

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, V¹⁾**Synthese tautomerer $\overline{\text{CoCNCS}}$ -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

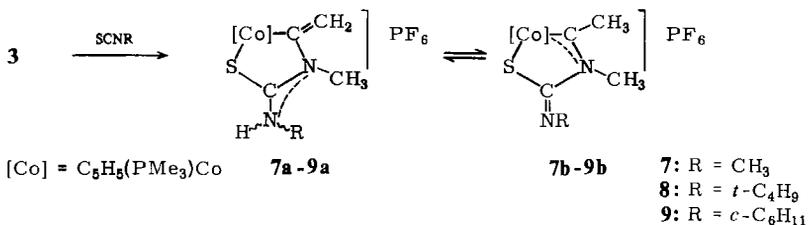
Bei der Reaktion von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}}]\text{PF}_6$ (**3**) oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NPh}](\text{PMe}_3)\text{I}$ (**5**) mit Isothiocyanaten SCNR ($\text{R} = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) entstehen die neuartigen fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen **4, 6–12**, die in zwei tautomeren Formen (mit exocyclischer $=\text{CH}_2$ - oder exocyclischer $=\text{NR}$ -Gruppe) vorliegen. Die Lage des Tautomerengleichgewichts in Lösung hängt sowohl von dem Substituenten am Ring-N-Atom (CH_3 oder C_6H_5) als auch von der Gruppe R des Isothiocyanats ab. Die Protonierung der Tautomeren mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ 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 $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{R}')\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$ (**19–22**), in denen die drei Bausteine $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}$, $\text{S}=\text{C}=\text{NR}$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ zu einem stabilen Metalla-Heterocyclen verknüpft sind.

Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, V¹⁾**Synthesis of Tautomeric $\overline{\text{CoCNCS}}$ Metallaheterocycles from Imidoylcobalt Compounds and Isothiocyanates**

The reaction of $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}}]\text{PF}_6$ (**3**) or $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NPh}](\text{PMe}_3)\text{I}$ (**5**) with isothiocyanates SCNR ($\text{R} = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, c\text{-C}_6\text{H}_{11}$) leads to the novel five-membered metallaheterocycles **4, 6–12** for which two tautomeric forms (having an exocyclic $=\text{CH}_2$ or an exocyclic $=\text{NR}$ group) exist. The position of the equilibrium between the tautomers in solution depends on the substituent at the ring N-atom (CH_3 or C_6H_5) as well as on the group R of the isothiocyanate. Protonation of the tautomers with $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{NH}_4\text{PF}_6$ 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 $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{R}')\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{S}}]$ (**19–22**) in which the three different building blocks $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}$, $\text{S}=\text{C}=\text{NR}$, and $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'$ 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 reagieren²⁾. Sowohl gegenüber Diazomethan als auch gegenüber Nitrilimininen erweist sich dabei die Isothiocyanat-C=S-Bindung reaktiver als die C=N-Bindung, so daß bevorzugt²⁾ oder sogar ausschließlich³⁾ schwefelhaltige Heterocyclen entstehen.

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 $\delta \approx 102 - 106$ beobachtet¹⁾. Das IR-Spektrum läßt allerdings nur eine charakteristische Bande im Bereich $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$ (und zwar bei 1580 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^- 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 ^{b)}
	a	b	a	b	
4	–	100	–	100	b
6	38	62	25	75	b
7	70	30	51	49	a
8	37	63	42	58	b
9	66	34	c)		a
10	100	–	100	–	a
11	100	–	100	–	a
12	100	–	100	–	a

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 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	Solvens ^a	C_5H_5 δ	$J(\text{PH})$	PMe_3 δ (d)	$J(\text{PH})$	NR' δ	=NHR δ	= CH_2 δ (dd)	$J(\text{PH})$	$J(\text{HH})$	C-CH_3 δ (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) ^g	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 CH_3 -Gruppe zuzuordnen. — d) Breite, unter dem PMe_3 -Signal liegende Signalgruppe. — e) Signal liegt teilweise unter demjenigen der C_5H_5 -Protonen. — f) $J(\text{HH}) = 4.6$ Hz.

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

Komplex	C_6H_5 δ (d)	$J(\text{PC})$	PMe_3 δ (d)	$J(\text{PC})$	NR' δ	$=\text{NHR}$ δ	$=\text{CH}_2$ δ (d)	$J(\text{PC})$	$\text{C}-\text{CH}_3$ δ
4	92.33	1.5	16.66	35.3	39.83	130.43, 125.53, 122.12			39.96(d) ^{a)}
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 C_6H_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.

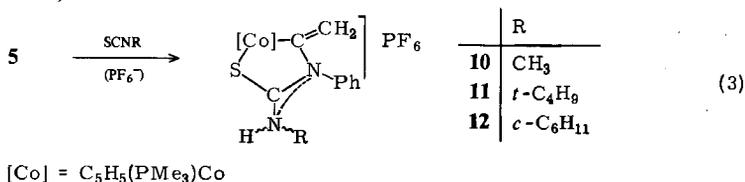
Tab. 4. IR-Daten der Komplexe **4** und **6**–**12**, in KBr (ν in cm^{-1})

Komplex	4	6	7	8	9	10	11	12
$\nu(\text{CC})$			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 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 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 gezeigt¹⁾, 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.

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 (δ in ppm, TMS int.; J in Hz)

Komplex	C_5H_5 δ (s)	PMe_3 δ (d)	J (PH)	$=CH_2$ δ^a	J (PH)	J (HH)	R δ	R' δ
19	4.60	0.90	10.6	4.10 4.89	2.0 3.0	0.7 0.7	2.85 (s)	3.57 (s)
20	4.50	0.85	10.6	4.03 4.80	2.0 2.6	0.7 0.7	1.80 (s)	3.40 (s)
21	4.64	1.07	10.7	4.02 4.47	1.8 2.6		3.70 (s)	7.13 (m)
22	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**⁹⁾ und **5**⁴⁾ wurden nach Literaturangabe dargestellt. – NMR: Varian EM 360 und Bruker WH 90. – IR: Perkin-Elmer 283. – MS: Varian MAT CH 7; 70 eV. – Äquivalentleitfähigkeit Λ 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 Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe 4, 6–12

	-(trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat	Λ	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Co	N
4	(η^5 -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(phenylimino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[4-methyl-3-phenyl-2-(phenylimino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[3-methyl-2-(methylamino)-4-methylen-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(<i>tert</i> -butylimino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylimino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(methylamino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(<i>tert</i> -butylamino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylamino)-4-methylen-3-phenyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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 Λ (in $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) der Komplexe 13–15

	-(trimethylphosphan)cobalt-bis(hexafluorophosphat)	Λ	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Co	N
13	(η^5 -Cyclopentadienyl)[3,4-dimethyl-2-(methylamino)-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(<i>t</i> -butylamino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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	(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-(cyclohexylamino)-3,4-dimethyl-1-thia-3-aza-1,4-butandiyll]-	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) NH_4PF_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**) cm^{-1} ; $\nu(\text{NH}) = 3360$ (**13**), 3345 (**14**), 3330 (**15**) 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 [$\nu(\text{CN}) = 1590$, $\nu(\text{NH}) = 3340$ 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
19	(η^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
20	(η^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
21	(η^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
22	(η^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}C -NMR (C_6D_6): $=\text{CH}_2$ $\delta = 94.65$ (d), $J(\text{PC}) = 5.2$ Hz; C_5H_5 88.49 (d), $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz; C_4H_9 53.34 und 31.22 (s); NCH_3 35.31 (d), $J(\text{PC}) = 1.5$ Hz; PCH_3 15.37 (d), $J(\text{PC}) = 33.8$ Hz. – MS: $m/e = 370$ (4%; 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%, 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; SCNCH_3^+), 55 (14; $\text{CH}_2\text{CNCH}_3^+$).

MS von **21**: $m/e = 390$ (7%; 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; 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]