

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, VI<sup>1)</sup>**Ein Dimetalla-Spiroheterocyclus durch zweifache [3 + 2]-Cycloaddition einer Imidoylcobalt-Einheit und CS<sub>2</sub>****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

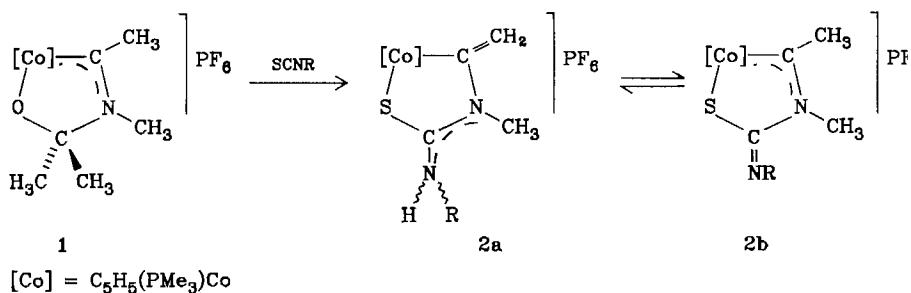
Bei der Reaktion von  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]PF_6$  (**1**) mit CS<sub>2</sub> entsteht der Dimetalla-Spiroheterocyclus **4**, der durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ist. **4** besitzt kristallographische C<sub>2</sub>-Symmetrie. Die Bindungsverhältnisse in den CoCNCS-Fünfringen entsprechen aufgrund der Strukturdaten eher denen eines cyclischen Imidoyls als denen eines cyclischen Carbén-Komplexes. Die mit **1** strukturell verwandte Verbindung  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(C_6H_5)_2S]PF_6$  (**6**) wird aus **1** und Thiobenzophenon durch Verdrängung von Aceton hergestellt.

**Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, VI<sup>1)</sup>****Synthesis of a Dimetalla Spiroheterocycle by Twofold [3 + 2]-Cycloaddition of an Imidoylcobalt Unit and CS<sub>2</sub>**

The reaction of  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]PF_6$  (**1**) with CS<sub>2</sub> leads to the dimetalla spiroheterocycle **4**, the structure of which has been determined by an X-ray structure analysis. **4** possesses crystallographic C<sub>2</sub> 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  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(C_6H_5)_2S]PF_6$  (**6**), which is structurally similar to **1**, has been prepared from **1** and thiobenzophenone by displacement of acetone.

Kürzlich haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß der Komplex **1**, der als 1:1-Addukt der Imidoylcobalt-Verbindung  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)NCH_3]PF_6$  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 Imidoylcobalt-Einheit  $[Co]C(CH_3)NCH_3^+$  und SCNR erweist sich die C=S-Doppelbindung stets reaktiver als die C=N-Doppelbindung, was auch mit Arbeiten von *Huisgen*<sup>2)</sup> und *Martin*<sup>3)</sup> über die Synthese schwefelhaltiger Heterocyclen aus Isothiocyanaten übereinstimmt.

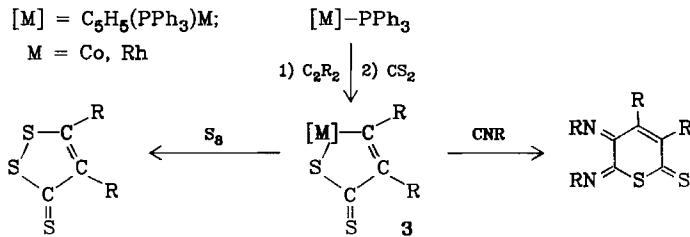
Die strukturelle Verwandtschaft von Isothiocyanaten und CS<sub>2</sub> veranlaßte uns, auch das symmetrisch gebaute Heteroallen als Dipolarophil einzusetzen. Dabei interessierte uns vor allem, welchen Einfluß der Ersatz von NR gegen S auf die



Reaktivitat der Dreiecke

Reaktivität der Dreier-Komponente  $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$  hat und ob bei dem aus 1 und  $\text{CS}_2$  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  $\text{CS}_2$  zu Cycloadditionen mit Metallkomplex-Fragmenten hatten Wakatsuki et al.<sup>4)</sup> 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  $\text{CS}_2$ , 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 Heterocyclen zugänglich.

### Schema 1

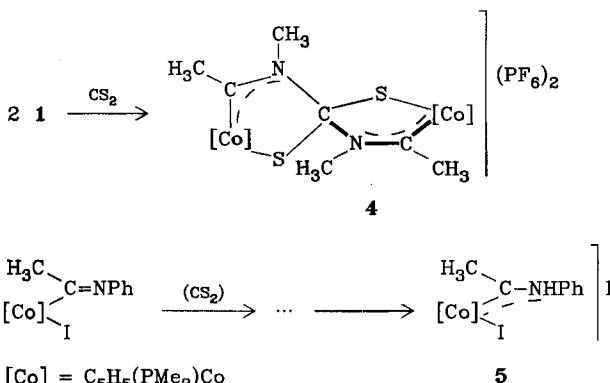


## Reaktionen mit $\text{CS}_2$

Bei der Einwirkung von überschüssigem CS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> und der Imidoylcobalt-Einheit [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)CoC(CH<sub>3</sub>)NCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (mit PF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Anion) entspricht. Im IR-Spektrum der luftstabilen Verbindung beobachtet man ähnlich wie bei **1** eine CN-Valenzschwingung bei 1565 cm<sup>-1</sup>, jedoch keine Bande im Bereich von 1100–1200 cm<sup>-1</sup>, die einer C=S-Valenzschwingung zugeordnet werden könnte. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren lassen erkennen, daß die isolierten Kristalle noch Aceton enthalten. Die solvatfreie Verbindung **4** läßt sich nach Umrütteln 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  $\text{CS}_2$  (Molverhältnis ca. 1:10) in  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$  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  $\text{CS}_2$  selbst mit der Imidoylcobalt-Einheit  $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$  reagiert. Dies ist insofern bemerkenswert, als der neutrale Metalla-Heterocyclus **3** mit  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PPh}_3)_2$  und  $\text{C}_2\text{R}_2$  keinen Zweikernkomplex bildet<sup>4)</sup>.



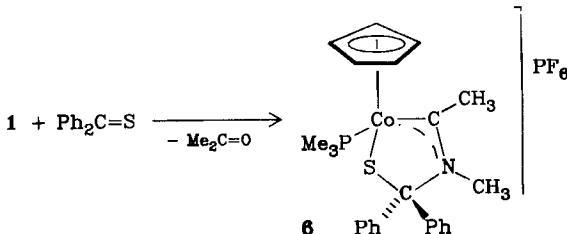
Aus der mit Isothiocyanaten ebenfalls unter [3 + 2]-Cycloaddition reagierenden Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NPh}](\text{PMMe}_3)\text{I}^5)$  läßt sich mit  $\text{CS}_2$  kein zu **4** analoger Dimetalla-Spiroheterocyclus synthetisieren. Unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Darstellung von **4** gewählt wurden, erhält man überraschenderweise mit ca. 40% Ausbeute den am Imidoyl-Stickstoffatom protonierten Komplex **5**, dessen  $\text{PF}_6^-$ -Salz von uns schon früher isoliert wurde<sup>6)</sup>. Über den Ablauf der Reaktion ist keine genauere Aussage möglich; nach einem orientierenden Versuch in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  dürfte als Quelle für das Proton am ehesten das Solvens in Betracht kommen.

Über die Möglichkeit, ausgehend von  $\text{CS}_2$  einen spirocyclischen Komplex wie **4** zu erhalten, ist unseres Wissens bisher noch nichts bekannt<sup>7,8)</sup>. Auf dem Gebiet der [3 + 2]-Cycloadditionsreaktionen organischer Verbindungen haben *Huisgen*<sup>9)</sup> und später *Padwa*<sup>10)</sup> und *Burger*<sup>11)</sup> gezeigt, daß Nitrilimine und Nitrilylide mit  $\text{CS}_2$  (auch wenn dieses im Überschuß eingesetzt wird) entsprechende Spiroheterocyclen bilden. Die Ähnlichkeit gerade im Verhalten der Nitrilimine und der Imidoylcobalt-Einheit  $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$ , auf die wir schon früher hingewiesen haben<sup>1,12)</sup>, wird damit noch einmal belegt.

### Reaktion mit Thiobenzophenon

Auch noch an einem anderen Beispiel hat sich die ausgeprägte 1,3-Dipolarität der Gruppierung  $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$  bestätigt. Nach Arbeiten von *Huisgen* et al.<sup>9)</sup> eignet sich von Verbindungen mit C=S-Doppelbindungen nicht nur  $\text{CS}_2$  und Phenylisothiocyanat, sondern auch Thiobenzophenon als Dipolarophil z. B. für [3 + 2]-Cycloadditionen mit Nitriliminen. In Analogie dazu reagiert auch **1** als

Quelle der Imidoylcobalt-Einheit  $[\text{Co}]\text{C}(\text{CH}_3)\text{NCH}_3^+$  mit  $\text{Ph}_2\text{C=S}$  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 mehrtagigem Stehenlassen in Aceton nicht statt.



### Kristallstruktur von $4 \cdot 0.5$ Aceton

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen einer Aceton-Lösung von + 60 °C auf Raumtemperatur erhalten. Die Kristalle enthalten 0.5 mol Aceton pro Komplex-Dikation. Das Lösungsmittelmolekül und die  $\text{PF}_6^-$ -Anionen sind stark fehlgeordnet. Die Atomparameter des Metalla-Spiroheterocyclus sind in Tab. 1, Abstände und Winkel in Tab. 2 wiedergegeben.

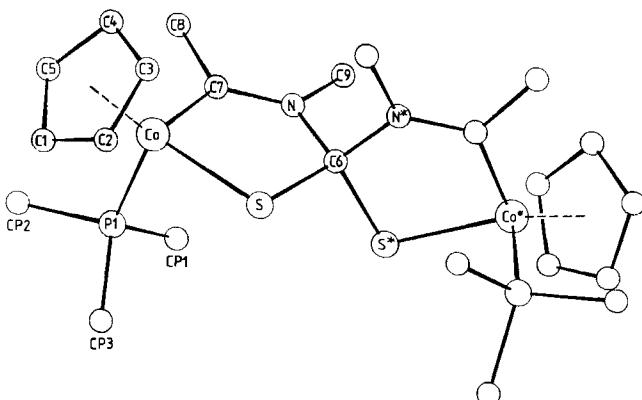


Abb. 1. Ansicht des Dikations von  $4 \cdot 0.5$  Aceton

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 Molekühlhälften identisch. In den  $\text{CoCNCS}$ -Fünfringen sind die Atome Co, S, N und C7 streng planar. C6 liegt 15(1) pm über dieser Ebene (auf der Seite des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -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<sup>6)</sup>** müssen auch bei **4** die mesomeren Grenzformen **A** und **B** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse her-

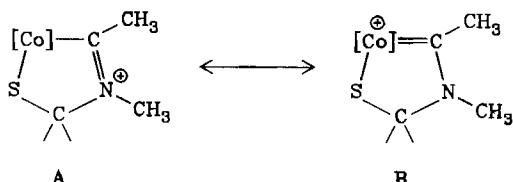
**Tab. 1.** Atomparameter von **4 · 0.5 Aceton**. Der anisotrope Temperaturparameter ist definiert:  $T = \exp[-1/4(h^2a^{*2}B_{11} + k^2b^{*2}B_{22} + l^2c^{*2}B_{33} + 2hka^{*}b^{*}B_{12} + 2hla^{*}c^{*}B_{13} + 2klb^{*}c^{*}B_{23})]$ ;  $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ . Die Atome F3 bis F6 wurden 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(11) | 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)   | 3.0(2)   | -1.4(2)  | 2.8(2)   | -0.9(2)  |
| F1   | 0.3892(7)   | 0.4845(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(14)   | 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  $\pi$ -Bindung mit der Aminogruppe 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<sup>13,14)</sup>.



In Grenzform B, die einem kationischen Carben-Komplex entspricht, wäre das Metallkomplex-Fragment der alleinige  $\pi$ -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  $\pi$ -Donorvermögen der beiden an C7 gebundenen  $\pi$ -Donor-Funktionen einen Übergang zwischen den durch A und B repräsentierten Komplextypen dar<sup>15)</sup>: 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 überein<sup>16)</sup>.

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

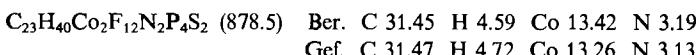
Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen 1 und  $C_5H_5Co[C(CH_3)=NPh](PMe_3)I$  wurden nach Literaturangabe dargestellt<sup>5,6)</sup>.

$\mu$ -[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<sub>2</sub> 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

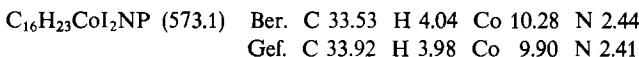
mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 272 mg (58%) **4** · 0.5 OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



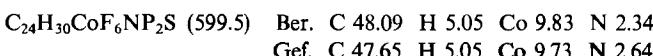
Nach Einengen der abpipettierten Lösung wird durch Zugabe von Ether ein brauner Niederschlag gefällt, der aus Nitromethan/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 105 mg (24%) **4** (laut IR acetonfrei). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>3</sub>]Nitromethan): PMe<sub>3</sub> δ = 1.65 (d), J(PH) = 11.2 Hz; CCH<sub>3</sub> 3.08 (br); NCH<sub>3</sub> 3.45 (br); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 5.36 (d), J(PC) = 0.5 Hz. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>3</sub>]Nitromethan): PMe<sub>3</sub> δ = 17.35 (d), J(PC) = 35.3 Hz; NCH<sub>3</sub> und CCH<sub>3</sub> 39.42 (d), J(PC) = 1.5 Hz, und 40.32 (d), J(PC) = 1.5 Hz (eine sichere Zuordnung der beiden Signale ist nicht möglich); C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 91.47 (d), J(PC) = 1.5 Hz. — Äquivalentleitfähigkeit Λ (in Nitromethan) = 164 cm<sup>2</sup> · Ω<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>.



(Cyclopentadienyl)iodo[methyl(phenylamino)carben](trimethylphosphoran)cobalt-iodid (**5**): Eine Lösung von 445 mg (1.0 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co[C(CH<sub>3</sub>)=NPh](PM<sub>3</sub>)I in 5 ml Aceton und 2 ml CS<sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (in [D<sub>6</sub>]Aceton) stimmt überein mit demjenigen des PF<sub>6</sub>-Salzes<sup>6)</sup>.



(Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2,2-diphenyl-1-thia-3-azonia-3-buten-1,4-diyl](trimethylphosphoran)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 eingeeigt 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%). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): PMe<sub>3</sub> δ = 1.76 (d), J(PH) = 11.2 Hz; CCH<sub>3</sub>, NCH<sub>3</sub> 3.17 (s) und 3.23 (s) [Zuordnung nicht möglich]; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 4.93 (d), J(PH) = 0.5 Hz; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 7.42 (m). — Äquivalentleitfähigkeit Λ (in Nitromethan) = 82 cm<sup>2</sup> · Ω<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>.



*Röntgenstrukturanalyse von **4** · 0.5 Aceton<sup>\*</sup>:* Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe C2/c, *a* = 1936.9(3), *b* = 1951.9(4), *c* = 1250.3(2) pm, β = 122.36(1)°, *V* = 3993 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup> (-20°C); *d*(exp.) = 1.55 g/cm<sup>3</sup>, *d*(ber.) = 1.50 g/cm<sup>3</sup>; *Z* = 4. — Ein Kristall der ungefähreren Größe 0.2 × 0.2 × 0.3 mm wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer montiert. Alle Messungen wurden bei -20°C durchgeführt. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Zellkonstanten wurden 3148 unabhängige Reflexe im Bereich 2° ≤ 2Θ ≤ 48° gemessen (Mo-K<sub>α</sub>-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.

$\lambda = 71.069 \text{ pm}$ ). 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 Fluoratome des  $\text{PF}_6^-$ -Anions erwiesen sich durch die Drehung um die F1-P2-F2-Achse fehlgeordnet. Zur Beschreibung der Fehlordnung wurden für die äquatorialen Fluoratome 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 Fluoratome. Die mäßigen  $R$ -Faktoren sind der Zersetzung des Kristalls und der Fehlordnung von Solvat-Molekül und  $\text{PF}_6^-$ -Anionen zuzuschreiben.

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

[266/84]