Martin³⁾ über die Synthese schwefelhaltiger Heterocyclen aus Isothiocyanaten übereinstimmt.

Die strukturelle Verwandtschaft von Isothiocyanaten und CS₂ veranlaßte uns, auch das symmetrisch gebaute Heteroallen als Dipolarophil einzusetzen. Dabei interessierte uns vor allem, welchen Einfluß der Ersatz von NR gegen S auf die



Reaktivität der Dreier-Komponente $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$ hat und ob bei dem aus **1** und CS_2 zu erwartenden Metalla-Heterocyclus ebenfalls die Existenz zweier Tautomerer (mit exocyclischer $\text{C}=\text{CH}_2$ - und $\text{C}=\text{S}$ -Bindung) nachweisbar ist. Die prinzipielle Bereitschaft von CS_2 zu Cycloadditionen mit Metallkomplex-Fragmenten hatten *Wakatsuki et al.*⁴⁾ am Beispiel der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PPh}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) mit Alkinen und CS_2 , die zu den Fünfring-Verbindungen **3** führt, bereits vor einigen Jahren bewiesen. Nach Reaktion mit Schwefel bzw. Isonitrilen sind daraus unter Abspaltung des $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PPh}_3)]$ -Fragments die in Schema 1 angegebenen Heterocyclus zugänglich.

Schema 1

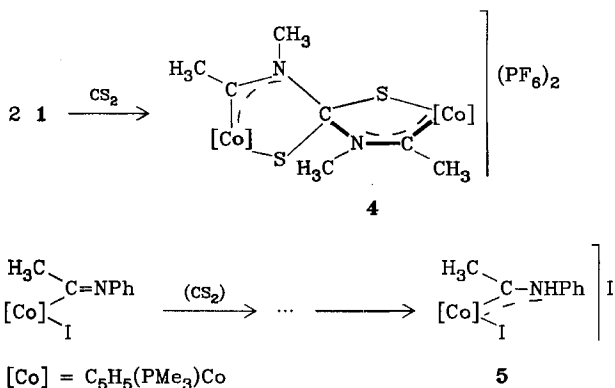


Reaktionen mit CS_2

Bei der Einwirkung von überschüssigem CS_2 auf eine Lösung von **1** in Aceton erhält man nach zweistündigem Erwärmen und anschließendem Stehenlassen bei Raumtemperatur dunkelbraune Kristalle, deren Elementaranalyse einem 1:2-Addukt von CS_2 und der Imidoylecobalt-Einheit $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3]^+$ (mit PF_6^- als Anion) entspricht. Im IR-Spektrum der luftstabilen Verbindung beobachtet man ähnlich wie bei **1** eine CN-Valenzschwingung bei 1565 cm^{-1} , jedoch keine Bande im Bereich von $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, die einer $\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Die IR- und ^1H -NMR-Spektren lassen erkennen, daß die isolierten Kristalle noch Aceton enthalten. Die solvatfreie Verbindung **4** läßt sich nach Umkristallisieren aus Nitromethan/Ether gewinnen.

Zur Klärung der Frage, ob bei der zu **4** führenden Reaktion im Primärschritt ein zu **3** analoger einkerniger Metalla-Heterocyclus entsteht, wurde der Komplex **1** mit CS_2 (Molverhältnis ca. 1:10) in $[\text{D}_3]$ Nitromethan im NMR-Rohr umgesetzt. Auch in diesem Fall konnten nur die Signale der Ausgangsverbindung **1** und des

Produkts **4** während der Reaktion beobachtet werden. Man muß daher annehmen, daß die einkernige Zwischenstufe in Gegenwart von **1** (wahrscheinlich aufgrund der ausgeprägten Nucleophilie des exocyclischen Schwefelatoms) sehr labil ist und rascher als CS₂ selbst mit der Imidoylecobalt-Einheit [Co]C(CH₃)NCH₃⁺ reagiert. Dies ist insofern bemerkenswert, als der neutrale Metalla-Heterocyclus **3** mit C₅H₅M(PPh₃)₂ und C₂R₂ keinen Zweikernkomplex bildet⁴⁾.



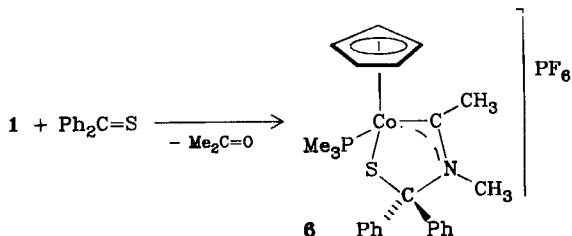
Aus der mit Isothiocyanaten ebenfalls unter [3 + 2]-Cycloaddition reagierenden Verbindung C₅H₅Co[C(CH₃)=NPh](PMe₃)I⁵⁾ läßt sich mit CS₂ kein zu **4** analoger Dimetalla-Spiroheterocyclus synthetisieren. Unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Darstellung von **4** gewählt wurden, erhält man überraschenderweise mit ca. 40% Ausbeute den am Imidoyle-Stickstoffatom protonierten Komplex **5**, dessen PF₆-Salz von uns schon früher isoliert wurde⁶⁾. Über den Ablauf der Reaktion ist keine genauere Aussage möglich; nach einem orientierenden Versuch in [D₆]Aceton dürfte als Quelle für das Proton am ehesten das Solvens in Betracht kommen.

Über die Möglichkeit, ausgehend von CS₂ einen spirocyclischen Komplex wie **4** zu erhalten, ist unseres Wissens bisher noch nichts bekannt^{7,8)}. Auf dem Gebiet der [3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen organischer Verbindungen haben Huisgen⁹⁾ und später Padwa¹⁰⁾ und Burger¹¹⁾ gezeigt, daß Nitrilimine und Nitrilylide mit CS₂ (auch wenn dieses im Überschuß eingesetzt wird) entsprechende Spiroheterocyclus bilden. Die Ähnlichkeit gerade im Verhalten der Nitrilimine und der Imidoylecobalt-Einheit [Co]C(CH₃)NCH₃⁺, auf die wir schon früher hingewiesen haben^{1,12)}, wird damit noch einmal belegt.

Reaktion mit Thiobenzophenon

Auch noch an einem anderen Beispiel hat sich die ausgeprägte 1,3-Dipolarität der Gruppierung [Co]C(CH₃)NCH₃⁺ bestätigt. Nach Arbeiten von Huisgen et al.⁹⁾ eignet sich von Verbindungen mit C=S-Doppelbindungen nicht nur CS₂ und Phenylisothiocyanat, sondern auch Thiobenzophenon als Dipolarophil z. B. für [3 + 2]-Cycloadditionen mit Nitrilimin. In Analogie dazu reagiert auch **1** als

Quelle der Imidoylecobalt-Einheit $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$ mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{S}$ zu einem Cycloaddukt **6**, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse bestätigt ist. Der in struktureller Hinsicht der Ausgangsverbindung vermutlich sehr ähnliche Komplex ist nicht nur in Nitromethan, sondern auch in Aceton gut löslich; eine Umkehrung der Synthese findet selbst bei mehrtägigem Stehenlassen in Aceton nicht statt.



Kristallstruktur von $4 \cdot 0.5$ Aceton

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer Aceton-Lösung von $+60^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur erhalten. Die Kristalle enthalten 0.5 mol Aceton pro Komplex-Dikation. Das Lösungsmittelmolekül und die PF_6^- -Anionen sind stark fehlgeordnet. Die Atomparameter des Metalla-Spiroheterocyclus sind in Tab. 1, Abstände und Winkel in Tab. 2 wiedergegeben.

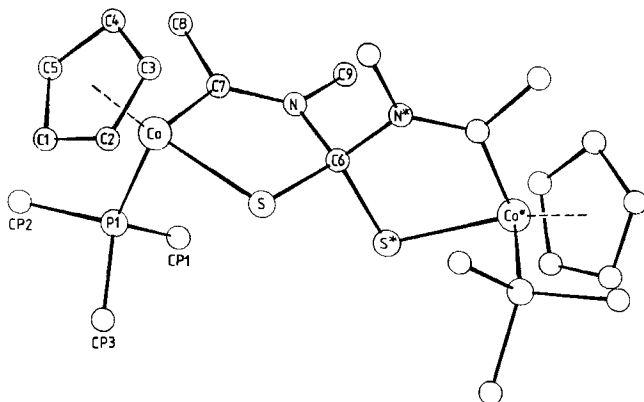


Abb. 1. Ansicht des Dikations von $4 \cdot 0.5$ Aceton

Das Komplex-Dikation, dessen Aufbau aus Abb. 1 zu ersehen ist, besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie; die zweizählige Drehachse verläuft durch das Spiro-Kohlenstoffatom C6. Symmetriebedingt sind daher Abstände und Winkel in den beiden über C6 miteinander verknüpften Molekülhälften identisch. In den CoCNCs -Fünfringen sind die Atome Co, S, N und C7 streng planar. C6 liegt $15(1)$ pm über dieser Ebene (auf der Seite des C_5H_5 -Liganden), was einem Winkel von 8.8° zwischen den Ebenen Co, S, N, C7 und S, C6, N entspricht.

Wie in dem strukturell sehr verwandten Komplex **1**⁶⁾ müssen auch bei **4** die mesomeren Grenzformen A und B zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse her-

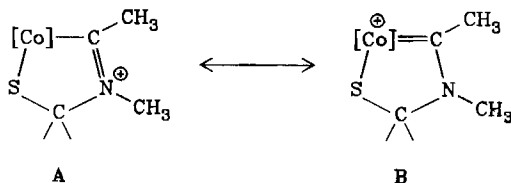
Tab. 1. Atomparameter von **4** · 0.5 Aceton. Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert: $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 . Die Atome F3 bis F6 wurden mit einem Gewicht von 0.65 verfeinert, F7 bis F10 mit $G = 0.35$, C6 und C11 mit $G = 0.5$, O10 mit $G = 0.25$ und alle übrigen Atome mit $G = 1.0$

Atom	x/a	y/b	z/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co	0.1422(1)	0.2064(1)	0.2032(2)	2.45(9)	3.36(10)	2.32(8)	-0.77(8)	1.52(7)	-0.75(8)
C1	0.2567(9)	0.2368(9)	0.236(2)	1.6(7)	5.4(10)	5.3(9)	-1.4(7)	1.6(6)	-0.9(8)
C2	0.2618(10)	0.2305(11)	0.347(1)	2.6(8)	8.8(13)	2.4(7)	-1.8(8)	1.2(6)	-2.4(8)
C3	0.2443(10)	0.1627(12)	0.360(2)	2.5(8)	8.0(13)	3.8(9)	1.0(8)	1.9(7)	1.2(9)
C4	0.2281(10)	0.1261(9)	0.253(2)	3.2(8)	3.9(8)	6.4(11)	0.6(7)	3.0(8)	0.9(8)
C5	0.2313(10)	0.1719(9)	0.174(2)	2.9(8)	5.5(10)	3.5(8)	-0.3(7)	1.6(7)	-0.6(8)
P1	0.0782(3)	0.2795(2)	0.0469(4)	3.8(2)	3.9(2)	3.6(2)	-0.7(2)	2.6(2)	0.1(2)
CP1	-0.0282(10)	0.2742(8)	-0.043(1)	4.7(9)	5.2(9)	2.9(7)	1.5(7)	2.4(7)	3.7(6)
CP2	0.1022(10)	0.2744(8)	-0.076(2)	4.2(8)	4.2(8)	4.7(8)	0.2(7)	3.5(7)	0.5(7)
CP3	0.0995(12)	0.3680(9)	0.104(2)	7.8(12)	3.5(9)	7.8(12)	0.1(9)	5.7(11)	-0.3(8)
S	0.0876(2)	0.2496(2)	0.3034(3)	3.2(2)	3.1(2)	2.9(2)	-1.2(2)	2.1(1)	-1.2(1)
C6	0	0.193(1)	0.25	1.2(8)	4.3(12)	4.1(11)	0	1.1(8)	0
N	-0.0065(7)	0.1490(6)	0.148(1)	2.4(5)	2.5(5)	2.2(5)	-1.3(4)	1.8(4)	-1.2(4)
C7	0.0511(9)	0.1491(7)	0.125(1)	4.1(8)	1.8(6)	2.9(7)	-0.6(6)	2.3(6)	-0.3(5)
C8	0.0426(9)	0.0979(9)	0.027(1)	2.4(7)	6.8(10)	2.4(7)	-0.2(7)	0.7(6)	-1.3(7)
C9	-0.0779(12)	0.1084(7)	0.086(2)	8.0(12)	0.1(6)	7.0(11)	1.6(7)	4.7(10)	0.7(6)
P2	0.3253(3)	0.4318(2)	0.166(4)	5.0(3)	3.4(2)	3.8(2)	-1.4(2)	2.8(2)	-0.9(2)
F1	0.3892(7)	0.4945(6)	0.258(1)	8.0(7)	5.7(6)	7.7(7)	-3.0(6)	0.7(6)	-0.6(5)
F2	0.2642(9)	0.3754(7)	0.074(1)	14.0(11)	8.7(8)	7.7(7)	-6.9(8)	7.2(8)	-4.5(6)
F3	0.3244(17)	0.4624(12)	0.047(2)	7.0(13)	6.3(13)	4.4(10)	-3.0(12)	2.6(10)	0.4(9)
F4	0.3977(14)	0.3852(12)	0.191(2)	9.4(14)	7.6(12)	6.9(12)	3.0(11)	5.1(11)	0.1(9)
F5	0.3228(14)	0.3996(12)	0.280(1)	8.6(13)	8.0(13)	3.2(8)	-3.3(11)	3.8(9)	-1.0(8)
F6	0.2462(10)	0.4774(11)	0.128(2)	4.4(9)	8.3(11)	7.0(11)	-0.8(9)	2.7(9)	-2.3(9)
F7	0.298(4)	0.440(3)	0.256(6)	11.6(20)					
F8	0.359(4)	0.444(4)	0.083(6)	11.5(24)					
F9	0.278(3)	0.498(2)	0.092(5)	9.5(13)					
F10	0.367(4)	0.371(3)	0.222(6)	11.6(19)					
C10	0.5	0.045(6)	0.25	15.4(30)					
O10	0.5	0.086(3)	0.25	3.7(11)					
C11	0.450(3)	-0.023(3)	0.166(5)	10.7(16)					

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel in **4** · 0.5 Aceton
(* = Symmetrieeoperation - x, y, 0.5 - z)

Co-C1	211(2)	Co-P1	219.0(5)	N-C9	141(2)
Co-C2	208(2)	Co-S	219.5(5)	N-C7	130(2)
Co-C3	208(2)	Co-C7	187(2)	C7-C8	152(2)
Co-C4	212(2)	S-C6	182(1)	P-CP1	174(2)
Co-C5	206(2)	C6-N	149(2)	P-CP2	182(2)
				P-CP3	183(2)
P1-Co-S	92.5(2)	N-C7-C8	116.5(14)	C6-N-C9	114.2(12)
P1-Co-C7	89.8(5)	S-C6-S*	105.7(7)	C7-N-C9	125.5(14)
S-Co-C7	85.5(5)	S-C6-N	107.5(9)	Co-P1-CP1	116.6(6)
Co-S-C6	101.4(4)	N-C6-N*	108.9(10)	Co-P1-CP2	115.9(6)
Co-C7-N	124.6(11)	C6-N-C7	120.3(12)	Co-P1-CP3	111.4(7)
Co-C7-C8	118.9(12)				

angezogen werden. In der Imidoyl-Grenzform **A** würde das sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom des CoCNCS-Fünfrings nur durch die π -Bindung mit der Amino-Gruppe elektronisch stabilisiert werden. In diesem Fall wäre neben einer kurzen C7–N-Bindungslänge ein Co–C-Abstand von 190–195 pm zu erwarten, wie er in anderen $C_5H_5(PMe_3)CoLL'$ -Komplexen mit Co–C(sp^2)-Einfachbindung auftritt^{13,14}.



In Grenzform **B**, die einem kationischen Carben-Komplex entspricht, wäre das Metallkomplex-Fragment der alleinige π -Donor gegenüber C7. In diesem Fall sollte man eine wesentlich kürzere Co–C7-Bindungslänge sowie für C7–N einen Einfachbindungsabstand erwarten. Die tatsächliche Elektronenverteilung, die sich in den beobachteten Co–C7- und C7–N-Abständen manifestiert, stellt in Abhängigkeit vom relativen π -Donorvermögen der beiden an C7 gebundenen π -Donor-Funktionen einen Übergang zwischen den durch **A** und **B** repräsentierten Komplextypen dar¹⁵: C7–N (130(2) pm) ist deutlich, Co–C7 (187(2) pm) etwas kürzer als die entsprechenden Einfachbindungswerte. Der Grenzform **A** kommt also, ähnlich wie bei **1** (Co–C 186(1) pm, C–N 128(1) pm), das größere Gewicht zu.

Die strukturelle Ähnlichkeit von **4** und **1** (als Folge ähnlicher Bindungsverhältnisse) kommt auch in dem relativ langen C6–N-Abstand (**4**: 149(2) pm; **1**: 153(1) pm) zum Ausdruck, der vermutlich auf die positive Partialladung am Stickstoffatom zurückzuführen ist. Der C6–S-Abstand in **4** stimmt mit dem Erwartungswert einer Einfachbindung überein¹⁶.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Herrn Dr. W. Buchner sind wir für ^{13}C -NMR-Messungen, 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 N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1** und $C_5H_5Co[C(CH_3)=NPh](PMe_3)I$ wurden nach Literaturangabe dargestellt^{5,6}.

μ -[1,2,4,5-Tetramethyl-3,3-bis(sulfido)-2,4-diazonia-1,4-pentadien-1,5-diyl-*S,S'*]-bis[(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)cobalt]-bis(hexafluorophosphat) (**4**): Eine Lösung von 459 mg (1.0 mmol) **1** in 5 ml Aceton und 2 ml CS_2 wird 2 h auf 60°C erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung fallen dunkelbraune, oktaederförmige Kristalle aus. Nach 15 h wird die überstehende Lösung in ein Schlenkrohr pipettiert. Die verbleibenden Kristalle werden

mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 272 mg (58%) $4 \cdot 0.5 \text{ OC}(\text{CH}_3)_2$.

$\text{C}_{24.5}\text{H}_{43}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{0.5}\text{P}_4\text{S}_2$ (907.5) Ber. C 32.43 H 4.78 Co 12.99 N 3.09
Gef. C 33.16 H 4.85 Co 12.58 N 2.76

Nach Einengen der abpipettierten Lösung wird durch Zugabe von Ether ein brauner Niederschlag gefällt, der aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 105 mg (24%) **4** (laut IR acetonfrei). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Nitromethan): PMe_3 $\delta = 1.65$ (d), $J(\text{PH}) = 11.2$ Hz; CCH_3 3.08 (br); NCH_3 3.45 (br); C_5H_5 5.36 (d), $J(\text{PH}) = 0.5$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_3]$ Nitromethan): PMe_3 $\delta = 17.35$ (d), $J(\text{PC}) = 35.3$ Hz; NCH_3 und CCH_3 39.42 (d), $J(\text{PC}) = 1.5$ Hz, und 40.32 (d), $J(\text{PC}) = 1.5$ Hz (eine sichere Zuordnung der beiden Signale ist nicht möglich); C_5H_5 91.47 (d), $J(\text{PC}) = 1.5$ Hz. — Äquivalentleitfähigkeit Λ (in Nitromethan) = $164 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_2$ (878.5) Ber. C 31.45 H 4.59 Co 13.42 N 3.19
Gef. C 31.47 H 4.72 Co 13.26 N 3.13

(Cyclopentadienyl)iido[methyl(phenylamino)carben](trimethylphosphan)cobalt-iodid (**5**): Eine Lösung von 445 mg (1.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NPh}](\text{PMe}_3)\text{I}$ in 5 ml Aceton und 2 ml CS_2 wird 2 h auf 60°C erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung bilden sich dunkelbraune Kristalle, die mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 223 mg (39%). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $[\text{D}_6]$ Aceton) stimmt überein mit demjenigen des PF_6 -Salzes⁶⁾.

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CoI}_2\text{NP}$ (573.1) Ber. C 33.53 H 4.04 Co 10.28 N 2.44
Gef. C 33.92 H 3.98 Co 9.90 N 2.41

(Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2,2-diphenyl-1-thia-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (**6**): Eine Lösung von 300 mg (0.66 mmol) **1** in 5 ml Nitromethan wird mit einem Überschuß (ca. 250 mg, 1.25 mmol) Thiobenzophenon versetzt und 30 min auf 50°C erwärmt. Nach Abkühlen wird auf ca. 2 ml eingengt und mit Ether versetzt. Es verbleibt ein braunes Öl, das solange mit Ether gewaschen wird, bis die Ether-Lösung farblos ist. Das Öl wird in wenig Aceton gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe von Ether entsteht ein braunes Pulver, das mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 285 mg (75%). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): PMe_3 $\delta = 1.76$ (d), $J(\text{PH}) = 11.2$ Hz; CCH_3 , NCH_3 3.17 (s) und 3.23 (s) [Zuordnung nicht möglich]; C_5H_5 4.93 (d), $J(\text{PH}) = 0.5$ Hz; C_6H_5 7.42 (m). — Äquivalentleitfähigkeit Λ (in Nitromethan) = $82 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CoF}_6\text{NP}_2\text{S}$ (599.5) Ber. C 48.09 H 5.05 Co 9.83 N 2.34
Gef. C 47.65 H 5.05 Co 9.73 N 2.64

Röntgenstrukturanalyse von $4 \cdot 0.5$ Aceton^{*)}: Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 1936.9(3)$, $b = 1951.9(4)$, $c = 1250.3(2)$ pm, $\beta = 122.36(1)^\circ$, $V = 3993 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (-20°C); $d(\text{exp.}) = 1.55 \text{ g/cm}^3$, $d(\text{ber.}) = 1.50 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$. — Ein Kristall der ungefähren Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}$ wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex P2_1 -Diffraktometer montiert. Alle Messungen wurden bei -20°C durchgeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Zellkonstanten wurden 3148 unabhängige Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$ gemessen (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator,

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51040, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$\lambda = 71.069$ pm). Während der Messung der Reflexe nahm die Intensität von Vergleichsreflexen infolge Zersetzung des Kristalls auf ca. 50% des Ausgangswertes ab. Die Intensitätsabnahme der Reflexe wurde durch eine empirische Zerfalls-Korrektur ausgeglichen. Auf eine Absorptions-Korrektur wurde verzichtet ($\mu = 12.1 \text{ cm}^{-1}$). Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur erfolgte die Lösung der Struktur nach der Schweratom-Methode. Wasserstoffatome wurden teilweise durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. Vier der sechs Fluoratom des PF_6 -Anions erwiesen sich durch die Drehung um die $\text{F1}-\text{P2}-\text{F2}$ -Achse fehlgeordnet. Zur Beschreibung der Fehlordnung wurden für die äquatorialen Fluoratom alternative Lagen mit unterschiedlichen Gewichten (F3 bis F6: $G = 0.65$; F7 bis F10: $G = 0.35$) verwendet. Die Verfeinerung dieses Modells nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren (die Wasserstoffatome wurden konstant gehalten) konvergierte gegen $R = 0.128$ und $R_w = 0.126$ ($1/w = \sigma(F_o)^2 + 0.00008 \cdot F_o^2$) für 2235 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 4\sigma$) bei 228 Variablen. Die Restelektronendichte in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug $1.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ im Bereich der Fluoratom. Die mäßigen R -Faktoren sind der Zersetzung des Kristalls und der Fehlordnung von Solvat-Molekül und PF_6 -Anionen zuzuschreiben.

- ¹⁾ V. Mitteil.: H. Werner und B. Heiser, Chem. Ber. **118**, 2282 (1985).
- ²⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).
- ³⁾ D. Martin und W. Mücke, Liebigs Ann. Chem. **682**, 90 (1965).
- ⁴⁾ Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und H. Iwasaki, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5781 (1973).
- ⁵⁾ H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet. Chem. **209**, 197 (1981).
- ⁶⁾ H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **118**, 1517 (1985).
- ⁷⁾ P. V. Yanoff, Coord. Chem. Rev. **23**, 183 (1977).
- ⁸⁾ J. A. Ibers, Chem. Soc. Rev. **11**, 57 (1982).
- ⁹⁾ R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).
- ¹⁰⁾ A. Padwa und S. I. Wetmore jr., J. Am. Chem. Soc. **96**, 2414 (1974).
- ¹¹⁾ K. Burger, H. Gothe und E. Daltrozso, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 473 (1982).
- ¹²⁾ B. Heiser, A. Kühn und H. Werner, Chem. Ber. **118**, 1531 (1985).
- ¹³⁾ H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, Angew. Chem. **93**, 305 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 301 (1981).
- ¹⁴⁾ H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, Chem. Ber. **115**, 3069 (1982).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} U. Schubert, Coord. Chem. Rev. **55**, 261 (1984). — ^{15b)} U. Schubert, in Transition Metal Carbene Complexes, S. 73, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ¹⁶⁾ A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 4. Ed., S. 236, Clarendon Press, Oxford 1975.

[266/84]