

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, V<sup>1)</sup>**Synthese tautomerer CoCNCS-Metalla-Heterocyclen aus Imidoylcobalt-Verbindungen und Isothiocyanaten***Helmut Werner\* und Bernd Heiser*

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

Eingegangen am 19. Juni 1984

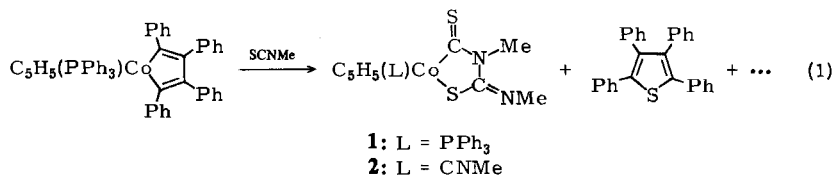
Bei der Reaktion von  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]PF_6$  (**3**) oder  $C_5H_5Co[C(CH_3)=NPh](PMe_3)I$  (**5**) mit Isothiocyanaten SCNR (R = CH<sub>3</sub>, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) entstehen die neuartigen fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen **4**, **6**–**12**, die in zwei tautomeren Formen (mit exocyclischer =CH<sub>2</sub>- oder exocyclischer =NR-Gruppe) vorliegen. Die Lage des Tautomerengleichgewichts in Lösung hängt sowohl von dem Substituenten am Ring-N-Atom (CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) als auch von der Gruppe R des Isothiocyanats ab. Die Protonierung der Tautomeren mit CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> führt zu heterocyclischen dikationischen Komplexen gleichartiger Konstitution, die zum Teil in Abwesenheit freier Säure labil sind und wieder in die Ausgangsverbindungen übergehen. Durch Deprotonierung der monokationischen Fünfringe in **7**, **8**, **10**, **12** mit NaOMe bilden sich die Neutralkomplexe  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(=CH_2)N(R')C(=NR)S]$  (**19**–**22**), in denen die drei Bausteine C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co, S=C=NR und H<sub>2</sub>C=C=NR' zu einem stabilen Metalla-Heterocyclen verknüpft sind.

**Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, V<sup>1)</sup>****Synthesis of Tautomeric CoCNCS Metallaheterocycles from Imidoylcobalt Compounds and Isothiocyanates**

The reaction of  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(CH_3)_2O]PF_6$  (**3**) or  $C_5H_5Co[C(CH_3)=NPh](PMe_3)I$  (**5**) with isothiocyanates SCNR (R = CH<sub>3</sub>, *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *c*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) leads to the novel five-membered metallaheterocycles **4**, **6**–**12** for which two tautomeric forms (having an exocyclic =CH<sub>2</sub> or an exocyclic =NR group) exist. The position of the equilibrium between the tautomers in solution depends on the substituent at the ring N-atom (CH<sub>3</sub> or C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) as well as on the group R of the isothiocyanate. Protonation of the tautomers with CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> gives heterocyclic dicationic complexes of analogous constitution some of which are labile and in absence of excess acid react to regenerate the starting materials. Proton abstraction from the monocationic ring systems in **7**, **8**, **10**, **12** with NaOMe produces the uncharged complexes  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(=CH_2)N(R')C(=NR)S]$  (**19**–**22**) in which the three different building blocks C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co, S=C=NR, and H<sub>2</sub>C=C=NR' are linked together to form a stable metallaheterocycle.

Durch die Arbeiten von *Huisgen* und seiner Schule ist bekannt, daß Isothiocyanate gute Dipolarophile sind und mit zahlreichen 1,3-Dipolen unter [3 + 2]-Cycloaddition reagieren<sup>2)</sup>. Sowohl gegenüber Diazomethan als auch gegenüber Nitrilimininen erweist sich dabei die Isothiocyanat-C=S-Bindung reaktiver als die C=N-Bindung, so daß bevorzugt<sup>2)</sup> oder sogar ausschließlich<sup>3)</sup> schwefelhaltige Heterocyclen entstehen.

Die Fähigkeit von Isothiocyanaten, bei Umsetzungen mit Metallkomplex-Fragmenten ebenfalls Heterocyclen (mit einem Metallatom im Ring) zu bilden, war von uns sowie von anderen Arbeitsgruppen in den letzten Jahren gezeigt worden<sup>4-6</sup>. Von den Ergebnissen verdient besonders die von Yamazaki et al.<sup>5</sup> gemachte Beobachtung über die Bildung der Verbindungen 1 und 2<sup>7</sup>) (siehe Gl. (1)) hervorgehoben zu werden, weil sie zeigt, daß in diesem Fall die Reaktivität der C=S-Bindung mit derjenigen der C=N-Bindung konkurriert.

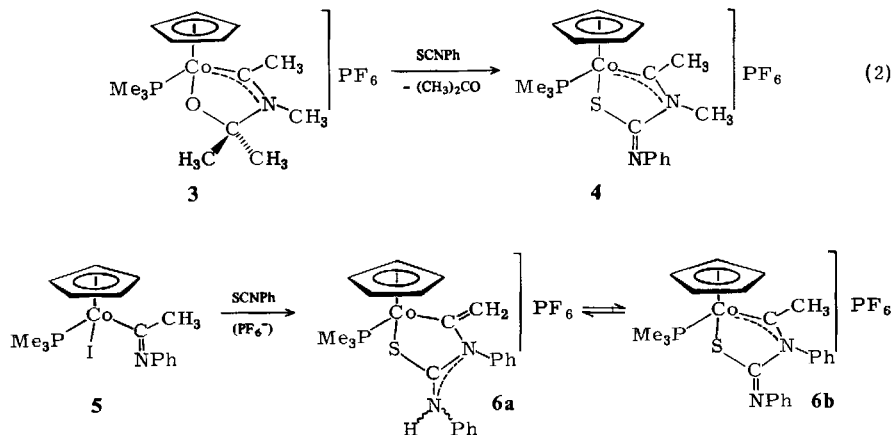


Uns interessierte es nun, wie sich Isothiocyanate als Dipolarophil gegenüber der Acetimidoylcobalt-Einheit Co-C(CH<sub>3</sub>)=NCH<sub>3</sub> verhalten, die – wie unsere vorangegangenen Arbeiten gezeigt haben<sup>1,8</sup> – zu Cycloadditionsreaktionen sowohl mit Carbonylverbindungen (CH<sub>3</sub>CHO, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO etc.) als auch mit Nitrilen (CH<sub>3</sub>CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, H<sub>2</sub>C=CHCN etc.) befähigt ist.

Im folgenden berichten wir über die Synthese neuartiger Metalla-Heterocyclen ausgehend von Isothiocyanaten sowie über Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen der erhaltenen Fünf-ringe.

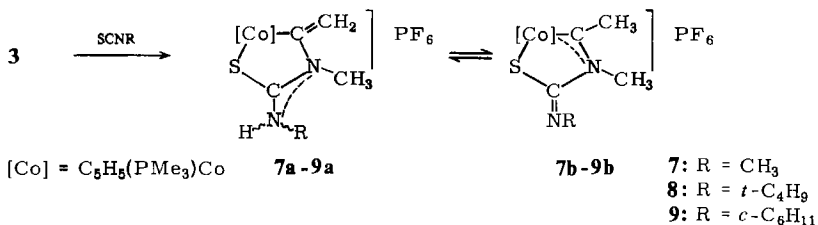
### [3 + 2]-Cycloadditionen mit Isothiocyanaten

Das bereits für die Umsetzung mit Nitrilen verwendete Cycloaddukt 3 reagiert beim Erwärmen in Nitromethan mit Phenylisothiocyanat unter Eliminierung von Aceton zu dem Komplex 4 (braune luftstabile Kristalle). Seine Konstitution ist durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum (intensive Bande für die ν(C=N)-Schwingung bei 1585 cm<sup>-1</sup>) gesichert.



Die Reaktion der Imidoylcobalt-Verbindung 5 mit SCNPh in Aceton führt ebenfalls zu einem braunen Feststoff, der mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> in das entsprechende PF<sub>6</sub>-Salz überge-

führt wird. Diesem kommt aufgrund der Elementaranalyse eine zu **4** analoge Zusammensetzung (mit  $C_6H_5$  statt  $CH_3$  am Ringstickstoffatom) zu. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Daten (siehe Tab. 2 und 3) deuten jedoch an, daß in Lösung offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren **6a** und **6b** vorliegt. Die beiden Signalgruppen bei  $\delta = 4.54$  und  $4.87$  im  $^1H$ - sowie das durch PC-Kopplung entstehende Doublett bei  $\delta = 112.13$  im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind in erster Linie als Beleg für diese Aussage zu werten. Analog wird in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren der Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)_2CoC(=CH_2)N(CH_3)C(R)NH]PF_6$  ( $R = CH_3, C_6H_5, CH=CH_2, CH=CHMe, CMe=CH_2, c-C_3H_5, NH_2, NMe_2, SMe$ ) für das Kohlenstoffatom der exocyclischen  $=CH_2$ -Gruppe jeweils ein Signal bei  $\delta \approx 102 - 106$  beobachtet<sup>1)</sup>. Das IR-Spektrum läßt allerdings nur eine charakteristische Bande im Bereich  $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$  (und zwar bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ ) erkennen, die sehr wahrscheinlich einer C=N- und nicht einer C=C-Valenzschwingung zuzuordnen ist. In fester Form dürfte daher wohl nur das Tautomere **6b** vorliegen. Wie aus den Angaben in Tab. 1 zu schließen ist, beeinflußt das Lösungsmittel die Gleichgewichtslage nur wenig; gleiches scheint auch für die Temperatur zu gelten.



Die Lage des Tautomerengleichgewichts hängt jedoch sehr wesentlich von dem Substituenten R des Isothiocyanats ab. In den aus **3** und SCN<sup>-</sup> erhaltenen Produkten **7-9** dominiert nach Aussage der  $^1H$ -NMR-Spektren (Tab. 1) für  $R = CH_3$  und  $c-C_6H_{11}$  in  $[D_6]Aceton$  eindeutig das Tautomere mit der exocyclischen  $=CH_2$ -Gruppierung, während für  $R = t-C_4H_9$  der Fünfring mit der  $=NR$ -Einheit überwiegt. Möglicherweise sind hierfür sterische Einflüsse maßgebend. Die isolierten Verbindungen **7-9** sind –

Tab. 1. Verhältnis der Tautomeren (in %) in  $[D_6]Aceton$  und  $[D_3]Nitromethan$  sowie in einer KBr-Verreibung

Komplex	$[D_6]Aceton^a)$		$[D_3]Nitromethan^a)$		KBr <sup>b)</sup>
	a	b	a	b	
<b>4</b>	–	100	–	100	<b>b</b>
<b>6</b>	38	62	25	75	<b>b</b>
<b>7</b>	70	30	51	49	<b>a</b>
<b>8</b>	37	63	42	58	<b>b</b>
<b>9</b>	66	34	c)		<b>a</b>
<b>10</b>	100	–	100	–	<b>a</b>
<b>11</b>	100	–	100	–	<b>a</b>
<b>12</b>	100	–	100	–	<b>a</b>

a) Bestimmt aus relativem Intensitätsverhältnis der Signale der  $C_5H_5$ -Protonen. – b)  $\nu(NH)$ -Schwingung (Tab. 4) dient als Indiz für Vorliegen von **a**; es wird jeweils nur das angegebene Tautomere beobachtet. – c) Nicht bestimmt.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 4 und 6–12 ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	Solvens <sup>a</sup>	$\text{C}_5\text{H}_5$ $\delta$	$J(\text{PH})$	$\text{PMe}_3$ $\delta$ (d)	$J(\text{PH})$	$\text{NR}'$ $\delta$	=NHR $\delta$	= $\text{CH}_2$ $\delta$ (dd)	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	$\text{C-CH}_3$ $\delta$ (br)
4	N	5.48(d)	0.5	1.55	11.4	3.9(br)	7.30(m)				3.37
6a	A	5.33(s)		1.60	11.3	b)	b)	4.54 4.87	3.0 2.2	1.8 1.8	
6b	A	5.70(d)	0.5	1.77	11.6	b)	b)	4.80 5.33	2.5 3.5	2.5 2.5	3.13
7a	N	5.20(s)		1.43	11.1	c)	c)				
7b	N	5.49(d)	0.4	1.53	11.4	3.7(br)	c)				e)
8a	N	5.22(d)	0.3	1.43	11.2	3.2(br)	1.63(s)	4.85 5.33	2.5 3.5	2.5 2.5	3.27
8b	N	5.47(d)	0.3	1.50	11.4	3.7(br)	1.43(s)				
9a	A	5.27(s)		1.43	11.2	3.3(br)	d)	4.83 e)	2.5	2.5	
9b	A	5.58(d)	0.5	1.57	11.4	3.7(br)	d)				3.37
10	A	5.38(s)		1.60	11.3	7.35(m)	3.12(d) <sup>g</sup>	4.43 4.73	3.0 2.2	1.8 1.8	
11	A	5.42(s)		1.60	11.3	7.44(m)	1.43(s)	4.48 4.82	3.0 2.4	2.0 2.0	
12	A	5.37(s)		1.58	11.3	7.32(m)	d)	4.40 4.76	3.0 2.2	1.8 1.8	

a) A =  $[\text{D}_6]$ Aceton, N =  $[\text{D}_2]$ Nitromethan. — b) Signalgruppe im Bereich von  $\delta = 6.8-7.8$  nicht eindeutig zuzuordnen. — c) Signale im Bereich  $\delta = 3.13-3.38$  sind nicht eindeutig der jeweiligen  $\text{CH}_3$ -Gruppe zuzuordnen. — d) Breite, unter dem  $\text{PMe}_3$ -Signal liegende Signalgruppe. — e) Signal liegt teilweise unter demjenigen der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen. — f)  $J(\text{HH}) = 4.6$  Hz.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Komplexe 4 und 6–12, für 6 und 12 in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , sonst in  $[\text{D}_2]\text{Nitromethan}$  ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	$\text{C}_6\text{H}_5$ $\delta$ (d)	$J(\text{PC})$	$\text{PMe}_3$ $\delta$ (d)	$J(\text{PC})$	$\text{NR}'$ $\delta$	$=\text{NHR}$ $\delta$	$=\text{CH}_2$ $\delta$ (d)	$J(\text{PC})$	$\text{C}-\text{CH}_3$ $\delta$
4	92.33	1.5	16.66	35.3	39.83	130.43, 125.53, 122.12			39.96(d) <sup>a)</sup>
6a	90.43	2.2	15.24	35.3	b)	b)	112.13	5.2	
6b	92.39	1.5	16.50	35.3	b)	b)			40.80(s)
7a	90.64	2.9	15.17	35.3	c)	c)	108.26	5.2	
7b	92.12	2.2	16.54	35.3	c)	c)			e)
8a	90.70	2.9	15.32	34.6	39.28	29.37	108.94	5.2	
8b	92.02	2.2	16.73	35.3	39.89	29.08			39.89(s)
9a	90.69	2.2	15.24	35.3	d)	e)	108.72	5.2	
9b	92.12	2.2	16.63	35.3	d)	e)			d)
10	90.82	2.2	15.46	35.3	132.48, 132.02, 131.41, 130.24, 129.07	32.88	111.05	5.2	
11	90.77	2.9	15.41	34.6	132.54, 132.02, 130.14, 128.87	56.46, 29.14	111.44	5.2	
12	90.77	2.9	15.43	35.3	131.77, 130.86, 129.85, 128.65	57.34, 32.91, 32.62, 25.70	111.38	5.2	

a)  $J(\text{PC}) = 1.5$  Hz. — b) 13 Signale im Bereich  $\delta = 131.80 - 121.53$ . — c) Signale bei  $\delta = 39.23, 39.08, 38.89$  (d)  $J(\text{PC}) = 1.5$  Hz], 34.97 und 32.97 nicht eindeutig zuzuordnen. — d) Signale bei  $\delta = 39.24$  und 34.34 nicht eindeutig zuzuordnen, da Signale der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe ebenfalls in diesem Bereich auftreten. — e) Signale bei  $\delta = 57.57, 33.72, 33.56, 26.90, 26.18, 26.12$  und 25.57 nicht eindeutig zuzuordnen.

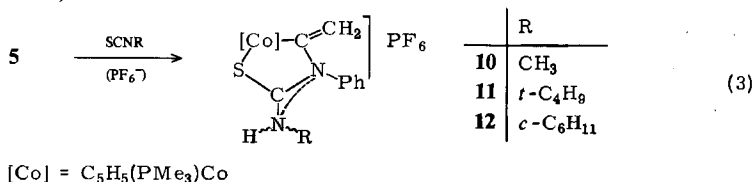
Tab. 4. IR-Daten der Komplexe **4** und **6**–**12**, in KBr ( $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
$\nu(\text{CC})$			1610		a)	a)	a)	b)
$\nu(\text{CN})$	1585	1580	1580 1550	1610	1560	1550	1540	1545
$\nu(\text{NH})$			3410		3365	3390	3370	3350

a) Für **9** wird bei 1590, für **10** bei 1570 und für **11** bei 1565  $\text{cm}^{-1}$  jeweils eine Bande beobachtet, die wahrscheinlich der CC-Valenzschwingung zuzuordnen ist. – b) Durch die Breite der  $\nu(\text{CN})$ -Bande ist die CC-Valenzschwingung nur ansatzweise erkennbar.

wie aus dem Auftreten bzw. dem Fehlen der NH-Valenzschwingung im IR-Spektrum (Tab. 4) zu folgern ist – im Fall von  $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$  das Tautomere **b**, für  $\text{R} = \text{CH}_3$  und  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  jedoch das Tautomere **a**. Der Unterschied ist auch an der Farbe zu erkennen: **7** und **9** sind rotbraune, luftstabile Feststoffe, während **8** braune Kristalle bildet. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen, der salzartige Charakter durch Leitfähigkeitsmessungen gesichert.

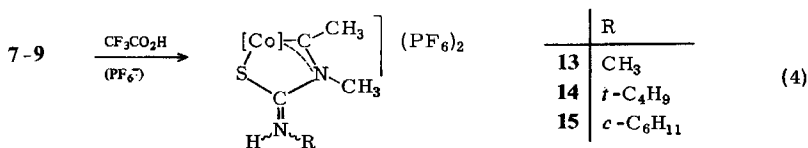
Erstaunlicherweise ist bei den nach Gl. (3) erhaltenen Fünfring-Komplexen **10**–**12** weder in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  noch in  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$  ein Gleichgewicht zwischen der  $\text{C}=\text{CH}_2$ - und der  $\text{C}-\text{CH}_3$ -Form nachweisbar. Die IR-Spektren liefern ebenfalls nur Hinweise für die in Lösung beobachteten Verbindungen mit exocyclischer  $=\text{CH}_2$ -Bindung (siehe Tab. 1).



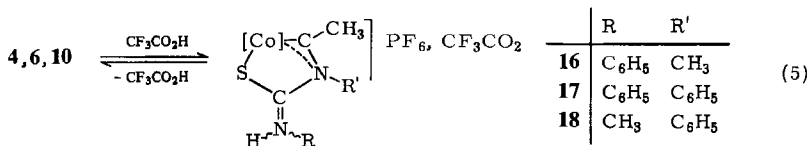
Bezüglich des Ablaufs der  $[3+2]$ -Cycloadditionsreaktionen der Imidoylcobalt-Verbindungen mit Isothiocyanaten SCNR läßt sich das Fazit ziehen, daß für  $\text{R} = \text{Alkyl}$  oder Cycloalkyl ein Phenylsubstituent am Imidoyl-N-Atom die Bildung des  $\text{C}=\text{CH}_2$ -Tautomeren **a** begünstigt. Ist umgekehrt  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  und das Imidoyl-N-Atom durch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe substituiert, so entsteht ausschließlich das  $\text{C}-\text{CH}_3$ -Tautomere **b**. Es deutet sich damit an, daß für die Lage des Gleichgewichts zwischen **a** und **b** in erster Linie elektronische Ursachen verantwortlich sind. Allen Synthesereaktionen ist gemeinsam, daß bei der Isolierung nur dasjenige Tautomere erhalten wird, welches auch in Lösung bevorzugt (oder ausschließlich) vorliegt.

### Reaktionen der Metalla-Heterocyclen mit Trifluoressigsäure

In früheren Untersuchungen hatten wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß die aus **3** und Nitrilen erhaltenen Metalla-Heterocyclen an der exocyclischen  $=\text{CH}_2$ -Gruppe protonierbar sind. Da zu erwarten war, daß die Addition eines Protons auch an der Iminogruppe gelingt, sollten bei der Umsetzung der Komplexe **7**–**9** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  (unabhängig davon, welches Tautomere in Lösung überwiegt) Produkte gleichartiger Konstitution entstehen.



[Co] = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co



Diese Annahme wird durch das Experiment bestätigt. Nach Umfällen mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> erhält man nach Gl. (4) quantitativ die Verbindungen **13**–**15** in Form orangefarbener, luftstabiler Kristalle, die elementaranalytisch und durch Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert und deren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten in Tab. 5 und 6 angegeben sind. Bei der Protonierung der Heterocyklen **4**, **6** und **10** mit Trifluoressigsäure (siehe Gl. (5)) bilden

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **13**–**18**, für **15** in [D<sub>6</sub>]Aceton, sonst in [D<sub>3</sub>]Nitromethan (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> δ (d)	J(PH)	PMe <sub>3</sub> δ (d)	J(PH)	C-CH <sub>3</sub> δ (d)	J(PH)	R δ	R' <sup>a)</sup> δ
<b>13</b>	5.87	0.5	1.64	11.9	3.64	3.1	3.60(s)	4.01(br)
<b>14</b>	5.87	0.9	1.65	11.2	3.62	3.1	1.77(s)	3.95(br)
<b>15</b>	5.93	0.8	1.70	11.8	3.69	3.1	b)	4.01(br)
<b>16</b>	5.79	0.9	1.64	11.4	3.64	3.1	7.62(s)	4.13(br)
<b>17</b>	5.92	0.8	1.83	11.6	3.33	3.2	7.53(s)	7.58(m)
<b>18</b>	5.87	0.8	1.77	11.6	3.24(br)		3.42(br)	7.54(m)

a) Für **13**–**15**: R' = CH<sub>3</sub>. – b) Breites Signal, teilweise von PMe<sub>3</sub>-Signal verdeckt.

Tab. 6. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Komplexe **13**–**16** und **18**, in [D<sub>3</sub>]Nitromethan (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>a)</sup> δ	PMe <sub>3</sub> δ (d)	J(PC)	C-CH <sub>3</sub> δ (s)	R δ	R' <sup>b)</sup> δ
<b>13</b>	94.83	16.83	36.8	42.43	35.18	40.61
<b>14</b>	94.89	17.06	36.8	42.75	27.39, 61.53	41.03
<b>15</b>	94.76	16.96	36.8	42.62	25.83, 31.77	40.58
<b>16</b>	95.06	17.12	36.8	43.14	127.15, 131.73, 136.64	41.29
<b>18</b>	94.96	17.07	36.0	43.47	34.99	126.96, 128.74, 133.16, 133.49, 134.23, 137.55

a) Für **13**–**16** Singulett; für **18** Dublett, J(PC) = 1.5 Hz. – b) Für **13**–**15**: R' = CH<sub>3</sub>.

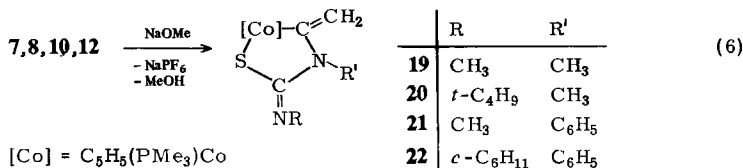
sich laut  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 5 und 6) ebenfalls die erwarteten dikationischen Komplexe **16** – **18**, die jedoch in Abwesenheit von freier Säure labil sind und unter Protonenabgabe wieder in die Ausgangsverbindungen übergehen. Bei der Aufarbeitung der aus **4** und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  entstandenen Reaktionslösung erhält man nach Umfällen mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  ein Gemisch aus Edukt und Produkt, das sich im IR-Spektrum durch eine  $\nu(\text{NH})$ -Bande bei  $3340\text{ cm}^{-1}$  ausweist. In den beiden anderen Fällen wird nur der Ausgangskomplex **6** bzw. **10** isoliert.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der ausgehend von **11**, **12** und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  entstehenden Lösungen (in  $[\text{D}_3]\text{Nitromethan}$ ) lassen aufgrund der starken Linienverbreiterung keine Rückschlüsse auf die Bildung eines protonierten Produkts zu. Nach Entfernen der Säure und des Lösungsmittels werden die Ausgangsverbindungen zurückerhalten.

### Reaktionen der Metalla-Heterocyklen mit Natriummethanolat

Im Gegensatz zu den Metalla-Heterocyklen  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\overline{\text{C}}(\text{=CH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{R})\text{NH})^+]$ , in denen – wie auch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt<sup>1)</sup> – eine Amidin-Einheit im Ring vorliegt, sind die Bindungsverhältnisse in den ausgehend von Isothiocyanaten erhaltenen Tautomeren **a** eher mit denjenigen in Amidinium-Salzen vergleichbar. Da die positive Ladung teilweise in der exocyclischen Hälfte des NCN-Fragments delokalisiert ist, sollte es gelingen, ein Proton aus der –NHR-Gruppe abzuspalten und ungeladene  $\text{CoSCNC}$ -Heterocyklen zu erzeugen.

An Hand der Verbindungen **7**, **8**, **10** und **12** wurde exemplarisch gezeigt, daß dies problemlos mit Natriummethanolat möglich ist. Die gebildeten Neutralkomplexe sind braune, luftstabile Feststoffe, deren Elementaranalysen die angegebene Zusammensetzung bestätigen. In den Massenspektren beobachtet man neben dem jeweiligen Molekül-Ion als dessen primäres Zerfallsprodukt das Fragment  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{SCNR}]^+$ , während ein Bruchstück des Typs  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CH}_2\text{CNR}]^+$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) nicht auftritt. Die Abspaltung des Ketenimins aus dem Molekül-Ion ist also offensichtlich im Vergleich zu der des Isothiocyanats erheblich begünstigt.



In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **19** – **22** fällt auf (siehe Tab. 7), daß für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen lediglich ein Singulett beobachtet wird, d. h. die PH-Kopplung im Gegensatz zu den kationischen Verbindungen **4**, **7** – **9** und **13** – **18** sehr klein ist. Wegen geringer Löslichkeit konnte nur von **20** ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden (für genauere Angaben siehe Exp. Teil), in dem die starke Hochfeldverschiebung des Signals des  $=\text{CH}_2$ -Kohlenstoffatoms hervorsteht.

Mit der Synthese der Fünfringsysteme **4** und **6** – **12** ist einmal mehr die Eignung von Imidoylcobalt-Verbindungen für  $[3 + 2]$ -Cycloadditionen bewiesen. Die aus **7**, **8**, **10** und **12** durch Deprotonierung gebildeten Neutralkomplexe **19** – **22** setzen sich aus den



Bausteinen  $C_5H_5(PMe_3)Co$ ,  $S=C=NR$  und  $H_2C=C=NR'$  zusammen, die auf sonst nicht mögliche Weise zu einem Metalla-Heterocyclus verknüpft sind.

Tab. 7.  $^1H$ -NMR-Daten der Komplexe **19–22**, in  $C_6D_6$  ( $\delta$  in ppm, TMS int.;  $J$  in Hz)

Komplex	$C_5H_5$ $\delta$ (s)	$PMe_3$ $\delta$ (d)	$J(PH)$	$=CH_2$ $\delta^a$	$J(PH)$	$J(HH)$	R $\delta$	R' $\delta$
<b>19</b>	4.60	0.90	10.6	4.10 4.89	2.0 3.0	0.7 0.7	2.85 (s)	3.57 (s)
<b>20</b>	4.50	0.85	10.6	4.03 4.80	2.0 2.6	0.7 0.7	1.80 (s)	3.40 (s)
<b>21</b>	4.64	1.07	10.7	4.02 4.47	1.8 2.6		3.70 (s)	7.13 (m)
<b>22</b>	4.65	1.07	10.7	4.04 4.57	1.8 2.6		1.84 (m)	7.09 (m)

a) Für **19** und **20**: dd; für **21** und **22**: d, im letzteren Fall HH-Kopplung nicht auflösbar.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau Dr. G. Lange sind wir für die Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner für die  $^{13}C$ -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  $N_2$ -gesättigten sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **3**<sup>9)</sup> und **5**<sup>4)</sup> wurden nach Literaturangabe dargestellt. – NMR: Varian EM 360 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7; 70 eV. – Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  in Nitromethan.

*Darstellung der Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(=NR)]PF_6$  (**4**, **8b**) und  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(=CH_2)N(CH_3)C(NHR)]PF_6$  (**7a**, **9a**):* Eine Lösung von 459 mg (1.0 mmol) **3** in 5 ml Nitromethan wird mit ca. 2 mmol des Isothiocyanats SCN(R (R =  $CH_3$ ,  $t$ - $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ,  $c$ - $C_6H_{11}$ )) versetzt und 30 min bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen und Einengen der Lösung (auf ca. 2 ml) wird diese mit Ether versetzt und der ausgefallene Feststoff aus Aceton/Ether umkristallisiert. Es resultieren braune (**4**, **8b**) bzw. rotbraune (**7a**, **9a**) luftstabile Kristalle. Ausb. 90–95%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 8.

*Darstellung der Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(C_6H_5)C(=NC_6H_5)]PF_6$  (**6b**) und  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(=CH_2)N(C_6H_5)C(NHR)]PF_6$  (**10–12**):* Eine Lösung von 445 mg (1.0 mmol) **5** in 5 ml Aceton wird mit ca. 2 mmol des Isothiocyanats SCN(R (R =  $CH_3$ ,  $t$ - $C_4H_9$ ,  $C_6H_5$ ,  $c$ - $C_6H_{11}$ )) versetzt und bei 60°C gerührt. Bereits nach wenigen min ist ein Farbumschlag der Lösung von Dunkelbraun nach Rot zu beobachten. Nach ca. 20 min bildet sich ein brauner (**6b**) bzw. rotbrauner (**10–12**) Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und mit 196 mg (1.2 mmol)  $NH_4PF_6$  vermischt wird. Das Gemisch wird mit 3 ml Methanol versetzt und die Suspension 10–15 min bei Raumtemp. gerührt. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 1 ml Methanol und mehrmals mit Ether sowie Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 80–85%. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 8.

*Darstellung der Komplexe  $[C_5H_5(PMe_3)CoC(CH_3)N(CH_3)C(NHR)](PF_6)_2$  (**13–15**):* Eine Lösung von 0.5 mmol **7–9** in 3 ml Nitromethan wird mit 0.6 ml (0.62 mmol)  $CF_3CO_2H$  versetzt.

Tab. 8. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte  $\Lambda$  (in  $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Komplexe 4, 6–12

	-(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat	$\Lambda$	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Co	N
4	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(phenylimino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	80	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (536.4)	Ber. 40.31 Gef. 40.16	4.70 4.71	10.99 11.22	5.22 5.08
6b	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[4-methyl-3-phenyl-2-(phenylimino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	77	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (598.4)	Ber. 46.16 Gef. 45.73	4.55 4.59	9.85 9.68	4.68 4.58
7a	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[3-methyl-2-(methylamino)-4-methylen-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	77	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (474.3)	Ber. 32.92 Gef. 32.95	4.88 4.97	12.43 12.65	5.91 5.63
8b	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-( <i>tert</i> -butylimino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	76	$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (516.4)	Ber. 37.22 Gef. 37.30	5.66 5.81	11.41 11.42	5.43 5.30
9b	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylimino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	79	$\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (542.4)	Ber. 39.86 Gef. 39.11	5.76 5.60	10.86 10.65	5.17 4.86
10	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-(methylamino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	75	$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (536.3)	Ber. 40.31 Gef. 40.76	4.70 4.80	10.99 10.90	5.22 5.06
11	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-( <i>tert</i> -butylamino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	80	$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (578.4)	Ber. 43.61 Gef. 43.51	5.40 5.50	10.19 10.07	4.84 4.80
12	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylamino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	74	$\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{CoF}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (604.5)	Ber. 45.70 Gef. 45.55	5.50 6.08	9.75 9.43	4.63 4.33

Tab. 9. Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte  $\Lambda$  (in  $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Komplexe 13–15

	-(trimethylphosphan)cobalt-bis(hexafluorophosphat)	$\Lambda$	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Co	N
13	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(methylamino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	162	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3\text{S}$ (620.3)	Ber. 25.18 Gef. 25.19	3.90 3.80	9.50 9.42	4.52 4.57
14	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-( <i>t</i> -butylamino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	154	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3\text{S}$ (662.3)	Ber. 29.02 Gef. 29.25	4.57 4.71	8.90 9.19	4.23 4.24
15	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylamino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	158	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{CoF}_{12}\text{N}_2\text{P}_3\text{S}$ (688.4)	Ber. 31.41 Gef. 31.78	4.69 4.55	8.56 8.32	4.07 4.09

Es tritt sofort eine Farbaufhellung der Lösung ein. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. verbleibt ein brauner Rückstand, der in 2 ml Methanol suspendiert und mit 85 mg (0.52 mmol)  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  versetzt wird. Nach kurzem Rühren entstehen orangefarbene luftstabile Feststoffe, die zuerst mit Methanol, danach mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 95–98%. – IR (KBr):  $\nu(\text{CN}) = 1600$  (**13**), 1550 (**14**), 1565 (**15**)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{NH}) = 3360$  (**13**), 3345 (**14**), 3330 (**15**)  $\text{cm}^{-1}$ . Analytische Daten und Leitfähigkeitswerte: Tab. 9.

Das aus **4** und  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  auf analoge Weise erhaltene Produkt besteht laut IR-Spektrum [ $\nu(\text{CN}) = 1590$ ,  $\nu(\text{NH}) = 3340$   $\text{cm}^{-1}$ ; in KBr] aus einem Gemisch von **4** und **16**, das sich durch fraktionierte Kristallisation (Aceton/Ether oder Nitromethan/Ether) nicht trennen läßt. In  $[\text{D}_2]$ Nitromethan liegt bei Gegenwart überschüssiger  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ausschließlich **16** vor.

*Darstellung der Komplexe*  $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoC}(=\text{CH}_2)\text{N}(\text{R})\text{C}(=\text{NR})\text{S}]$  (**19**–**22**): Eine Lösung von 0.5 mmol **7**, **8**, **10**, **12** in 5 ml Aceton wird tropfenweise mit 0.12 ml einer Lösung von 0.4 g Na in 3 ml Methanol versetzt. Nach der Zugabe wird das Solvens sofort i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit ca. 10 ml Benzol (**19**, **21**) bzw. Ether (**20**, **22**) extrahiert und die nicht ganz klare Lösung filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingeeengt (wobei ein Teil des Produkts bereits ausfällt) und zur Vervollständigung der Fällung mit 2 ml Pentan versetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Portionen Pentan und Trocknen i. Vak. resultieren braune, luftstabile Kristalle. Ausb. 70 bis 90%. Analytische Daten und Schmp.: Tab. 10.

Tab. 10. Analytische Daten und Schmelzpunkte (Zers.) der Komplexe **19**–**22**

	-(trimethylphosphan)cobalt	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
<b>19</b>	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[3-methyl-4-methylen-2-(methylimino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	110	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{PS}$ (328.3)	Ber. 47.56 Gef. 47.94	6.75 6.86	8.53 8.16
<b>20</b>	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-( <i>tert</i> -butylimino)-3-methyl-4-methylen-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	123	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{CoN}_2\text{PS}$ (370.4)	Ber. 51.89 Gef. 51.90	7.62 7.75	7.56 7.35
<b>21</b>	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[4-methylen-2-(methylimino)-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	135	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{CoN}_2\text{PS}$ (390.4)	Ber. 55.38 Gef. 54.48	6.20 6.00	7.18 7.09
<b>22</b>	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylimino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiy]-	95	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{CoN}_2\text{PS}$ (458.5)	Ber. 60.25 Gef. 60.66	7.04 7.07	6.11 6.07

**20**:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $=\text{CH}_2$   $\delta = 94.65$  (d),  $J(\text{PC}) = 5.2$  Hz;  $\text{C}_5\text{H}_5$  88.49 (d),  $J(\text{PC}) = 2.9$  Hz;  $\text{C}_4\text{H}_9$  53.34 und 31.22 (s);  $\text{NCH}_3$  35.31 (d),  $J(\text{PC}) = 1.5$  Hz;  $\text{PCH}_3$  15.37 (d),  $J(\text{PC}) = 33.8$  Hz. – MS:  $m/e = 370$  (4%;  $\text{M}^+$ ), 315 (4;  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CNCH}_3$ ), 283 (9;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CN}^+\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), 200 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$ ), 124 (35;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ), 115 (25;  $\text{SCN}^+\text{C}_4\text{H}_9^+$ ), 55 (35;  $\text{CH}_2\text{CNCH}_3^+$ ).

MS von **19**:  $m/e = 328$  (12%,  $\text{M}^+$ ), 273 (10;  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CNCH}_3$ ), 241 (16;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNCH}_3^+$ ), 200 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$ ), 124 (44;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ), 73 (36;  $\text{SCNCH}_3^+$ ), 55 (14;  $\text{CH}_2\text{CNCH}_3^+$ ).

MS von **21**:  $m/e = 390$  (7%;  $\text{M}^+$ ), 273 (7;  $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CNC}_6\text{H}_5$ ), 241 (28;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNCH}_3^+$ ), 200 (100;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$ ), 124 (38;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$ ), 117 (25;  $\text{CH}_2\text{CNC}_6\text{H}_5^+$ ), 73 (22;  $\text{SCNCH}_3^+$ ).

MS von **22**:  $m/e = 458$  (4%,  $M^+$ ), 341 (9;  $M^+ - CH_2CNC_6H_5$ ), 309 (10;  $C_5H_5Co(PMe_3)-CNC_6H_{11}^+$ ), 124 (21;  $C_5H_5Co^+$ ), 117 (22;  $CH_2CNC_6H_5^+$ ).

- 
- 1) IV. Mitteil.: *B. Heiser, A. Kühn und H. Werner*, Chem. Ber. **118**, 1531 (1985).
  - 2) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963); zit. Lit.
  - 3) *D. Martin und W. Mücke*, Liebigs Ann. Chem. **682**, 90 (1965).
  - 4) *H. Werner, S. Lotz und B. Heiser*, J. Organomet. Chem. **209**, 197 (1981).
  - 5) *H. Yamazaki, Y. Wakatsuki und K. Aoki*, VIII. International Conference on Organometallic Chemistry, Kyoto 1977, Abstracts of Papers S. 255.
  - 6) *D. H. M. W. Thewissen*, J. Organomet. Chem. **192**, 115 (1980).
  - 7) Von **2** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor: *H. Yamazaki*, persönliche Mitteilung.
  - 8) *H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann*, Chem. Ber. **118**, 1517 (1985).

[200/84]