

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, XII<sup>1)</sup>

## Ketenimine aus Isocyaniden und Diazoalkanen: Eine neue Cobalt-vermittelte C–C-Verknüpfungsreaktion

Beate Strecker, Gerhard Hörlin, Michael Schulz und Helmut Werner\*

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

Eingegangen am 15. Juni 1990

**Key Words:** Ketenimines / Cobalt complexes / Bond formation, C–C

### Cycloaddition Reactions of Organometallic Complexes, XII<sup>1)</sup>. – Ketenimines from Isocyanides and Diazoalkanes: A New Cobalt-Assisted C–C Bond Forming Reaction

The compounds  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  (**1–3**) react with diaryldiazomethanes  $(X)(Y)CN_2$  to give the *C,C*-bound ketenimine cobalt complexes  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-RN=C=CXY](PMe_3)$  (**4–9**), while the reaction of **1–3** with 9-diazafluorene leads to the formation of *N,C*-bound ketenimine complexes  $C_5H_5Co[\eta^2-N,C-RN=C=C(C_{12}H_8)](PMe_3)$  (**11–13**). The different bonding modes of the ketenimine ligands in **4–9** and **11–13**, indicated already by the significantly different spectroscopic data, are

shown by the X-ray structural analysis of  $9-R_{Co}S_C$  ( $R = CHMePh$ ;  $X$  and  $Y = 4-ClC_6H_4$ ) and **12** ( $R = C_6H_{11}$ ). On treatment of compounds **4**, **6–9**, **11**, and **13** with an equimolar amount of iodine, free ketenimines are generated. The by-product  $C_5H_5Co(PMe_3)_2I_2$  can be transformed into the starting materials **1–3** in two steps via the cations  $[C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)]^+$  as intermediates.

Die von uns in den letzten Jahren eingehend untersuchte Fähigkeit von Isocyanid-Cobaltkomplexen  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$ , bereitwillig Heteroallene<sup>2)</sup> sowie 1,3-Dipole<sup>1,3)</sup> an die  $M=CNR$ -Bindung zu addieren, hat uns dazu veranlaßt zu überprüfen, ob sich durch Reaktion dieser Halbsandwich-Verbindungen mit Carbenquellen, wie z. B. Diazoalkanen, auch ein Weg zu Ketenimin-Komplexen eröffnet. Verbindungen dieses Typs haben in jüngster Zeit, vor allem durch die Arbeiten von Aumann et al.<sup>4)</sup>, verstärkt Eingang in die organische Synthese gefunden und werden u. a. als Bausteine zur Herstellung carbocyclischer und N-heterocyclischer Vier-, Fünf- und Sechsringe verwendet. Die Aumann-Methode geht aus von Fischer-Carbenkomplexen  $L_nM=CXY$ , die mit einem Äquivalent Isocyanid unter 1,2-Insertion der  $N\equiv C$ - in die  $M=C$ -Bindung zu Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $L_nM(RN=C=CXY)$  reagieren. Diese können direkt (d. h. in situ) oder nach erfolgter Isolierung zu den gewünschten Carbo- bzw. Heterocyclen umgesetzt werden<sup>4)</sup>.

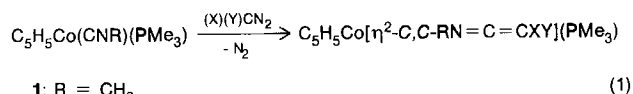
Für die Addition eines Carbens  $:CXY$  an ein Metallgebundenes Isocyanid gab es unseres Wissens bisher erst ein Beispiel. Ibers, Otsuka und Mitarbeiter erhielten durch Umsetzung von „ $Ni(CNtBu)_2$ “ mit Diazodicyanmethan  $C(CN)_2N_2$  den Nickel(0)-Komplex  $Ni[\eta^2-N,C-(tBu)N=C=C(CN)_2](CNtBu)_2$ , in dem, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, der Ketenimin-Ligand über die  $N=C$ -Bindung an das Metall koordiniert ist<sup>5)</sup>. Diese Art der Koordination ist eher die Ausnahme als die Regel<sup>4)</sup>, wurde von uns jedoch auch bei der Addition eines Nitrens an die  $M=C$ -Bindung der Vinyliden-Rhodiumverbindungen  $C_5H_5Rh(=C=CHR)(PPr_3)$  gefunden<sup>6)</sup>.

Über Reaktionen von Isocyanid-Cobaltkomplexen  $C_5H_5Co(CNR)(L)$  ( $L = CNR, CO, PMe_3$ ) mit Diazoalkanen war bisher nichts bekannt. Otsuka et al. hatten durch Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)_2$  mit *N*-Phenyldiphenylketenimin unter Verdrängung beider CO-Liganden die Verbindung  $C_5H_5Co(PhN=C=CPh_2)$  synthetisiert, in der das Ketenimin nicht als Zwei-, sondern als Vierelektronen-Donor fungiert<sup>7)</sup>. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die Darstellung von Cyclopentadienylcobalt-Komplexen des Typs  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-RN=C=CXY](PMe_3)$  und  $C_5H_5Co[\eta^2-N,C-RN=C=CXY](PMe_3)$ , diskutieren die unterschiedliche Koordination der Ketenimin-Liganden anhand von zwei Strukturen und beschreiben einen Weg zur Freisetzung des am Metall erzeugten Ketenimins unter Rückgewinnung einer  $C_5H_5Co$ -Verbindung. Eine Kurzmitteilung über erste Ergebnisse ist bereits erschienen<sup>8)</sup>.

### Synthese der Ketenimin-Komplexe **4–9**

Die Umsetzung der Isocyanid-Cobaltverbindungen  $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$  (**1–3**) mit einer äquimolaren Menge Diaryldiazomethan  $(X)(Y)CN_2$  in Aceton liefert in ca. 50–70prozentiger Ausbeute die Ketenimin-Komplexe **4–9** [Gl. (1)]. Es sind rotbraune kristalline Feststoffe, die in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich und kurzzeitig an Luft handhabbar sind. Unter Inertgas können sie mehrere Monate unzersetzt aufbewahrt werden.

Konkrete Hinweise auf die Art der Koordination der Ketenimin-Liganden in den Verbindungen **4–9** geben neben den IR- und <sup>1</sup>H-NMR- (Tab. 1) vor allem die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 2). Ein wichtiges Kriterium ist dabei die Lage



- 1: R = CH<sub>3</sub>
- 2: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>
- 3: R = (S)-CHCH<sub>3</sub>Ph

	R	X	Y
4	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
5	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
6	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
7	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
8	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
9	CHCH <sub>3</sub> Ph	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

der Signale der C<sub>α</sub>- und C<sub>β</sub>-Kohlenstoffatome (N=C<sub>α</sub>=C<sub>β</sub>), die für freie Ketenimine bei δ = 190–200 (C<sub>α</sub>) bzw. 40–80 (C<sub>β</sub>) auftreten<sup>9</sup>. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beobachtet man für C<sub>α</sub> durch Kopplung mit <sup>31</sup>P jeweils ein Dublett bei δ = 202–208 und für C<sub>β</sub> ein Dublett (4, 5, 8, 9) bzw. ein verbreitertes Singulett (6, 7) bei δ = 8–11. Sehr ähnliche Werte werden für die Rhodiumkomplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh[η<sup>2</sup>-C,C-RN=C=CHPh](P*i*Pr<sub>3</sub>) (R = 4-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub>)<sup>6b</sup>) und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh[η<sup>2</sup>-CH<sub>2</sub>=C=CHR](P*i*Pr<sub>3</sub>) (R = H, Me, Ph)<sup>10</sup>) gefunden, in denen der jeweilige Heteroallen- bzw. Allen-Ligand ebenfalls über eine C=C-Bindung an das Metall koordiniert ist.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 4–9 (siehe Tab. 1) zeigen im Vergleich zu den Isocyanid-Verbindungen 1–3 eine deutliche Hochfeldverschiebung sowohl der Signale für die Cyclopentadienyl- als auch der für die Phosphan-Protonen. Dagegen ist die Resonanz der *N*-Methylgruppe in 4 und 6–8 auffallend tieffeldverschoben [vgl. CH<sub>3</sub>N=C=CPh<sub>2</sub>; δ(CH<sub>3</sub>) = 2.82]<sup>7</sup>), was darauf hinweist, daß mit einer C-C-Koordination des Ketenimins RN=C=CXY einer Verringerung der Elektronendichte am Rest R des Iminostickstoffs einhergeht. Erwähnenswert ist außerdem, daß in 7 wegen der beiden unterschiedlichen Reste X und Y zwei optisch aktive Zentren am Co- und C<sub>α</sub>-Atom vorliegen und daher

bei der Synthese nach Gl. (1) zwei Enantiomerenpaare entstehen sollten. Tatsächlich beobachtet man in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von 7 jeweils zwei Signale für die Protonen und Kohlenstoffatome des Cyclopentadienyl- und Phosphan-Liganden sowie der CH<sub>3</sub>-Gruppe des Tolyrestes, die sich in ihrer chemischen Verschiebung jedoch nur geringfügig unterscheiden. Wie aus den relativen Intensitäten zu ersehen ist, werden beide Enantiomerenpaare etwa zu gleichen Anteilen gebildet.

Für den Komplex 9, der ausgehend von 3 mit einem chiralen Isocyanid-Liganden erhalten wird, erscheint in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren jeweils der doppelte Signalsatz. In diesem Fall liegen zwei Diastereomere mit R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> und S<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> im Verhältnis 55:45 vor, die sich in ihrer Konfiguration am Metallzentrum unterscheiden. Beide Diastereomere können aufgrund ihrer unterschiedlichen Kristallisationsneigung in benzolischer Lösung getrennt werden. Sie epimerisieren langsam bei Raumtemperatur, wobei sich ein Gleichgewichtsverhältnis R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>:S<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> von ca. 70:30 einstellt.

#### Röntgenstrukturanalyse von 9-R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>

Geeignete Einkristalle des Ketenimin-Komplexes bilden sich bei mehrtägigem Stehenlassen einer mit Pentan überschichteten gesättigten Lösung des Diastereomerenmisches in Benzol. Wie das Ergebnis der Strukturanalyse zeigt (Abb. 1), ist dem auskristallisierten Diastereomer die absolute Konfiguration R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> zuzuordnen (zur Prioritätssequenz in Organometallverbindungen siehe Lit.<sup>11</sup>). In Tab. 3 und 4 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt.

Das bestimmende Strukturmerkmal des Komplexes ist ein Dreiring, der durch die Atome Co, C6 und C7 definiert ist. Diese Atome liegen gemeinsam mit dem an C6 gebundenen Stickstoffatom (innerhalb der Standardabweichungen) in einer Ebene, die mit der Ausgleichsebene des Cyclopentadienyl-Liganden einen Diederwinkel von 50.0(4)° einschließt.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten der Verbindungen 4–9 (25°C; δ-Werte, J in Hz; ν in cm<sup>-1</sup>)<sup>a,b</sup>

Komplex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>		PMe <sub>3</sub>		NCH <sub>3</sub>		X, Y		ν(C=C=N)
	δ (d)	J <sub>PH</sub>	δ (d)	J <sub>PH</sub>	δ	J <sub>PH</sub>	δ	J <sub>HH</sub>	
4	4.25	0.9	0.32	8.9	3.97 (d)	0.9	7.87–6.85 (m)		1700
5	4.35	1.1	0.42	8.8	c)		8.05–6.87 (m)		1690
6	4.31	0.8	0.38	8.9	4.00 (d)	0.6	7.55 (d)	8.0 <sup>d)</sup>	1690
7	4.28	1.0	0.36	8.8	3.96 (d)	0.8	7.81–6.85 (m) <sup>e)</sup>	8.0	
	4.26	0.9	0.32	9.0					
8	4.27	1.0	0.37	9.0	3.98 (s, br)		7.42–7.07 (m)		1700
9-R <sub>Co</sub> S <sub>C</sub>	4.24	1.0	0.14	9.1	f)		7.73 (d)	8.5	1695
							7.27 (d)	6.9	
9-S <sub>Co</sub> S <sub>C</sub>	4.07	1.0	0.36	8.9			7.75–6.86 (m)	–	

<sup>a</sup>) <sup>1</sup>H-NMR: 90 MHz, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> int.). – <sup>b</sup>) IR: 4, 6 in KBr, 5, 7–9 in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. – <sup>c</sup>) NC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, δ(CH) = 4.12 (m), δ(CH<sub>2</sub>) = 2.31–1.39 (m). – <sup>d</sup>) δ(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) = 2.05 (s) und 2.02 (s). – <sup>e</sup>) δ(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) = 2.04 (s) und 2.00 (s). – <sup>f</sup>) δ(NCH) = 5.18 (q), J<sub>HH</sub> = 6.8; δ(NCCH<sub>3</sub>) = 1.89 (d), J<sub>HH</sub> = 6.8, und 1.81 (d), J<sub>HH</sub> = 6.8.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen 4–9 (25°C;  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)<sup>a)</sup>

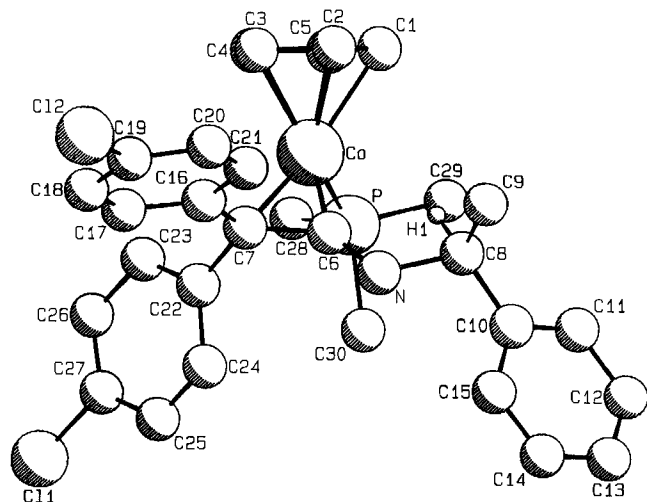
Kom- plex	$\text{C}_5\text{H}_5$		$\text{PMe}_3$		$=\text{C}=\text{C}$		$=\text{C}(\text{X})(\text{Y})$		$\text{NCH}_3$		$\text{X}, \text{Y}$ $\delta$
	$\delta$	$J_{\text{PC}}$	$\delta(\text{d})$	$J_{\text{PC}}$	$\delta(\text{d})$	$J_{\text{PC}}$	$\delta$	$\delta(\text{d})$	$J_{\text{PC}}$		
4	84.9 (d)	1.7	19.4	28.2	207.1	18.6	11.0 (d) <sup>b)</sup>	46.2	2.6	152.4 (d) <sup>c)</sup> , 146.5 (d) <sup>d)</sup> , 128.2, 127.1, 125.3, 122.9	
5	85.1 (d)	2.2	19.3	27.9	202.5	18.3	10.3 (d) <sup>e)</sup>	f)		152.2 (d) <sup>e)</sup> , 146.7 (d) <sup>g)</sup> , 128.2, 127.1, 125.3, 122.9	
6	84.9 (s)		19.0	27.8	207.9	17.8	10.7 (s,br)	46.2	2.8	149.4, 143.7, 134.5, 131.8 <sup>h)</sup>	
7	85.0 (d)	1.5	19.4	27.9	208.3	14.7	11.2 (s,br)	46.1	2.7	152.6 (d) <sup>i)</sup> , 149.1 (d) <sup>e)</sup> , 146.6 (d) <sup>g)</sup> , 146.4 (d) <sup>g)</sup> , 134.7, 131.9, 129.8, 129.3, 128.8, 128.3, 128.2, 127.7, 125.4, 122.9 <sup>k)</sup>	
8	84.9 (d)	1.1	19.2	28.2	206.3	18.4	8.9 (d) <sup>l)</sup>	46.0	2.8	150.9 (d) <sup>m)</sup> , 144.8 (d) <sup>d)</sup> , 131.3, 129.3, 129.0, 128.7, 128.4, 127.4	
9- $\text{RCoSC}$	85.1 (d)	1.5	19.0	27.9	203.1	19.1	8.1 (d) <sup>g)</sup>	n)		151.0 (d) <sup>e)</sup> , 150.8 (d) <sup>i)</sup>	
9- $\text{SCoSC}$	85.2 (d)	2.2	19.3	28.7	204.8	18.3	8.8 (d) <sup>g)</sup>			148.8, 147.6, 144.8 (d) <sup>o)</sup> , 144.7 (d) <sup>o)</sup> , 131.3 (d) <sup>i)</sup> , 129.6, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 127.5, 127.3, 126.9, 126.4	

<sup>a)</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR: 4, 5, 7, 9: 22.5 MHz, 6, 8: 50.3 MHz, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$  int). – <sup>b)</sup>  $J_{\text{PC}} = 2.6$ . – <sup>c)</sup>  $J_{\text{PC}} = 1.7$ . – <sup>d)</sup>  $J_{\text{PC}} = 3.4$ . – <sup>e)</sup>  $J_{\text{PC}} = 2.2$ . – <sup>f)</sup>  $\delta(\text{NC}_6\text{H}_{11}) = 69.5$  (d),  $J_{\text{PC}} = 2.2$ , und 36.0, 34.7, 26.6, 25.8, 25.6 (stets s). – <sup>g)</sup>  $J_{\text{PC}} = 3.7$ . – <sup>h)</sup>  $\delta(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) = 21.1, 20.9$ . – <sup>i)</sup>  $J_{\text{PC}} = 1.5$ . – <sup>k)</sup>  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4) = 21.1, 21.0$ . – <sup>l)</sup>  $J_{\text{PC}} = 3.0$ . – <sup>m)</sup>  $J_{\text{PC}} = 1.0$ . – <sup>n)</sup>  $\delta(\text{NCH}) = 69.5$  (d,  $J_{\text{PC}} = 2.2$ ), 70.0 (d,  $J_{\text{PC}} = 2.2$ ),  $\delta(\text{NCCH}_3) = 26.1, 28.0$ . – <sup>o)</sup>  $J_{\text{PC}} = 2.9$ .

Die  $\text{Co}-\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Abstände schwanken zwischen 2.07(1) und 2.12(1) Å, was auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluß von C6(N), C7 und  $\text{PMe}_3$  zurückzuführen ist. Den kürzesten Abstand ( $\text{Co}-\text{C}3$ ) findet man *trans* zu  $\text{PMe}_3$ , den längsten ( $\text{Co}-\text{C}1$ ) *trans* zu C7.

Von besonderem Interesse sind die Bindungsverhältnisse in dem  $\text{CoC}_2$ -Dreiring, da in der Literatur bisher noch keine Strukturdaten für einen  $\eta^2\text{-C,C}$ -gebundenen Ketenimin-Komplex zu finden sind. Das im freien Zustand annähernd

lineare Heteroallen<sup>12)</sup> wird durch die Koordination über die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an das Metall ebenso stark abgewinkelt [ $\text{C}7-\text{C}6-\text{N}$  137.3(6)°], wie dies bereits bei dem  $\eta^2\text{-N,C}$ -koordinierten Ketenimin-Rhodiumkomplex  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}[\eta^2\text{-N,C-TosN}=\text{C}=\text{CHPh}](\text{PiPr}_3)$  [ $\text{C}-\text{C}-\text{N}$  135.7°]<sup>6b)</sup> sowie anderen vergleichbaren Verbindungen<sup>5,13)</sup> beobachtet wurde. Bezüglich der Bindungslängen innerhalb der  $\text{Co}(\text{C}=\text{C}=\text{N})$ -Gruppierung fällt auf, daß die  $\text{Co}-\text{C}$ -Abstände nicht gleich sind. Die Bindung  $\text{Co}-\text{C}6(\text{N})$  ist mit 1.869(6) Å signifikant kürzer als diejenige für  $\text{Co}-\text{C}7$  [2.047(7) Å]. Dies steht im

Abb. 1. PLUTO-Zeichnung von 9- $\text{RCoSC}$ Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) für 9- $\text{RCoSC}$ 

$\text{Co}-\text{P}$	2.169(2)	$\text{Co}-\text{C}6$	1.869(6)	$\text{C}7-\text{C}22$	1.50(1)
$\text{Co}-\text{C}1$	2.12(1)	$\text{Co}-\text{C}7$	2.047(7)	$\text{C}8-\text{C}9$	1.54(1)
$\text{Co}-\text{C}2$	2.09(1)	$\text{C}6-\text{C}7$	1.440(9)	$\text{C}8-\text{C}10$	1.49(1)
$\text{Co}-\text{C}3$	2.07(1)	$\text{N}-\text{C}6$	1.254(8)	$\text{P}-\text{C}28$	1.82(1)
$\text{Co}-\text{C}4$	2.11(1)	$\text{N}-\text{C}8$	1.468(9)	$\text{P}-\text{C}29$	1.80(1)
$\text{Co}-\text{C}5$	2.082(9)	$\text{C}7-\text{C}16$	1.504(9)	$\text{P}-\text{C}30$	1.817(9)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel (°) für 9- $\text{RCoSC}$ 

$\text{P}-\text{Co}-\text{C}6$	90.6(2)	$\text{N}-\text{C}6-\text{C}7$	137.3(6)
$\text{P}-\text{Co}-\text{C}7$	102.5(2)	$\text{C}6-\text{N}-\text{C}8$	118.4(6)
$\text{Co}-\text{P}-\text{C}28$	115.7(3)	$\text{Co}-\text{C}7-\text{C}16$	120.7(5)
$\text{Co}-\text{P}-\text{C}29$	113.7(3)	$\text{Co}-\text{C}7-\text{C}22$	114.7(5)
$\text{Co}-\text{P}-\text{C}30$	122.7(3)	$\text{N}-\text{C}8-\text{C}9$	107.4(6)
$\text{C}6-\text{Co}-\text{C}7$	42.9(3)	$\text{N}-\text{C}8-\text{C}10$	111.2(6)
$\text{Co}-\text{C}6-\text{C}7$	75.2(4)	$\text{C}6-\text{C}7-\text{C}22$	121.7(6)
$\text{Co}-\text{C}7-\text{C}6$	62.0(3)	$\text{C}6-\text{C}7-\text{C}16$	115.9(6)
$\text{Co}-\text{C}6-\text{N}$	147.5(5)		

Einklang mit dem Befund, daß das C6-Atom  $sp^2$ -Charakter aufweist und somit eine Metall-Kohlenstoff-Rückbindung möglich ist, während C7 eher  $sp^3$ -hybridisiert vorliegt. Eine ähnliche asymmetrische Koordination über die C=C-Bindung wird auch für  $\eta^2$ -C,C-Keten- und Allen-Komplexe wie z. B.  $C_5H_5Mn(Ph_2C=C=O)(CO)_2$  mit  $M-C(O) = 1.96$  und  $M-CPh_2 = 2.17 \text{ \AA}^{14)}$  oder  $[C_5H_5Fe(Me_2C=C=CMe_2)(CO)_2]BF_4$  mit  $M-C(=CMe_2) = 2.063$  und  $M-CMe_2 = 2.237 \text{ \AA}^{15)}$  beobachtet.

Für die Bindung C6–C7 im Dreiring resultiert ein Abstands Wert von  $1.440(9) \text{ \AA}$ , der zwischen dem einer C–C-Einfach- und einer C=C-Doppelbindung liegt und dem für den Ethylen-Cobaltkomplex  $Co(Ph)(C_2H_4)(PMe_3)_3$  ( $C-C$   $1.43 \text{ \AA}^{16)}$  ermittelten C–C-Abstand entspricht. Der im Vergleich zu nicht-kordinierten Ketenimininen deutlichen Aufweitung der C–C-Bindung steht eine nur unwesentliche Veränderung des im freien Liganden mit  $1.21–1.24 \text{ \AA}^{12a)}$  recht kurzen C–N-Abstandes auf  $1.254(8) \text{ \AA}$  in  $9-R_{Co}S_C$  gegenüber. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Daten, die man für den  $\eta^4$ -Vinylketenimin-Komplex  $Fe[\eta^4-C,C-C_6H_{11}N=C=C(OMe)-C(CO_2Me)=CH_2](CO)_3$  (**10**) findet<sup>17)</sup>. In Abb. 2 ist die zentrale Struktureinheit dieser Verbindung derjenigen von  $9-R_{Co}S_C$  gegenübergestellt.

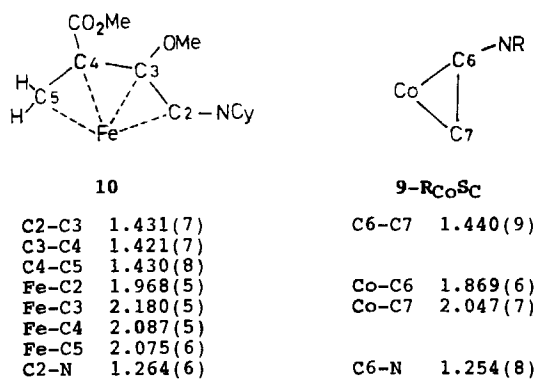
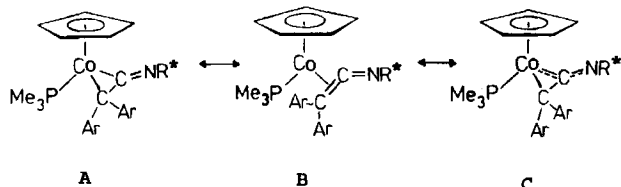


Abb. 2. Vergleich der zentralen Struktur-Einheit von **10** und  $9-R_{Co}S_C$

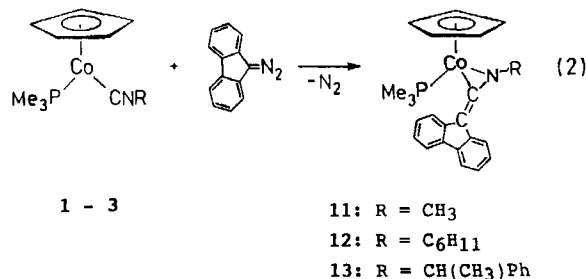
Insgesamt läßt sich die Bindungssituation in dem Komplex  $9-R_{Co}S_C$  durch die Grenzformeln A–C beschreiben, von denen A und C vermutlich den größeren Beitrag zur tatsächlichen Elektronenverteilung im Komplex leisten.



### Komplexe **11–13** mit *N,C*-koordinierten Ketenimin-Liganden

Ebenso wie mit Diaryldiazomethanen reagieren die Verbindungen **1–3** bereitwillig auch mit 9-Diazofluoren. Unter lebhafter Gasentwicklung entstehen die Komplexe **11–13** [siehe Gl. (2)], die als dunkelgrüne kristalline Feststoffe iso-

liert werden. Sie sind in Pentan, Benzol und Ether schlecht oder nur mäßig, in polaren Solventien wie Aceton oder Dichlormethan dagegen gut löslich. Allerdings sind die Verbindungen in Lösung wenig stabil und bilden innerhalb weniger Stunden nicht genauer identifizierbare paramagnetische Zersetzungsprodukte.



Für die Annahme, daß in **11–13** der Ketenimin-Ligand nicht wie bei den Komplexen **4–9** über die C=C-, sondern über die N=C-Bindung an das Metall koordiniert ist, sprechen die signifikanten Unterschiede in den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum von **11–13** liegt die C=C=N-Schwingung (siehe Tab. 5) um ca.  $50–70 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als bei den C,C-gebundenen Komplexen **4–9**. Das Signal für die Protonen der NCH<sub>3</sub>-Gruppe beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** als Singulett bei  $\delta = 2.66$ , während es bei **4** und **6–8** bei ca.  $\delta = 4.0$  auftritt und durch PC-Kopplung zum Dublett aufgespalten ist. Die Verschiebung nach höherem Feld (im Fall von **11**) spricht für eine höhere Elektronendichte an der NCH<sub>3</sub>-Gruppe, hervorgerufen durch die direkte Bindung des Stickstoffs an das elektronenreiche  $[C_5H_5Co(PMe_3)]$ -Fragment.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **11** und **13** sind in Tab. 6 zusammengestellt. Für den Strukturvorschlag von Bedeutung ist vor allem die chemische Verschiebung der Signale der quartären Kohlenstoffatome des Ketenimin-Liganden. Im Unterschied zu den Verbindungen **4–9** beobachtet man für das N-gebundene C-Atom C<sub>α</sub> Dubletts bei  $\delta = 175$  (**11**) bzw. 163 und 160 (**13**) (vgl. **4–9**:  $\delta = 202–208$ ) und für das terminale, nicht an der Koordination beteiligte C-Atom C<sub>β</sub> Singulett bei  $\delta = 102$  (**11**) bzw. 98 und 97 (**13**) (vgl. **4–9**:  $\delta = 8–11$ ). Sehr ähnliche Werte resultieren für den Komplex  $C_5H_5Rh[\eta^2-N,C-TosN=C=CHPh](PiPr_3)^{6b)}$ . Eine endgültige Bestätigung des in Gl. (2) angegebenen Strukturvorschlags liefert das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **12**.

### Röntgenstrukturanalyse von **12**

Geeignete Einkristalle des Ketenimin-Komplexes werden – analog zu  $9-R_{Co}S_C$  – durch mehrtägiges Stehenlassen einer mit Pentan überschichteten gesättigten Lösung der Verbindung in Benzol erhalten. Das Resultat der Strukturanalyse ist in Abb. 3 dargestellt, die Tabellen 7 und 8 geben einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Wie Abb. 3 zeigt, ist der Ketenimin-Ligand in **12** nicht C,C-, sondern N,C-koordiniert. Zentrale Struktureinheit

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Daten der Verbindungen 11–13 (25 °C; δ-Werte, *J* in Hz; ν in cm<sup>-1</sup>)<sup>a,b</sup>

Komplex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> δ	<i>J</i> <sub>PH</sub>	PMe <sub>3</sub> δ (d)	<i>J</i> <sub>PH</sub>	NCH <sub>3</sub> δ	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> δ	<i>J</i> <sub>HH</sub>	ν(C=C=N)
11	4.54 (d)	0.5	0.46	10.2	2.66 (s)	9.05 (d, br) 8.20–7.25 (m)	7.5	1625
12	5.10 (s)		1.06	10.5	<sup>c)</sup>	8.01–7.05 (m)		1644
13	4.39 (d) 4.27 (d)	0.6 0.5	0.43 0.44	10.2 10.1	<sup>d)</sup>	9.11 (d, br) 8.19–6.19 (m)	8.2	1626

<sup>a)</sup> <sup>1</sup>H-NMR: 90 MHz, für 12 in [D<sub>6</sub>]Aceton ([D<sub>6</sub>]Aceton int.), sonst in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> int.). – <sup>b)</sup> IR in KBr. – <sup>c)</sup> NC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, δ(CH) = 3.67 (m), δ(CH<sub>2</sub>) = 2.09–1.17 (m). – <sup>d)</sup> δ(NCH) = 5.03 (q), *J*<sub>HH</sub> = 6.6, und 4.80 (q), *J*<sub>HH</sub> = 6.9; δ(NCCH<sub>3</sub>) = 1.56 (d), *J*<sub>HH</sub> = 6.8, und 1.01 (d), *J*<sub>HH</sub> = 6.6.

Tab. 6. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen 11 und 13 (25 °C; δ-Werte, *J* in Hz)<sup>a,b</sup>

Komplex	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> δ (s)	PMe <sub>3</sub> δ (d)	<i>J</i> <sub>PC</sub>	=C= δ (d)	<i>J</i> <sub>PC</sub>	=C(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> ) δ (s)	NCH <sub>3</sub> δ
11 <sup>c)</sup>	83.8	16.4	28.3	175.2	18.7	101.9	45.0 (s)
13 <sup>d)</sup>	82.8 82.7	16.2 16.4	27.9 27.8	162.9 160.4	18.9 17.5	97.7 96.7	<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> <sup>13</sup>C-NMR: 11: 22.5 MHz, 13: 50.3 MHz; in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> int.). – <sup>b)</sup> δ(NCH) = 56.2 und 58.2, δ(NCCH<sub>3</sub>) = 17.7 und 21.7. – <sup>c)</sup> C<sub>12</sub>H<sub>8</sub> δ = 142.8, 137.9, 136.8, 134.2, 125.7, 125.5, 122.7, 122.3, 121.5, 120.4, 120.1, 118.9. – <sup>d)</sup> C<sub>12</sub>H<sub>8</sub> δ = 145.8, 144.6, 143.1, 142.6, 138.5, 138.0, 135.7, 134.0, 133.7, 128.3, 127.8, 127.7, 127.1, 126.8, 126.6, 125.5, 125.3, 125.2, 121.7, 121.5, 121.1, 120.5, 120.2, 116.6, 116.5.

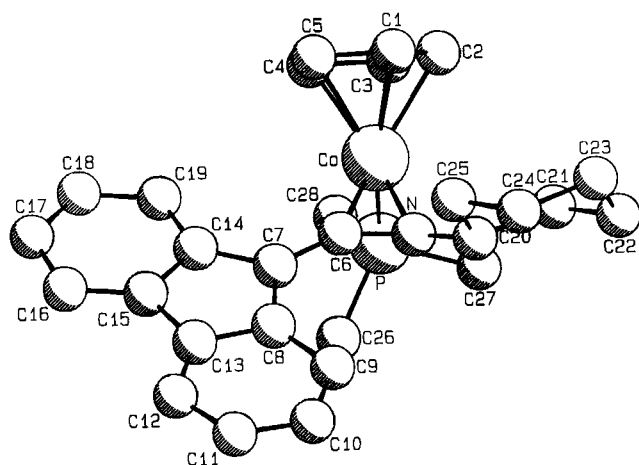


Abb. 3. PLUTO-Zeichnung von 12

von 12 ist ein dreigliedriger Cobaltacyclus, der durch die Atome Co, C6 und N definiert ist. C6 und N liegen gemeinsam mit den C-Atomen des Fluorenylidengerüsts (C7–C19) innerhalb der Standardabweichungen in einer Ebene, die mit der Ausgleichsebene des Cyclopentadienyl-liganden einen Diederwinkel von 47.74(0.41)° einschließt.

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse innerhalb der Co(C=C=N)-Einheit von 12 sind vor allem die Co–C- und C–N-Bindungslängen von Interesse. Der Co–C6-Abstand von 1.906(6) Å ist nur geringfügig größer als die Co–

C6-Bindungslänge im η<sup>2</sup>-C,C-koordinierten Komplex 9-R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> [Co–C6 1.869(6) Å]. Auffallend ist dagegen die mit 1.254(7) Å recht kurze C6–N-Bindung im CoCN-Ringsystem [zum Vergleich: C20–N 1.468(8)]. 12 unterscheidet sich diesbezüglich signifikant von der strukturverwandten Rhodium-Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh[η<sup>2</sup>-N,C-TosN=C=CHPh]-(PiPr<sub>3</sub>), die einen C6–N-Abstand von 1.372(6) Å aufweist<sup>6b</sup>. Darüber hinaus wird bei 12 das in freiem Zustand annähernd lineare Heteroallen<sup>12)</sup> durch die η<sup>2</sup>-Koordination weniger stark abgewinkelt [C7–C6–N 144.4(6)°] als dies bei dem bereits erwähnten Rhodium-Komplex [C–C–N 135.7(2)°]<sup>6b</sup>) oder auch bei der η<sup>2</sup>-C,C-koordinierten Verbindung 9-R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub> [C7–C6–N 137.3(6)°] der Fall ist.

Tab. 7. Ausgewählte Bindungslängen (Å) für 12

Co–P	2.172(2)	Co–N	1.905(5)	C7–C8	1.448(8)
Co–C1	2.093(6)	Co–C6	1.906(6)	C7–C14	1.424(8)
Co–C2	2.098(7)	N–C6	1.254(7)	P–C26	1.787(7)
Co–C3	2.068(7)	N–C20	1.468(8)	P–C27	1.804(8)
Co–C4	2.078(6)	C6–C7	1.384(8)	P–C28	1.801(8)
Co–C5	2.097(6)				

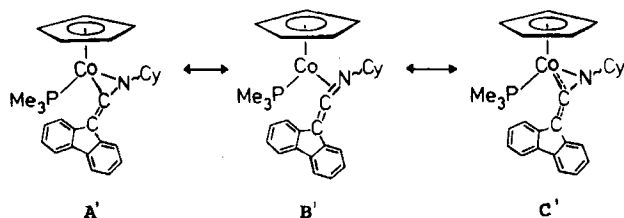
Tab. 8. Ausgewählte Bindungswinkel (°) für 12

P–Co–N	90.2(1)	Co–C6–C7	144.8(5)
P–Co–C6	92.9(2)	Co–N–C20	136.4(4)
Co–P–C26	116.5(2)	C6–N–C20	133.8(5)
Co–P–C27	113.5(3)	C6–C7–C8	127.5(6)
Co–P–C28	117.3(3)	C6–C7–C14	125.2(5)
N–Co–C6	38.4(2)	C8–C7–C14	107.2(5)
Co–N–C6	70.8(4)	N–C20–C21	111.7(5)
Co–C6–N	70.8(4)	N–C20–C25	114.2(5)
N–C6–C7	144.4(6)		

Ganz offensichtlich ist im Rhodium-Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Rh[η<sup>2</sup>-N,C-TosN=C=CHPh](PiPr<sub>3</sub>) die Rückbindung Metall→Ketenimin stärker ausgeprägt als bei 12. Dies ist vermutlich nicht allein auf die Verschiedenartigkeit der Metalle zurückzuführen, sondern auch auf den Einfluß der unterschiedlichen Substituenten am Ketenimin. Sehr ähnliche Bindungsverhältnisse wie in 12 liegen in der Nickel(0)-Verbindung Ni[η<sup>2</sup>-N,C-(tBu)N=C=C(CN)<sub>2</sub>](CNtBu)<sub>2</sub> [C=N 1.245(4) Å, C–C–N 144.2(4)°] vor<sup>9)</sup>.

Zusammenfassend läßt sich die Bindungssituation auch im Ketenimin-Komplex 12 durch die mesomeren Grenzformeln A'–C' beschreiben, wobei im Unterschied zu 9-R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>

in diesem Fall wahrscheinlich **B'** ein höheres Gewicht als **A'** bzw. **C'** zukommen dürfte.



Die Ursache für die unterschiedliche Koordination des Ketenimins in **4–9** einerseits (C,C) und in **11–13** andererseits (N,C) könnte sterischer Natur sein. Wie die Röntgenstrukturanalyse von **9-R<sub>Co</sub>S<sub>C</sub>** zeigt, liegen die beiden Arylreste am endständigen C-Atom des Ketenimin-Liganden nicht in einer Ebene und schließen einen Diederwinkel von 95,49° ein. In dem Fluorenylidengerüst von **11–13** sind die beiden Aryleinheiten direkt aneinander gebunden und außerdem durch die Delokalisation der π-Elektronen zur Coplanarität gezwungen. Eine C,C-Koordination der Ketenimine RN=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>), die einen weitgehenden sp<sup>3</sup>-Charakter des C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)-Atoms bedingt, hätte zwangsläufig eine sterische Hinderung zwischen dem Cyclopentadienyl-Liganden und der Fluorenylideneinheit zur Folge, die durch das „Ausweichen“ zur N,C-Koordination vermieden wird.

**Freisetzung der Ketenimine**

Im Hinblick auf die Verwendung der nach Gl. (1) und (2) erhaltenen Ketenimin-Komplex für die organische Synthese haben wir versucht, die am Metall erzeugten Liganden RN=C=CXY unter möglichst schonenden Bedingungen freizusetzen. Am günstigsten wäre an sich eine Verdrängung der Ketenimine durch Isocyanide CNR, die für R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> und CHMePh direkt zu den Ausgangsverbindungen **1–3** zurückführen würde. Aumann und Mitarbeiter haben diesen Weg benutzt und aus Ketenimin- entsprechende Isocyanid-Komplexe erhalten<sup>18)</sup>.

Die Cobaltverbindungen **4–9**, **11** und **12** sind bei Normalbedingungen gegenüber CNCH<sub>3</sub> oder CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> inert und reagieren beim Erwärmen mit diesen Isocyaniden unter Zersetzung.

Eine Freisetzung der Ketenimine gelingt jedoch mit Iod. Bei Zugabe einer äquimolaren Menge I<sub>2</sub> zu einer etherischen Lösung von **4**, **6–9**, **11** und **13** bei –78 °C fällt ein schwarzer

Feststoff aus, bei dem es sich um den bekannten Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)I<sub>2</sub> handelt<sup>19)</sup>. Aus der Lösung können die freien Ketenimine **14–20** [siehe Gl. (3)] in guter Ausbeute als gelbe Öle und im Fall von **19** als gelber Feststoff isoliert werden. Sie sind mäßig luftstabil und lösen sich vorzüglich in allen gängigen aprotischen Lösungsmitteln.

Während **14** schon beschrieben ist und an Hand der spektroskopischen Daten identifiziert wurde<sup>7,20)</sup>, sind die Verbindungen **15–20** neu. Ihre IR- und NMR-Daten entsprechen der Erwartung und sind im Experimentalteil detailliert angegeben.

**Schlußbemerkung**

Das hier vorgestellte Verfahren zum Aufbau von Ketenimininen aus je einem Molekül Isocyanid und Diazoalkan am Cobalt-Komplex und die nachfolgende Freisetzung mit Iod bietet gegenüber den bisher bekannten Synthesemethoden<sup>21,22)</sup> folgende Vorteile:

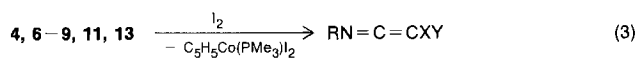
1. Bei der Abspaltung der Ketenimine fällt als zweites Produkt der Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)I<sub>2</sub> an, der in Pentan und Ether nahezu unlöslich ist und daher sehr leicht von dem Heteroallen abgetrennt werden kann.

2. Die Freisetzung der Ketenimine erfolgt unter sehr milden Bedingungen (–78 bis +20 °C), so daß auch thermolabile Vertreter RN=C=CXY (mit R = CH<sub>3</sub> und anderen Alkylgruppen) gefaßt werden können. Die erstmals synthetisierte chirale Verbindung **20** ist ebenfalls nur bis ca. 60 °C stabil, was bei ihrer Herstellung aus dem Cobaltkomplex **13** jedoch keine Schwierigkeiten bereitet. Chirale Ketenimine mit CHMePh als Substituenten am Stickstoff waren bisher, ausgehend von PhMeCHNH<sub>2</sub> und einem Keten, nur über eine mehrstufige Synthese erhältlich, wobei pro Produktmolekül je ein Molekül PPh<sub>3</sub> und Br<sub>2</sub> benötigt wurde<sup>23)</sup>.

3. Eine Rückverwandlung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)I<sub>2</sub> in eine der Ausgangsverbindungen **1–3** ist möglich. Sowohl aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CNR)I<sub>2</sub> als auch aus C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)I<sub>2</sub> sind Salze der Kationen [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CNR)(PMe<sub>3</sub>)I]<sup>+</sup> zugänglich, deren Reduktion mit Natriumamalgam die Neutralkomplexe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CNR)(PMe<sub>3</sub>) liefert<sup>24)</sup>.

Der Anwendungsbereich der hier vorgestellten Methode zur Herstellung von Ketenimininen aus Isocyaniden und Diazoalkanen am Cobalt ist mit den in Gl. (3) gezeigten Beispielen mit Sicherheit noch nicht erschöpft. Da neben zahlreichen Isocyanid-Cobaltkomplexen des Typs C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(CNR)(L) (L = PR<sub>3</sub>, CO, CNR)<sup>24–26)</sup> auch eine breite Palette an Diazoalkanverbindungen präparativ gut zugänglich ist<sup>27)</sup>, können die Reste R, X und Y gezielt variiert werden. Durch die Änderung der Reste wird auch die Bindung Co–(RN=C=XY) beeinflusst und damit möglicherweise die Freisetzung des Ketenimins durch ein Isocyanid erreicht. Der Kreis zu den Ausgangskomplexen wäre dann unter Umgehung der Diiodo-Verbindung als Zwischenstufe geschlossen.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Unser Dank richtet sich außerdem an Frau R. Schedl, Frau U. Neumann und Herrn C. P. Kneis für die Durchführung von Elementaranalysen, an Frau Dr.



	R	X/Y
<b>14</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>15</b>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> /4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>17</b>	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> /4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>18</b>	CHCH <sub>3</sub> Ph	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> /4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>19</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
<b>20</b>	CHCH <sub>3</sub> Ph	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>

G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der Massenspektren, an Herrn cand. chem. P. Schwab für experimentelle Mitarbeit und vor allem an Herrn Prof. P. L. Pauson und Herrn Dr. I. R. Dunkin, University of Strathclyde, Glasgow, für die Überlassung von Chemikalien und für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff oder Argon und in  $N_2$ -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen 1–3 wurden nach Literaturangaben synthetisiert<sup>2,25,28</sup>.

1. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-MeN=C=C(C_6H_5)_2](PMe_3)$  (4)*: Eine Lösung von 236 mg (0.98 mmol) 1 in 15 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 200 mg (1.03 mmol)  $(C_6H_5)_2CN_2$  in 5 ml Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Dunkelrot. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende rotbraune Feststoff mit 20 ml Ether extrahiert. Nach Abkühlen der etherischen Lösung auf  $-78^\circ C$  kristallisieren rotbraune Nadeln, die von der Lösung abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 251 mg (63%), Schmp.  $135^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 455 (0.5)  $[(C_5H_5)_2Co_2(MeN=C=CPh_2)^+]$ , 407 (4)  $[M^+]$ , 366 (0.2)  $[M^+ - CNMe]$ , 331 (2)  $[M^+ - PMe_3]$ , 290 (3)  $[M^+ - PMe_3 - CNMe]$ , 266 (0.5)  $[M^+ - PMe_3 - C_5H_5]$ , 207 (70)  $[MeN=C=CPh_2^+]$ , 200 (32)  $[C_5H_5(PMe_3)Co^+]$ , 165 (100)  $[C_5H_5CoCNMe^+]$ .

$C_{23}H_{27}CoNP$  (407.4) Ber. C 67.81 H 6.63 N 3.44  
Gef. C 67.62 H 6.71 N 3.78

2. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-C_6H_{11}N=C=C(C_6H_5)_2](PMe_3)$  (5)*: Eine Lösung von 443 mg (1.43 mmol) 2 in 10 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 278 mg (1.43 mmol)  $(C_6H_5)_2CN_2$  in 5 ml Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 3.5 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Rotbraun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende Feststoff aus Benzol/Pentan (1:1) umkristallisiert. Man erhält rotbraune Kristalle, die von der Lösung abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 326 mg (48%), Schmp.  $153^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 523 (0.1)  $[(C_5H_5)_2Co_2(C_6H_{11}N=C=CPh_2)^+]$ , 475 (0.6)  $[M^+]$ , 399 (0.2)  $[M^+ - PMe_3]$ , 290 (0.2)  $[M^+ - PMe_3 - CNC_6H_{11}]$ , 275 (11)  $[C_6H_{11}N=C=CPh_2^+]$ , 200 (2)  $[C_5H_5(PMe_3)Co^+]$ .

$C_{28}H_{35}CoNP$  (475.5) Ber. C 70.73 H 7.42 N 2.95  
Gef. C 70.82 H 7.67 N 3.03

3. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-MeN=C=C(4-MeC_6H_4)_2](PMe_3)$  (6)*: Eine Lösung von 232 mg (0.96 mmol) 1 in 15 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 214 mg (0.96 mmol)  $(4-CH_3C_6H_4)_2CN_2$  in 5 ml Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Rotbraun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand zunächst mit 10 ml Pentan gewaschen, danach mit 15 ml Ether extrahiert und die etherische Lösung auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Innerhalb von 12–14 h fällt ein rotbrauner Feststoff aus, der von der Lösung abgetrennt und aus Benzol/Pentan (1:1) umkristallisiert wird. Man erhält rotbraune, nadelförmige Kristalle, die abgetrennt, mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 225 mg (54%), Schmp.  $130^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 483 (7)  $[(C_5H_5)_2Co_2(MeN=C=C(4-Tol))_2^+]$ , 435 (16)  $[M^+]$ , 394 (2)  $[M^+ -$

$CNMe]$ , 359 (10)  $[M^+ - PMe_3]$ , 318 (21)  $[M^+ - PMe_3 - CNMe]$ , 294 (11)  $[M^+ - PMe_3 - C_5H_5]$ , 235 (99)  $[MeN=C=C(4-Tol)_2^+]$ , 200 (100)  $[C_5H_5(PMe_3)Co^+]$ .

$C_{25}H_{31}CoNP$  (435.4) Ber. C 68.96 H 7.18 N 3.22  
Gef. C 69.17 H 7.16 N 3.19

4. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-MeN=C=C(C_6H_5)(4-Me-C_6H_4)](PMe_3)$  (7)*: Eine Lösung von 209 mg (0.87 mmol) 1 in 15 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 202 mg (0.97 mmol)  $(C_6H_5)(4-CH_3C_6H_4)CN_2$  in 5 ml Aceton versetzt und 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei erfolgt eine Farbänderung der Reaktionslösung von Orangerot nach Rotbraun. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mehrmals mit insgesamt 20 ml Ether/Pentan (1:1) extrahiert und der Extrakt auf ein Viertel seines Volumens eingengt. Nach Abkühlen der Lösung auf  $-78^\circ C$  scheidet sich ein rotes Öl ab, das abgetrennt und aus Ether bei  $-78^\circ C$  umkristallisiert wird. Man erhält ein rotbraunes Pulver, das trotz mehrmaliger Umkristallisation aus Ether nicht ganz analysenrein erhalten werden kann; Ausb. 212 mg (58%).

5. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-MeN=C=C(4-ClC_6H_4)_2](PMe_3)$  (8)*: Eine Lösung von 147 mg (0.60 mmol) 1 in 15 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 160 mg (0.6 mmol)  $(4-Cl-C_6H_4)_2CN_2$  in 5 ml Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 10 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei tritt eine rasche Farbänderung der Reaktionslösung von Orangerot nach Dunkelrot ein. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 4. beschrieben. Man erhält braune Kristalle, Ausb. 191 mg (67%). – MS (70 eV):  $m/z$ , bez. auf  $^{35}Cl$  (%) = 475 (3)  $[M^+]$ , 275 (99)  $[MeN=C=C(4-ClC_6H_4)_2^+]$ , 241 (3)  $[C_5H_5(PMe_3)CoCNMe^+]$ , 234 (6)  $[(4-ClC_6H_4)_2C^+]$ , 200 (19)  $[C_5H_5(PMe_3)Co^+]$ , 165 (4)  $[C_5H_5CoCNMe^+]$ .

6. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-C,C-R^*N=C=C(4-ClC_6H_4)_2](PMe_3)$  (9)*: Eine Lösung von 248 mg (0.75 mmol) 3 in 15 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 209 mg (0.79 mmol)  $(4-ClC_6H_4)_2CN_2$  in 5 ml Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei findet eine Farbänderung der Reaktionslösung von Orangerot nach Dunkelrot statt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 4. beschrieben. Man erhält rotbraune, nadelförmige Kristalle; Ausb. 272 mg (64%), Schmp.  $150^\circ C$  (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$ , bez. auf  $^{35}Cl$  (%) = 565 (0.1)  $[M^+]$ , 500 (12)  $[M^+ - C_5H_5]$ , 495 (6)  $[M^+ - 2 \times Cl]$ , 460 (0.2)  $[M^+ - CH(C_6H_5)Ph]$ , 365 (21)  $[R^*N=C=C(4-ClC_6H_4)_2^+]$ , 331 (3)  $[C_5H_5(PMe_3)CoCNMe^+]$ , 255 (0.1)  $[C_5H_5CoCNMe^+]$ , 234 (3)  $[(4-ClC_6H_4)_2C^+]$ , 226 (9)  $[C_5H_5(PMe_3)CoCN^+]$ , 200 (1)  $[C_5H_5(PMe_3)Co^+]$ .

$C_{30}H_{31}Cl_2CoNP$  (566.4) Ber. C 63.62 H 5.52 N 2.47  
Gef. C 64.05 H 5.96 N 2.52

*Trennung der Diastereomere von 9*: Eine gesättigte benzolische Lösung von 9- $R_{Co}S_C$ /9- $S_{Co}S_C$  (Verhältnis 1:1) wird mit Pentan überschichtet und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Es kristallisiert ausschließlich das Diastereomer der Konfiguration  $R_{Co}S_C$  in rotbraunen Nadeln aus, während sich das Diastereomer  $S_{Co}S_C$  in Lösung anreichert. Auf diese Weise können 9- $R_{Co}S_C$  und 9- $S_{Co}S_C$  voneinander getrennt werden.

*Epimerisierung von 9*: Eine Lösung des Diastereomergemisches im Verhältnis  $R_{Co}S_C:S_{Co}S_C \approx 55:45$  in Benzol wird bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 100 h ist ein Verhältnis von  $R_{Co}S_C:S_{Co}S_C \approx 70:30$  erreicht, das sich auch bei längerem Stehenlassen der Lösung nicht mehr verändert. Wird eine Lösung von reinem 9- $R_{Co}S_C$  in Benzol 12 h auf  $30^\circ C$  erwärmt, so stellt sich ebenfalls ein Diastereomerenverhältnis von  $R_{Co}S_C:S_{Co}S_C \approx 70:30$  ein.

7. *Synthese von  $C_5H_5Co[\eta^2-N,C-MeN=C=C(C_{12}H_8)](PMe_3)$  (11)*: Eine Lösung von 244 mg (1.0 mmol) 1 in 20 ml Aceton wird bei  $-78^\circ C$  mit einer Lösung von 195 mg (1.0 mmol) 9-Diazofluoren

in 5 ml Aceton versetzt. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von Orangerot nach Dunkelgrün. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mehrmals mit je 1–2 ml Ether und Pentan gewaschen. Das verbleibende Pulver wird aus Benzol/Pentan (1:1) umkristallisiert. Man erhält dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle, die abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 276 mg (68%), Schmp. 45 °C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 453 (2) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(MeN=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>))<sup>+</sup>], 412 (5) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CC<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>], 405 (13) [M<sup>+</sup>], 364 (0.7) [M<sup>+</sup> – CNMe], 329 (4) [M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub>], 288 (2) [M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub> – CNMe], 264 (2) [M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub> – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>], 205 (43) [MeN=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>], 200 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>].

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>CoNP (405.4) Ber. C 68.15 H 6.22 N 3.46  
Gef. C 68.11 H 6.27 N 3.40

8. *Synthese von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co[η<sup>2</sup>-N,C-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)](PMe<sub>3</sub>) (12)*: Eine Lösung von 292 mg (0.94 mmol) **2** in 10 ml Aceton wird bei –78 °C mit einer Lösung von 181 mg (0.94 mmol) 9-Diazofluoren in 5 ml Aceton versetzt. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von Orangerot nach Dunkelgrün. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mehrmals mit je 1–2 ml Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisation aus Benzol/Pentan (1:1) erhält man dunkelgrüne Kristalle, die abgetrennt, mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 232 mg (52%), Schmp. 96 °C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 332 (0.1) [M<sup>+</sup> – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> – PMe<sub>3</sub>], 314 (0.1) [M<sup>+</sup> – PMe<sub>3</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>], 273 (0.7) [C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>], 200 (0.1) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(PMe<sub>3</sub>)Co<sup>+</sup>], 124 (3.3) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>].

C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>CoNP (473.5) Ber. C 71.03 H 7.03 N 2.96  
Gef. C 71.30 H 7.34 N 2.83

9. *Synthese von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co[η<sup>2</sup>-N,C-R\*N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)](PMe<sub>3</sub>) (13)*: Eine Lösung von 308 mg (0.90 mmol) **3** in 15 ml Aceton wird bei –78 °C mit einer Lösung von 180 mg (0.93 mol) 9-Diazofluoren in 5 ml Aceton versetzt. Es erfolgt ein sofortiger Farbumschlag der Reaktionslösung von Orangerot nach Grün. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, das verbleibende Öl mit 10 ml Pentan gewaschen und mit 60 ml Ether extrahiert. Nach Einengen des Extraktes auf die Hälfte seines Volumens und Abkühlen auf –78 °C erhält man dunkelgrüne Nadeln, die abgetrennt, mehrmals mit wenig Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 290 mg (63%), Schmp. 47 °C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 543 (0.1) [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(R\*N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>))<sup>+</sup>], 354 (0.8) [Co(R\*N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>))<sup>+</sup>], 295 (16) [R\*N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)<sup>+</sup>], 124 (26) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co<sup>+</sup>], 105 (100) [CH(Me)Ph<sup>+</sup>].

C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>CoNP (495.5) Ber. C 72.72 H 6.31 N 2.83  
Gef. C 72.45 H 6.26 N 2.77

10. *Freisetzung der Ketenimine RN=C=CXY (14–18)*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 0.1 mmol **4** bzw. **6–9** in 20 ml Ether wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 25.4 mg (0.10 mmol) Iod in 5 ml Ether versetzt. Das dabei als schwarzer Feststoff ausgefallene C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Co(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird abfiltriert und die etherische Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende ölige Rückstand wird dreimal mit je 10 ml Pentan und einmal mit 2 ml Benzol/Pentan (1:1) extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Man erhält die Ketenimine als gelbe Öle in Ausbeuten von 50–70%. Die Charakterisierung erfolgt spektroskopisch. – 14: IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(C=C=N) = 2020 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60 MHz): δ = 7.46–6.88 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.80 (s, NCH<sub>3</sub>). – 15: IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(C=C=N) = 2018 cm<sup>-1</sup>. – 16: IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(C=C=N) = 2016 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 90 MHz):

δ = 7.79–6.82 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.81 (s, NCH<sub>3</sub>), 2.10 (s, br, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 22.5 MHz): δ = 186.5 (=C=), 138.7, 137.7, 135.0, 131.3, 130.8, 129.4, 129.1, 128.9, 128.6, 128.5, 128.3, 127.7, 126.9, 126.8, 125.9, 125.0 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 73.6 (=CXY), 37.8 (NCH<sub>3</sub>), 20.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) (alle Signale Singulets). – 17: IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(C=C=N) = 2020 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60 MHz): δ = 7.70–6.82 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.77 (s, NCH<sub>3</sub>). – 18: IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(C=C=N) = 2010 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60 MHz): δ = 7.85–6.75 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.48 (q, J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, NCH), 1.40 (d, J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, NCCH<sub>3</sub>).

11. *Freisetzung von MeN=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) (19)*: Eine Lösung von 133 mg (0.33 mmol) **11** in 20 ml Ether wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 84 mg (0.33 mmol) Iod in 5 ml Ether versetzt. Es wird wie unter 10. beschrieben aufgearbeitet. Aus dem gelben öligen Rückstand wird ein gelber kristalliner Feststoff durch Sublimation bei 40 °C/10<sup>-4</sup> mbar erhalten; Ausb. 33 mg (48%) Schmp. 60 °C. – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 205 (49) [M<sup>+</sup>], 190 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 176 (4) [M<sup>+</sup> – NCH<sub>3</sub>], 164 (9) [M<sup>+</sup> – CNCH<sub>3</sub>]. – IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν(C=C=N) = 2030 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 200 MHz): δ = 7.77–7.19 (m, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>), 2.74 (s, NCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 50.3 MHz): δ = 176.0 (=C=), 138.8, 135.8, 125.5, 121.7, 120.8 (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>), 71.3 [=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>)], 36.7 (NCH<sub>3</sub>) (alle Signale Singulets).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N (205.3) Ber. C 87.77 H 5.40 N 6.82  
Gef. C 87.54 H 5.56 N 6.91

12. *Freisetzung von R\*N=C=C(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>) (20)*: Eine Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **13** in 40 ml Ether/Benzol (3:1) wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 53 mg (0.20 mmol) Iod in 5 ml Ether

Tab. 9. Atomparameter für 9-R<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>. Die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form des isotropen äquivalenten Temperaturfaktors B<sub>eq</sub> angegeben. B<sub>eq</sub> = (4/3) · [a<sup>2</sup> · β(1,1) + b<sup>2</sup> · β(2,2) + c<sup>2</sup> · β(3,3) + ab(cosγ) · β(1,2) + ac(cosβ) · β(1,3) + bc(cosα) · β(2,3)]

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>eq</sub>
Co	0.6498(1)	0.51082(9)	0.87174(3)	3.54(2)
C11	0.3444(4)	-0.0571(2)	0.8389(1)	7.49(7)
C12	-0.0039(3)	0.6788(3)	0.71554(9)	7.10(6)
P	0.7342(2)	0.3884(2)	0.92411(8)	3.92(4)
N	0.3691(7)	0.5412(5)	0.9353(2)	3.5(1)
C1	0.802(1)	0.6531(8)	0.8749(4)	7.2(2)
C2	0.682(1)	0.6763(8)	0.8453(4)	7.4(3)
C3	0.683(1)	0.599(1)	0.8082(4)	8.4(3)
C4	0.806(1)	0.526(1)	0.8137(4)	9.1(3)
C5	0.878(1)	0.5585(9)	0.8556(4)	8.1(3)
C6	0.4524(7)	0.5105(6)	0.9006(2)	2.9(1)
C7	0.4313(8)	0.4498(6)	0.8561(2)	3.2(1)
C8	0.4402(9)	0.6125(6)	0.9727(3)	3.7(1)
C9	0.394(1)	0.7370(7)	0.9624(3)	6.5(3)
C10	0.3859(8)	0.5776(6)	1.0215(3)	3.4(1)
C11	0.482(1)	0.5815(7)	1.0604(3)	4.5(2)
C12	0.427(1)	0.5544(7)	1.1068(3)	5.0(2)
C13	0.275(1)	0.5245(7)	1.1132(3)	5.1(2)
C14	0.178(1)	0.5195(8)	1.0737(3)	5.8(2)
C15	0.2314(9)	0.5440(8)	1.0289(3)	4.9(2)
C16	0.3305(7)	0.5079(6)	0.8192(2)	3.5(1)
C17	0.2707(9)	0.4497(7)	0.7802(3)	4.4(2)
C18	0.1686(9)	0.5017(8)	0.7480(2)	4.5(2)
C19	0.1288(9)	0.6133(8)	0.7544(3)	4.7(2)
C20	0.188(1)	0.6750(7)	0.7922(3)	4.9(2)
C21	0.2869(9)	0.6235(7)	0.8243(3)	4.3(2)
C22	0.4191(8)	0.3217(6)	0.8546(2)	3.1(1)
C23	0.5081(9)	0.2614(6)	0.8230(3)	3.9(2)
C24	0.3076(8)	0.2651(6)	0.8822(3)	3.8(2)
C25	0.2870(9)	0.1499(7)	0.8783(3)	4.7(2)
C26	0.4846(9)	0.1393(7)	0.8180(3)	4.6(2)
C27	0.3746(9)	0.0900(6)	0.8455(3)	4.7(2)
C28	0.859(1)	0.2753(8)	0.9007(4)	6.7(2)
C29	0.860(1)	0.4501(8)	0.9691(3)	7.4(2)
C30	0.604(1)	0.3094(8)	0.9635(3)	5.3(2)
H1	0.523	0.603	0.950	4.8



versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 10. beschrieben. Man erhält ein gelbes Öl; Ausb. 40 mg (68%). Die Charakterisierung erfolgt spektroskopisch. — IR ( $C_6H_6$ ):  $\nu(C=C=N) = 2020\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 90 MHz):  $\delta = 7.84-6.77$  (m,  $C_{12}H_8$ ), 4.62 (q,  $J_{HH} = 6.6$  Hz, NCH), 1.36 (d,  $J_{HH} = 6.6$  Hz,  $NCCH_3$ ). —  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 22.5 MHz):  $\delta = 177.2$  ( $=C=N$ ), 142.1, 138.7, 135.9, 129.0, 127.7, 126.6, 126.4, 125.3, 121.6, 120.8 ( $C_6H_5$  und  $C_{12}H_8$ ), 73.1 [ $=C(C_{12}H_8)$ ], 63.6 (NCH), 24.4 ( $NCCH_3$ ) (alle Signale Singulett).

**Kristallstrukturanalyse von 9- $R_{Co}S_C$ :** Einkristalle werden durch Diffusion von Pentan in eine Benzol-Lösung der Verbindung erhalten (25°C); Kristallgröße 0.15·0.15·0.3 mm, Kristallfarbe rot; orthorhombische Elementarzelle,  $a = 8.552(1)$ ,  $b = 11.715(2)$ ,  $c = 27.866(6)$  Å,  $V = 2792.13$  Å<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.35\text{ g cm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $P2_12_12_1$  ( $Z = 4$ ); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius CAD4. — 3467 unabhängige Reflexe, davon 2459 beobachtete [ $F_o > 2\sigma(F_o)$ ] ( $\omega/2\Theta$ -scan,  $4^\circ < 2\Theta < 56^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Lp- und empirische Absorptionskorrektur (min. Transmission 0.97). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86). Alle Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet ( $C-H$ -Abstand 0.95 Å) und nach der Riding-Methode verfeinert.  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.047$  (316 Parameter, „unit weights“, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Enraf-Nonius SDP); Restelektronendichte 0.31 e Å<sup>-3</sup>. — Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Verfeinerung beider Enantiomorpher unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion, wobei sich für das abgebildete Diastereomer der signifikant bessere  $R$ -Wert ergab.

Tab. 9 enthält die Atomkoordinaten. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hin-

Tab. 10. Atomparameter für 12. Die Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Atome sind in Form des isotropen äquivalenten Temperaturfaktors  $B_{eq}$  angegeben.  $B_{eq} = (4/3) \cdot [a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos\gamma) \cdot \beta(1,2) + \cdot ac(\cos\beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos\alpha) \cdot \beta(2,3)]$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B_{eq}$
Co	0.2590(2)	0.17342(9)	0.29414(7)	2.98(3)
P	0.0553(3)	0.0951(2)	0.2967(2)	3.83(7)
N	0.2623(9)	0.1343(5)	0.2041(4)	3.1(2)
C1	0.397(1)	0.2817(7)	0.3033(6)	4.2(3)
C2	0.243(1)	0.3028(7)	0.3071(6)	4.7(3)
C3	0.207(1)	0.2615(8)	0.3620(6)	5.4(3)
C4	0.339(1)	0.2118(7)	0.3951(6)	4.3(3)
C5	0.457(1)	0.2272(7)	0.3583(6)	4.9(3)
C6	0.355(1)	0.0910(6)	0.2472(5)	3.0(2)
C7	0.463(1)	0.0262(6)	0.2551(5)	2.8(2)
C8	0.512(1)	-0.0219(6)	0.2016(5)	2.9(2)
C9	0.468(1)	-0.0198(7)	0.1297(5)	3.5(2)
C10	0.538(1)	-0.0748(7)	0.0916(6)	4.5(3)
C11	0.652(1)	-0.1319(7)	0.1232(6)	4.7(3)
C12	0.693(1)	-0.1367(6)	0.1930(5)	3.6(2)
C13	0.625(1)	-0.0821(6)	0.2316(5)	3.1(2)
C14	0.543(1)	-0.0075(6)	0.3191(5)	3.1(2)
C15	0.644(1)	-0.0732(6)	0.3056(5)	3.3(2)
C16	0.736(1)	-0.1181(7)	0.3588(6)	4.1(3)
C17	0.735(1)	-0.0961(8)	0.4266(6)	5.2(3)
C18	0.639(1)	-0.0331(8)	0.4402(6)	5.1(3)
C19	0.547(1)	0.0112(7)	0.3876(5)	4.2(3)
C20	0.273(1)	0.1721(7)	0.1381(5)	3.8(2)
C21	0.157(1)	0.2443(7)	0.1197(6)	5.1(3)
C22	0.162(2)	0.2798(8)	0.0490(6)	7.0(4)
C23	0.330(2)	0.3041(8)	0.0431(7)	7.5(4)
C24	0.440(2)	0.2313(8)	0.0603(6)	5.6(3)
C25	0.437(1)	0.1983(7)	0.1330(5)	4.6(3)
C26	0.067(1)	-0.0108(8)	0.2705(7)	6.7(4)
C27	-0.124(1)	0.131(1)	0.2411(9)	9.0(5)
C28	-0.005(2)	0.085(1)	0.3776(7)	11.5(5)

terlegungsnummer CSD-54668, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Kristallstrukturanalyse von 12:** Einkristalle werden durch Diffusion von Pentan in eine Benzol-Lösung der Verbindung erhalten (25°C); Kristallgröße 0.1·0.15·0.4 mm, Kristallfarbe dunkelgrün; monokline Elementarzelle,  $a = 8.646(2)$ ,  $b = 16.041(3)$ ,  $c = 19.933(3)$  Å,  $\beta = 102.08(1)^\circ$ ,  $V = 2703.3$  Å<sup>3</sup>,  $d_{ber.} = 1.17\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 7.0\text{ cm}^{-1}$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ ); Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius CAD4. — 2566 unabhängige Reflexe, davon 1825 beobachtet [ $F_o > 3\sigma(F_o)$ ] ( $\omega/\Theta$ -scan,  $4^\circ < 2\Theta < 46^\circ$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Lp- und empirische Absorptionskorrektur (min. Transmission 0.96). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-86). Alle Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet ( $C-H$ -Abstand 0.95 Å) und nach der Riding-Methode verfeinert.  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.071$  (292 Parameter, „unit weights“, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Enraf-Nonius SDP); Restelektronendichte +0.55/-0.34 e Å<sup>-3</sup>. Die Verbindung kristallisiert mit 1/2 Molekül Benzol in der asymmetrischen Einheit, wobei das Inversionszentrum mit dem Mittelpunkt des Sechsrings zusammenfällt und die 2. Hälfte des Moleküls erzeugt.

Tab. 10 enthält die Atomkoordinaten. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54762, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 77097-51-9 / 2: 83827-22-9 / 3: 125641-90-9 / 4: 125664-89-3 / 5: 129447-53-6 / 6: 125641-91-0 / 7 (Isomer 1): 129447-54-7 / 7 (Isomer 2): 129519-64-8 / 8: 129447-55-8 / 9- $R_{Co}S_C$ : 129447-56-9 / 9- $S_{Co}S_C$ : 129519-63-7 / 11: 125641-92-1 / 12: 129447-57-0 / 12·1/2 Benzol: 129447-58-1 / 13: 125641-93-2 / 14: 13911-54-1 / 15: 125641-87-4 / 16: 129421-52-9 / 17: 129421-53-0 / 18: 129421-54-1 / 19: 125641-88-5 / 20: 125641-89-6 /  $C_3H_5Co(PMe_3)_2$ : 79169-49-6 /  $(C_6H_5)_2CN_2$ : 883-40-9 /  $(4-CH_3C_6H_4)_2CN_2$ : 1143-91-5 /  $(C_6H_5)(4-CH_3C_6H_4)CN_2$ : 20359-75-5 /  $(4-ClC_6H_4)_2CN_2$ : 1143-92-6 / 9-Di-azofluoren: 832-80-4

- XI. Mitteilung: B. Strecker, B. Zeier, M. Schulz, J. Wolf, H. Werner, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1787.
- H. Werner, B. Heiser, Ch. Burschka, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3069.
- H. Werner, B. Heiser, H. Otto, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3932.
- R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456.
- D. J. Yarrow, J. A. Ibers, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8590.
- <sup>6a)</sup> A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 881. — <sup>6b)</sup> U. Brekau, M. Dziallas, H. Werner, Publikation in Vorbereitung; siehe U. Brekau, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1989.
- S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **7** (1967) 339.
- B. Strecker, H. Werner, *Angew. Chem.* **102** (1990) 310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 275.
- J. Firl, W. Runge, W. Hartmann, H. P. Utikal, *Chem. Lett.* **1975**, 51.
- J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 161.
- H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 151, und dort zitierte Literatur.
- <sup>12a)</sup> W. Runge in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 1, S. 45, Wiley, New York 1980. — <sup>12b)</sup> R. R. Naqvi, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2053.
- <sup>13a)</sup> H. Werner, O. Kolb, U. Schubert, K. Ackermann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 873. — <sup>13b)</sup> T. Sielisch, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 179.
- A. D. Redhouse, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **88** (1976) 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 615.

- <sup>15)</sup> B. M. Foxmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 221.  
<sup>16)</sup> H.-F. Klein, R. Hammer, J. Groß, U. Schubert, *Angew. Chem.* **92** (1980) 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 809.  
<sup>17)</sup> T. Mitsudo, H. Watanabe, Y. Komiya, Y. Watanabe, Y. Takagami, K. Nakatsu, K. Kinoshita, Y. Miyagawa, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C39.  
<sup>18)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1085.  
<sup>19)</sup> H. Werner, B. Juthani, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **473** (1981) 107.  
<sup>20)</sup> H. Brunner, C. R. Jablonski, P. G. Jones, *Organometallics* **7** (1988) 1283.  
<sup>21)</sup> G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83** (1971) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 435, und dort zitierte Literatur.  
<sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> M. W. Barker, W. E. McHenry in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, S. 701, Wiley, New York 1980, und dort zitierte Literatur. — <sup>22b)</sup> D. Borrmann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. VII/4, S. 323f., Thieme-Verlag, Stuttgart 1968.  
<sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> K.-W. Lee, L. A. Singer, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3780. — <sup>23b)</sup> L. A. Singer, K.-W. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 962.  
<sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> B. Heiser, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1983. — <sup>24b)</sup> B. Heiser, H. Werner, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **16** (1986) 527.  
<sup>25)</sup> H. Werner, S. Lotz, B. Heiser, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 197.  
<sup>26)</sup> L. Hee, *Dissertation*, Universität Würzburg, 1986.  
<sup>27)</sup> M. Regitz, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977.  
<sup>28)</sup> B. Strecker, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, 1987.

[208/90]