

BASISCHE METALLE

XXVIII *. ZUR REAKTIVITÄT VON ISOTHIOCYANATEN GEGENÜBER $C_5H_5Co(PMe_3)_2$. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ UND COBALTAHETEROCYCLEN $C_5H_5(PMe_3)CoSC(NR)SC(NR)$

H. WERNER *, S. LOTZ ** und B. HEISER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
(B.R.D.)*

(Eingegangen den 9. Oktober 1980)

Summary

The reaction of $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ with isothiocyanates $SCNR$ ($R = Me, Ph$) leads to the isonitrile complexes $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$; in addition, the cobaltaheterocycles $C_5H_5(PMe_3)CoSC(NR)SC(NR)$ are obtained in low yields. The compounds $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ ($R = Me, t-Bu, Ph$), also formed from $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ and CNR , react with MeI and $MeCOCl$ by addition of the methyl and the acetyl group to the metal. In pentane as solvent, the primary products $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CNR]I$ can be isolated; in acetone solution, the reaction of $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ with MeI yields the neutral acylimino complex $C_5H_5CoI(PMe_3)[\eta^1-C(CH_3)NPh]$ whereas from $C_5H_5Co(PMe_3)CN-t-Bu$ and MeI the salt $[C_5H_5Co(PMe_3)\{\eta^2-C(CH_3)N-t-Bu\}]I$ is obtained. The acetyl complexes $[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ ($R = Me, t-Bu, Ph$) are also produced from $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CO]PF_6$ and CNR . Like the corresponding rhodium compounds $[C_5H_5RhCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ ($R = Me, t-Bu$), the cobalt complexes react with NaH by reductive elimination to yield $C_5H_5M(PMe_3)CNR$ and/or $C_5H_5M(PMe_3)CO$; the composition of the product depends both on M and R .

Zusammenfassung

Die Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ mit Isothiocyanaten $SCNR$ ($R = Me, Ph$) führt zu den Isonitril-Komplexen $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$; daneben werden in geringer Ausbeute die Cobaltaheterocyclen $C_5H_5(PMe_3)CoSC(NR)SC(NR)$ gebildet. Die Verbindungen $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ ($R = Me, t-Bu, Ph$), die ebenfalls bei der Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ und Isonitril entstehen, reagieren mit

* Für XXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Gegenwärtige Adresse: Rand Afrikaans University, Auckland Park, PO Box 524, Johannesburg 2000 (R.S.A.).

MeI und MeCOCl unter Addition der Methyl- bzw. Acetylgruppe an das Metall. Bei Verwendung von Pentan als Lösungsmittel lassen sich für R = Me und t-Bu die Produkte $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CNR]I$ isolieren. In Aceton als Solvens erhält man aus $C_5H_5Co(PMe_3)CNPh$ und MeI den neutralen Acylimino-Komplex $C_5H_5CoI(PMe_3)[\eta^1-C(CH_3)NPh]$, während aus $C_5H_5Co(PMe_3)CN-t-Bu$ und MeI das Salz $[C_5H_5Co(PMe_3)\{\eta^1-C(CH_3)N-t-Bu\}]I$ entsteht. Die Acetyl-Komplexe $[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ (R = Me, t-Bu, Ph) sind ebenfalls aus $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CO]PF_6$ und CNR zugänglich. Sie reagieren, ebenso wie die entsprechenden Rhodiumverbindungen $[C_5H_5RhCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ (R = Me, t-Bu), mit NaH unter reduktiver Eliminierung zu $C_5H_5M(PMe_3)CNR$ und/oder $C_5H_5M(PMe_3)CO$; die Produktzusammensetzung ist dabei sowohl von M als auch von R abhängig.

Einleitung

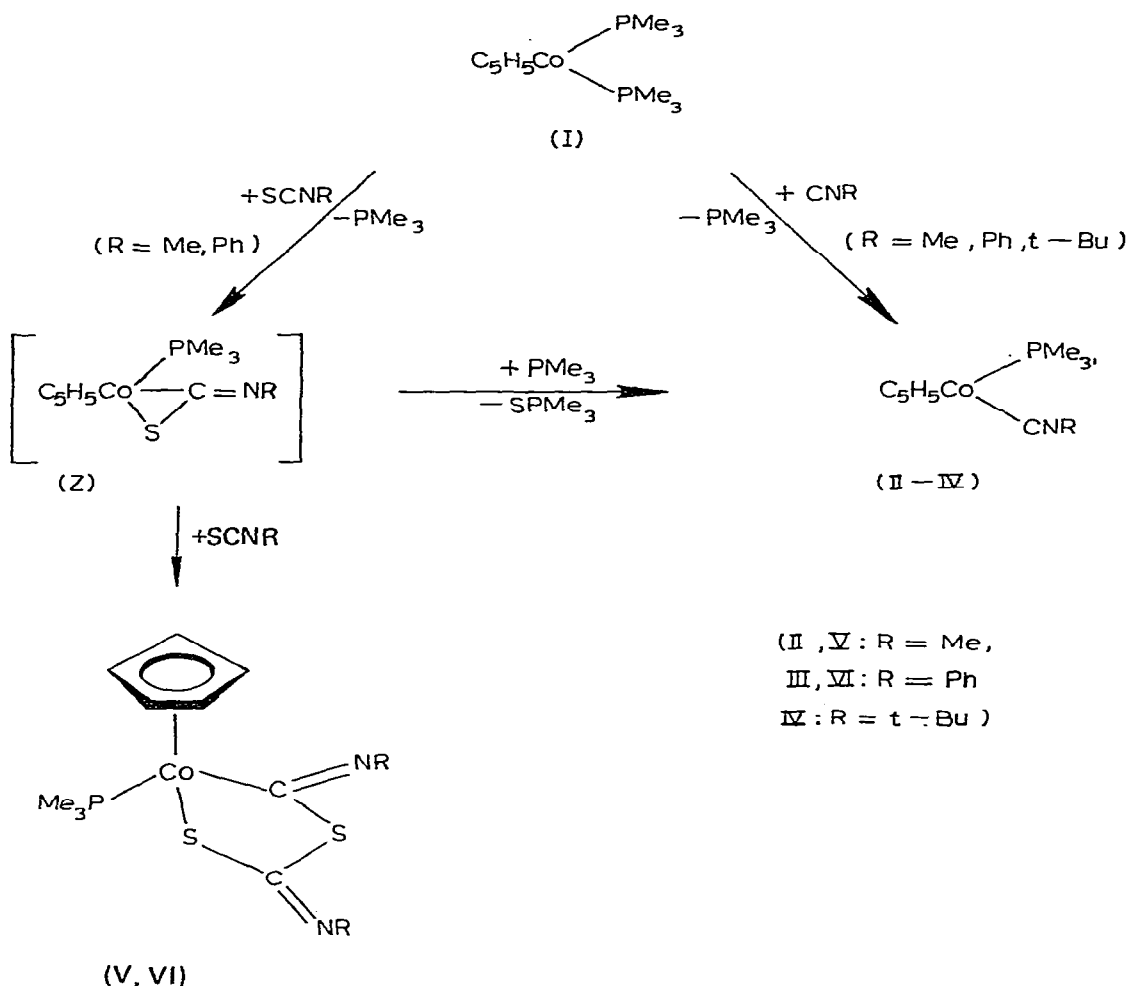
Die vorliegende Arbeit ging von der Frage aus, ob sich Isothiocyanate SCNR als Strukturanaloga des Kohlenstoffdisulfids bei Reaktion mit der Metallbase $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ als *dihapto*-gebundene Liganden fixieren lassen oder ob sie unter gleichzeitiger Bildung von $SPMe_3$ entsprechende Isonitril-Komplexe $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ ergeben. In vorangegangenen Untersuchungen hatten wir gezeigt, dass $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ (I) mit CS_2 nahezu quantitativ zu $C_5H_5Co(PMe_3)-(\eta^2-CS_2)$ reagiert [2], während bei der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Reaktion von I mit COS der Carbonylkomplex $C_5H_5Co(PMe_3)CO$ entsteht [3]. Würden sich Isothiocyanate nun CS_2 - oder COS-analog verhalten? Falls die letztere Möglichkeit, die COS-Analogie, zutrifft, lag uns ausserdem daran zu erfahren, ob die dann gebildeten Isonitril-Komplexe $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ noch genügend basisch sind, um wie ihr "Erzeuger" $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ [4] mit Elektrophilen (wie z.B. H^+ , MeI oder MeCOCl) unter oxidativer Addition zu reagieren.

Reaktionen von Isothiocyanaten und Isonitrilen mit $C_5H_5Co(PMe_3)_2$

Die Umsetzung von I mit Methyl- und Phenylisothiocyanat im Molverhältnis 1/1 ergibt in Benzol bei Raumtemperatur in guter Ausbeute die Isonitril-Komplexe II und III. Beide Verbindungen sind ebenfalls glatt (wie auch der entsprechende t-Butylisonitril-Komplex IV) ausgehend von I und Isonitril zugänglich. Die Reaktionsgleichungen sind in Schema 1 wiedergegeben.

Während die Synthese von II–IV aus I und CNR der Erwartung entspricht, weist die Bildung der Isonitril-Komplexe aus den Isothiocyanaten darauf hin, dass diese mit I offensichtlich COS-analog reagieren. Die Annahme von Z als Zwischenstufe der Reaktion von I mit SCNMe bzw. SCNPh wird vor allem dadurch gestützt, dass bei Verwendung von überschüssigem Isothiocyanat neben II und III in geringer Ausbeute auch die Verbindungen V und VI entstehen. Diese neuartigen Cobaltaheterocyklen bilden rote, thermisch sehr stabile Kristalle, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Pentan leicht von den Isonitril-Komplexen II und III abgetrennt werden können. Als Beleg für den in Schema 1 angegebenen Strukturvorschlag werten wir vor allem das 1H -NMR-Spektrum von V, das zwei Signale für die N- CH_3 -Protonen zeigt.

SCHEMA 1

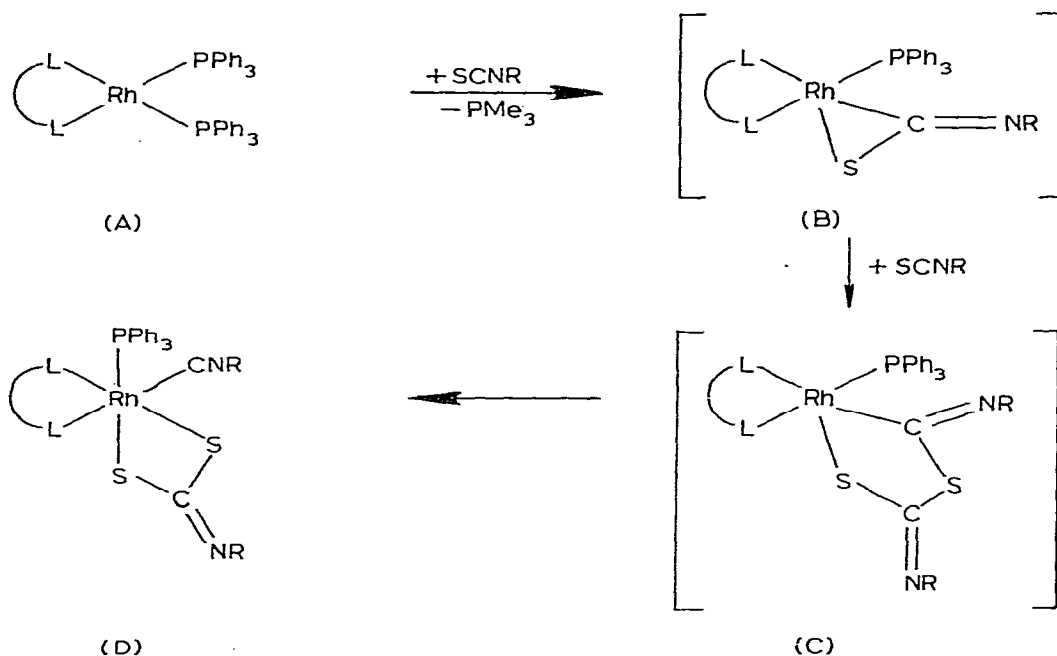


Dasjenige mit einer Dublettaufspaltung ($^5J(\text{PH})$ 1.3 Hz) dürfte dabei von der NMe-Gruppe, die an dem zum Cobalt α -ständigen C-Atom gebunden ist, herühren.

Eine ganz analoge Reaktionssequenz zu $\text{I} \rightarrow \text{Z} \rightarrow \text{V, VI}$ haben kürzlich Thewissen und Van Gaal [5] im Fall der Bildung der Rhodiumkomplexe D ausgehend von A postuliert (siehe Schema 2). Als Chelatliganden L^-L wurden dabei heteroallylische Gruppen wie $\text{Et}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}^-$, $\text{Me}_2\text{NC}(\text{S})\text{NPh}^-$ oder $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}^-$ verwendet. Die strukturell den Cobaltaheterocyclen V und VI entsprechende Zwischenverbindung C ist eine 16-Elektronen-Species und daher wahrscheinlich bestrebt, unter Eliminierung von CNR den Komplex D zu bilden. In diesem stabilen Produkt erreicht das formal in der Oxidationsstufe +III vorliegende Rhodium die ihm optimale oktaedrische Koordination.

Komplexe mit einem Isonitril- und einem Dithiocarbonimidato-Liganden wie z.B. $\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CNR})(\text{S}_2\text{CNR})$ [6], $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNR})(\text{S}_2\text{CNR})$ [6] und $\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{CNR})(\text{S}_2\text{CNR})$ [7] entstehen ebenfalls bei den Umsetzungen von

SCHEMA 2



Ru(CO)₂(PPh₃)₃, RhCl(PPh₃)₃ und Pt(PPh₃)₄ mit Isothiocyanaten und auch in diesen Fällen ist ein entsprechender Metallheterocyclus wie in V bzw. VI nicht stabil. Die Ursache dafür, dass die Komplexe V und VI keine Reaktion im Sinn von Gl. 1 eingehen, sehen wir darin, dass bei einer *pentahapto*-Koordinat

V, VI → C₅H₅Co(PMe₃)(CNR)(S₂CNR) (1)

TABELLE 1

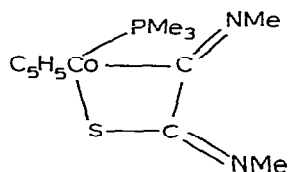
IR- UND ¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE II–VI, VIII UND IX

Komplex	IR ^a ν(CN) (cm ⁻¹)	NMR ^b					
		δ(C ₅ H ₅) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(PMe ₃) (ppm)	J(PH) (Hz)	δ(NR) (ppm)	J(PH) (Hz)
II	1896	4.91(d)	1.0	1.21(d)	8.9	2.81(d)	1.9
III	1842	4.77(d)	1.1	1.47(d)	9.0	7.2(m)	
IV	1890	4.88(d)	0.9	1.25(d)	8.8	1.3(s)	
V	1590	5.10(d)	0.5	1.40(d)	11.4	3.24(d) 3.83(s)	1.3
VI	1578	5.13(d)	0.5	1.63(d)	12.0	7.08(m)	
VIII	1640	4.90(d)	0.4	1.42(d)	10.5	3.14(d) 3.02(s)	1.9
IX		4.63(d)	0.5	1.47(d)	10.5	3.13(d) 7.0(m)	1.9

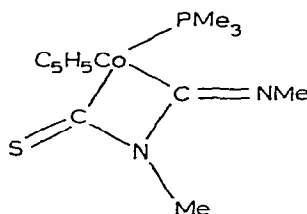
^a Für II–IV in Hexan, für V und VI in CH₂Cl₂, für VIII in Nujol. ^b Für II und IV in Benzol-d₆, sonst in Aceton-d₆.

das Cobalt eine 20-Elektronen-Konfiguration erreicht, die mit Sicherheit wenig begünstigt ist.

Bei Reaktion von II mit überschüssigem Methylisonitril bildet sich nicht quantitativ $C_5H_5Co(CNMe)_2$ (VII) sondern ein Gleichgewichtsgemisch von II und VII (1H -NMR-Spektrum von VII: δ 5.10, s, C_5H_5 ; 2.64, s, $CNCH_3$), das bei Zugabe von PMe_3 auf die Seite von II verschoben wird. Der Isonitril-Komplex II reagiert auch mit Methylisothiocyanat, wobei in nahezu quantitativer Ausbeute ein 1/1-Addukt VIII entsteht. Eine konkrete Aussage über die Struktur dieser braunen, kristallinen Substanz ist noch nicht möglich. Ausscheiden dürfte eine Formulierung gemäss $C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)(\eta^1-SCNMe)$ oder $C_5H_5Co(PMe_3)(CNMe)(\eta^2-SCNMe)$, da in beiden Fällen dem Cobalt, bei Annahme eines *pentahapto*-gebundenen C_5H_5 -Rings, wie in der oben erwähnten Verbindung $C_5H_5Co(PMe_3)(CNR)(S_2CNR)$ eine 20-Elektronen-Konfiguration zukommt. Denkbar wäre eine Formulierung gemäss E oder F, wobei eine Entscheidung anhand der vorliegenden spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1) noch nicht möglich ist.



(E)



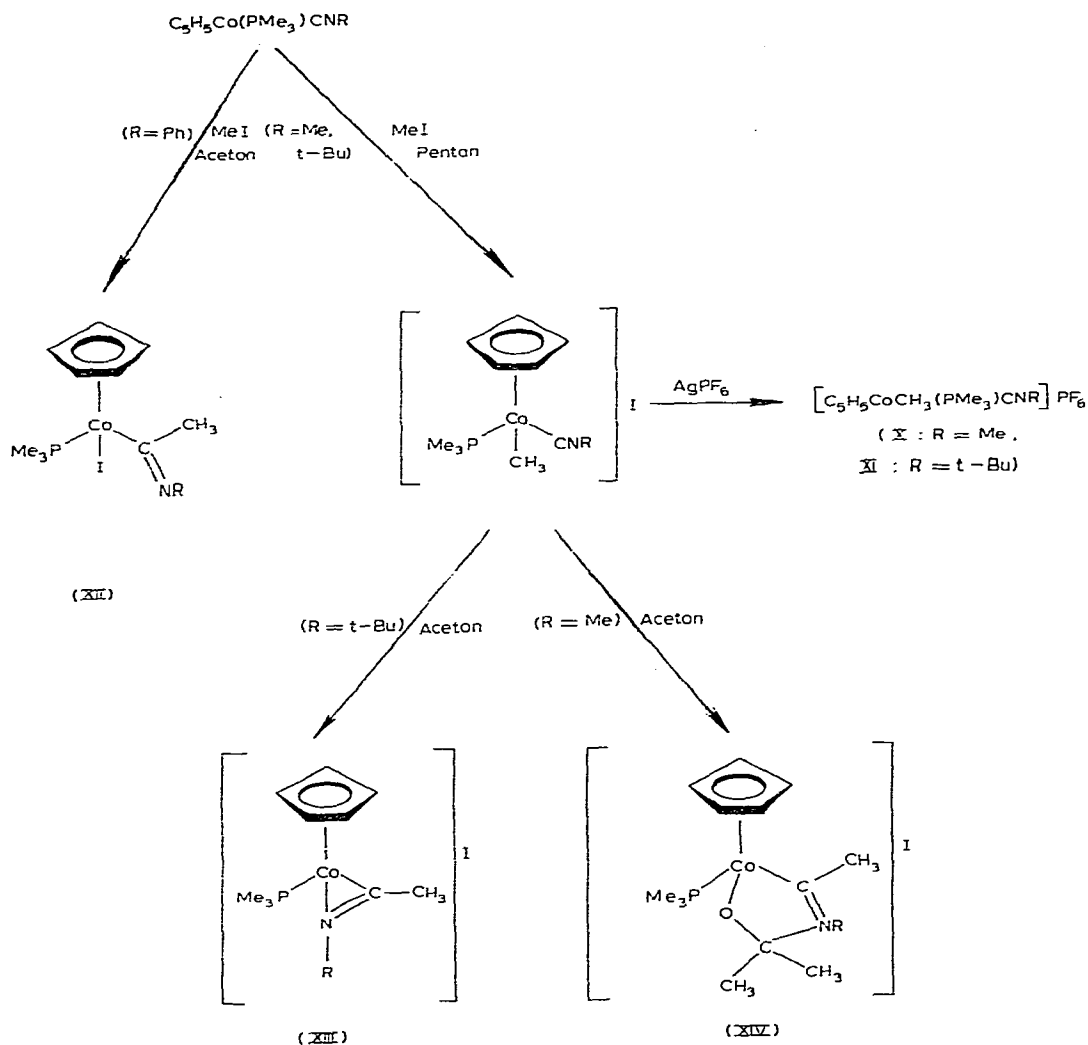
(F)

Bei der Umsetzung von III mit $SCNMe$ entsteht ebenfalls ein 1/1-Addukt IX (das nur NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde, siehe Tab. 1), während sich aus IV und Methylisothiocyanat überraschenderweise VIII bildet. Eine Reaktion von II oder III mit $SCNPh$ findet nicht statt.

Oxidative Additionsreaktionen von $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$

Die Methylierung und die Acetylierung des Metalls in den Komplexen $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ ist möglich, während eine Protonierung unter Bildung von $[C_5H_5CoH(PMe_3)CNR]^+$ nicht gelingt. Für die Darstellung von $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CNR]I$ ($R = Me, t-Bu$) durch oxidative Addition des Methylcarbeniumions an das Cobalt ist es wichtig, in Pentan als Solvens zu arbeiten, da in Aceton eine sofortige Weiterreaktion zu XIII bzw. XIV eintritt. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CN-t-Bu]I$ in CD_3NO_2 stabil ist, während in $Aceton-d_6$ eine Wanderung der Methylgruppe vom Cobalt an das Isonitril-Kohlenstoffatom erfolgt. Die sehr geringe Löslichkeit in Benzol, der einem 1/1-Elektrolyten entsprechende Wert der Leitfähigkeit und auch die spektroskopischen Daten (Tab. 2) sprechen für eine Struktur gemäss XIII und damit für das Vorliegen eines *dihapto*-gebundenen Acylimino-Liganden. Ein Komplex $Pd[\eta^2-C(CH_3)NC_6H_{11}](PPh_3)_2I$, in dem ebenfalls eine *dihapto*-Koordination der Acylimino-Gruppe postuliert wird, ist schon früher ausgehend von $Pd(CH_3)I(PPh_3)_2$ und CNC_6H_{11} dargestellt worden [8].

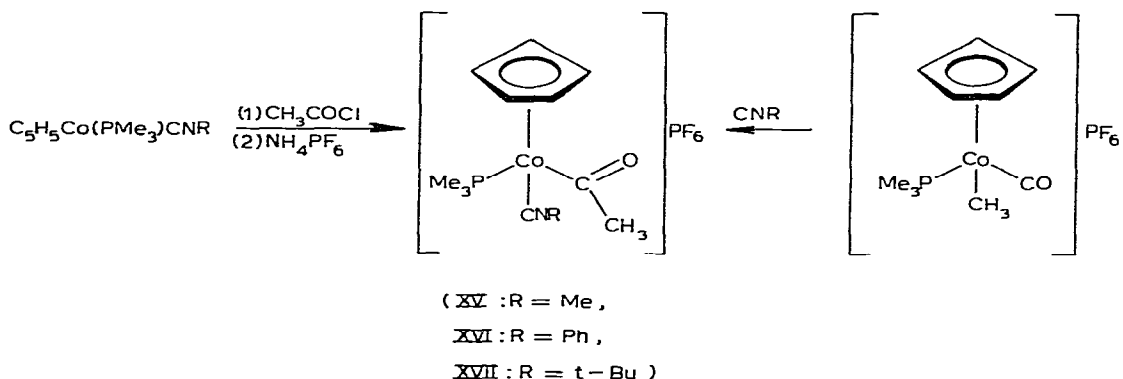
SCHEMA 3



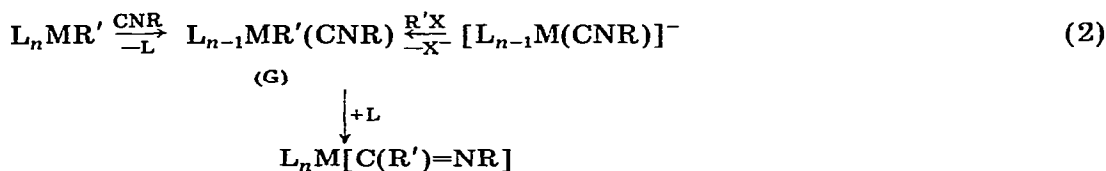
Zur Charakterisierung der Salze $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CNR]X$ wurden die Iodide mit $AgPF_6$ in die Hexafluorophosphate (X bzw. XI) übergeführt. Ihre Eigenschaften (Löslichkeit, Luftempfindlichkeit etc.) sind denen der entsprechenden Carbonyl-methyl-Verbindungen $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CO]PF_6$ [9] sehr ähnlich.

Die Bildung von Acylimino-Komplexen $L_nM[C(R')=NR]$ aus Metallalkyl-Verbindungen und Isonitrilen oder aus Metall-isonitril-Komplexen und Alkylhalogeniden (vornehmlich Methyljodid) ist bekannt und durch zahlreiche Beispiele in der Literatur belegt [10]. Bei diesen Synthesen sind allerdings Zwischenverbindungen des Typs G mit einer Alkylgruppe und einem Isonitril-

SCHEMA 4



liganden am Metall nur in sehr wenigen Fällen isoliert worden [10].



Im Fall der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]^+$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$) genügt offensichtlich bereits die Nucleophilie des Acetons, um eine rasche Wanderung der Methylgruppe vom Metall- zum Isonitril-Kohlenstoffatom zu bewirken. Während für $\text{R} = \text{Me}$ der unter Addition des Acetons entstehende Komplex XIV stabil ist, trifft dies für $\text{R} = \text{t-Bu}$ nicht zu. In diesem Fall isoliert man nur den $\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{NR}$ -Cobaltkomplex XIII. Es wäre denkbar, dass eine entsprechende Zwischenverbindung auch bei der Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNMe}$ und MeI in Aceton

TABELLE 2

IR- UND ¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE X–XIII UND XV–XIX

Komplex	IR ^a		NMR ^b						
	$\nu(\text{CN})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$\delta(\text{PMe}_3)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)	$\delta(\text{CNR})$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$J(\text{PH})$ (Hz)
X	2203		5.17(d)	0.5	1.57(d)	11.1	3.53(br)	0.71(d)	6.0
XI	2185		5.26(d)	0.6	1.63(d)	11.1	1.56(s)	0.76(d)	6.0
XII			4.97(d)	0.4	1.77(d)	10.9	7.0(m)	2.90(d)	1.7
XIII	1780		5.30(d)	0.5	1.40(d)	10.7	1.4	3.27(d)	2.3
XV	2210	1680	5.43(d)	0.6	1.67(d)	11.4	3.78(br)	2.85(d)	0.9
XVI	2160	1695	5.63(d)	0.6	1.78(d)	11.5	7.67(m)	2.98(d)	0.8
XVII	2190	1685	5.43(d)	0.5	1.67(d)	11.5	1.67(br)	2.85(d)	0.9
XVIII	2230	1680	5.82(dd) ^c	1.2	1.80(dd) ^d	12.1	3.77(br)	2.67(d)	0.5
XIX	2210	1690	5.90(dd) ^c	1.2	1.86(dd) ^d	12.0	1.70(br)	2.73(d)	0.5

^a In Nujol. ^b Für X und XI in Nitromethan-*d*₃, für XII–XIX in Aceton-*d*₆. ^c $J(\text{RhH})$ 0.5 Hz. ^d $J(\text{RhH})$ 1.0 Hz.

entsteht und dann mit dem Solvens unter Insertion in die Cobalt—Stickstoff-Bindung des CoNC-Dreirings reagiert. Ein ähnlicher Komplex wie XIV mit einem Cobaltaheterocyclus CoCNCN, der aus $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CNMe]I$ und Acetonitril entsteht, wurde von uns kürzlich durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert [1].

Die Synthese der Cobalt-acetyl-Komplexe gelingt ebenso wie die der Cobalt-methyl-Komplexe durch Reaktion von $C_5H_5Co(PMe_3)CNR$ mit Acetylchlorid in Pentan. Umfällen mit NH_4PF_6 ergibt die stabilen Hexafluorophosphate $[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$. Diese Salze sind ausserdem in sehr guter Ausbeute durch Methylgruppenwanderung ausgehend von $[C_5H_5CoCH_3(PMe_3)CO]PF_6$ und Isonitril zugänglich (Scheme 4). Die spektroskopischen Daten von XV—XVII (siehe Tab. 2), insbesondere die Lage der CN- und CO-Valenzschwingungen, spiegeln den erwartungsgemäss stärkeren π -Akzeptorcharakter des Phenylisonitrils gegenüber dem Methyl- und *t*-Butylisonitril wider.

Für Vergleichszwecke haben wir auch den Komplex $[C_5H_5RhCH_3(PMe_3)CO]PF_6$ [11] mit CNMe und CN-*t*-Bu umgesetzt. Gemäss Gl. 3 entstehen so die zu

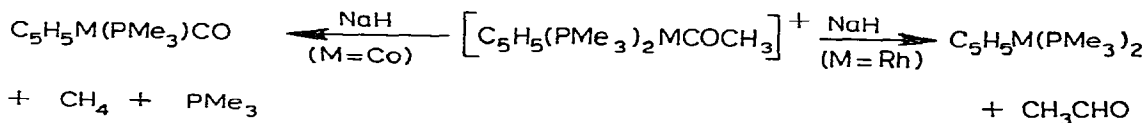


(XVIII: R = Me,
XIX: R = *t*-Bu)

XV und XVII analogen Verbindungen XVIII und XIX, deren IR- und NMR-Daten ebenfalls in Tab. 2 angegeben sind.

Reduktive Eliminierungsreaktionen von $[C_5H_5MCOCH_3(PMe_3)CNR]^+$ (M = Co, Rh)

Sowohl die Acetyl-isonitril-cobalt- als auch die Acetyl-isonitril-rhodium-Komplexe reagieren mit NaH unter reduktiver Eliminierung, wobei in bemerkenswerter Weise die Zusammensetzung des entstehenden Produkts von der Art des Metallatoms und ebenso von der Art des Isonitrilliganden abhängt. Wir hatten in vorausgehenden Untersuchungen bereits gefunden, dass die Umsetzungen der Acetyl-bis(trimethylphosphin)-Komplexe $[C_5H_5MCOCH_3(PMe_3)_2]PF_6$ (M = Co, Rh) mit NaH in Abhängigkeit von M einen unterschiedlichen Verlauf nehmen [12,13]. Die Umwandlung einer Metall-acetyl- in eine Metall-carbonyl-Bindung (unter Erniedrigung der Oxidationszahl des Metalls von +III auf +I) verdient dabei besondere Beachtung.

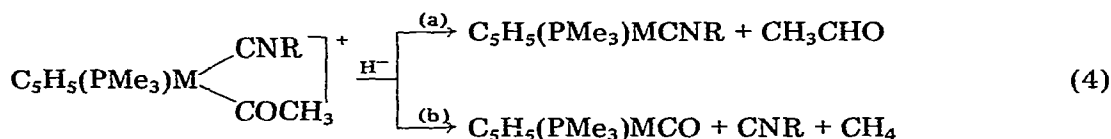


Die Ergebnisse der Reaktionen der Acetyl-isonitril-Komplexe XV—XIX mit NaH (in THF bei 50°C) sind in Tab. 3 zusammengefasst. Sie zeigen, dass für M = Co der Produktanteil an $C_5H_5M(PMe_3)CNR$ und $C_5H_5M(PMe_3)CO$ nur unwesentlich vom jeweiligen Isonitril abhängt und dass die beiden Reaktionswege 4a und 4b gleichzeitig beschriftet werden.

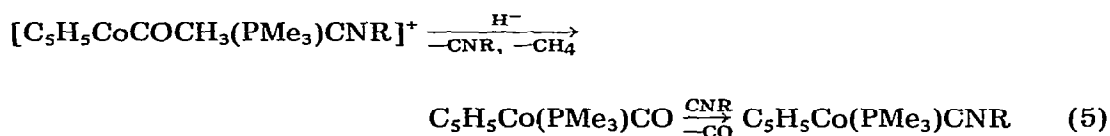
TABELLE 3

PRODUKTVERTEILUNG BEI DEN REAKTIONEN VON $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MCOCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]\text{PF}_6$ MIT NaH
(Angabe in %)

M	R	$\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)\text{CO}$
Co	Me	63	37
Co	t-Bu	57	43
Co	Ph	62	38
Rh	Me	0	100
Rh	t-Bu	100	0



Die unterschiedlichen Donor/Akzeptor-Eigenschaften von CNMe und CN-t-Bu einerseits sowie CNPh andererseits machen sich hier offenbar nicht bemerkbar. Eine Bildung der Isonitril-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ gemäss Gl. 5 haben wir



durch Kontrollexperimente ausgeschlossen. $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CO}$ [8] reagiert mit CNMe oder CNPh nicht unter Substitution von CO. Nach 12-stündigem Rühren in THF bei 50°C ist lediglich die Bildung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})\text{CNR}$ [11] in etwa 50%iger Ausbeute festzustellen.

Eine wirkliche Überraschung ist das Ergebnis der Umsetzungen von XVIII und XIX mit NaH. Aufgrund des Verhaltens der Cobalt-Komplexe XV–XVII und des sich nur wenig unterscheidenden Donor/Akzeptor-Vermögens von CNMe und CN-t-Bu hatten wir diesen drastischen Unterschied nicht erwartet. Anknüpfend an unsere Vorstellungen über den Verlauf der Umsetzungen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOR}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (R = Alkyl oder Aryl) mit NaH interpretieren wir diesen Befund dahingehend, dass wahrscheinlich die Aktivierungsenergie für den Angriff des Hydridions am Cyclopentadienyling oder am Acyl-Kohlenstoffatom von vergleichbarer Grössenordnung ist und der Ort des Angriffs somit in erster Linie durch sterische Faktoren beeinflusst wird. Auf die Bedeutung dieses Aspekts haben gerade auch die Resultate der Reaktionen von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOAr}(\text{PMe}_3)_2]\text{PF}_6$ (Ar = Aryl) mit NaH und Brönstedt-Basen aufmerksam gemacht [14].

Diskussion

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reaktionen von Isothiocyanaten mit der Metall-Base $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ nicht zu Verbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-SCNR})$ führen. Diese Aussage gilt unabhängig davon, ob R

ein Alkyl- oder ein Arylrest ist. Im Gegensatz zu einigen anderen *dihapto*-gebundenen Isothiocyanat-Komplexen wie z.B. $\text{RhCl}(\text{PCy}_3)_2(\eta^2\text{-SCNR})$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, p\text{-Tol}$) [15], die auch in Gegenwart von freiem Phosphin stabil sind, reagieren im vorliegenden Fall die wahrscheinlich primär gebildeten Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-SCNR})$ mit PMe_3 sehr rasch unter Abstraktion des Schwefelatoms zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$. Die Tendenz zur Bildung des stabilen und in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslichen SPMe_3 ist dabei sicher mitbestimmend.

Das Verhalten der postulierten Zwischenverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-SCNR})$ unterscheidet sich somit grundlegend von demjenigen des entsprechenden Kohlenstoffdisulfid-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)$ [2], der auch mit überschüssigem Trimethyl- oder Triphenylphosphin nicht zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CS}$ reagiert [3]. In anderer Hinsicht ist jedoch eine Gemeinsamkeit in der Reaktivität der Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-SCNR})$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{PMe}_3)(\eta^2\text{-CS}_2)$ ($\text{M} = \text{Co}$ oder Rh) festzustellen: Beide sind in der Lage, mit einem zweiten Molekül SCNR bzw. CS_2 unter Insertion (bzw. $[3 + 2]$ -Cycloaddition) zu Metallheterocyclen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{MSC}(\text{Y})\text{SC}(\text{Y})$ ($\text{Y} = \text{NR}$ oder S) zu reagieren. Die auch sonst [16] zu beobachtende hohe Stabilität von metallhaltigen Fünfringen findet hier ihre Bestätigung.

Die ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und SCNR oder CNR erhaltenen Isonitril-Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ weisen ebenso wie andere bekannte Vertreter des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{L}$ ein Lewis-basisches Metallatom auf. Mit MeI und MeCOCl gelingt glatt eine oxidative Addition der Methyl- bzw. Acetylgruppe an das Metall. Die Reaktivität der Cobalt-isonitril-methyl-Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]^+$ ist derjenigen des Cobalt-carbonyl-methyl-Kations $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CO}]^+$ sehr ähnlich, was in Anbetracht der Ligandeneigenschaften von Isonitrilen und Kohlenoxid keine Überraschung darstellt. Unerwartet ist dagegen das unterschiedliche Verhalten der Kationen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MCOCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]^+$ gegenüber NaH , das sowohl von dem Metall M als auch von dem Isonitrilrest R bestimmt wird. Hier scheinen sterische Faktoren entscheidend zu sein, die sich im übrigen auch auf die Eigenschaften der Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]\text{I}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$) auswirken.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftabschluss mit gereinigtem Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die Isothiocyanate waren Handelsprodukte der Fa. Fluka. Die Isonitrile CNR ($\text{R} = \text{Me}$ [17], Ph [18], $t\text{-Bu}$ [19]) und die Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ [4], $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CO}]\text{PF}_6$ [8] und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CO}]\text{PF}_6$ [11] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Leitfähigkeitswerte wurden in Nitromethan bestimmt.

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ (II–IV)

(a) Aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und SCNR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$). Eine Lösung von 540 mg (1.96 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und 2 mMol SCNR in 10 ml Benzol wird 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung von Braun nach Tiefrot eintritt. Nach Filtration über eine G3-Fritte wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 ml Pentan extrahiert, die Pentan-Lösung auf 0°C gekühlt und danach wiederum filtriert, um ausgefallenes SPMe_3 abzu-

trennen. Nach dem Einengen des Filtrats und Abkühlen auf -25°C bilden sich rotbraune Kristalle. Ausbeute 38% (für II) bzw. 42% (für III).

(b) Aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und CNR ($R = \text{Me}, \text{Ph}, t\text{-Bu}$). Eine Lösung von 710 mg (2.6 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und 3 mMol CNR in 10 ml Benzol wird 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, und die nach Einengen und Abkühlen des Extraktes erhaltenen rotbraunen (II und III) bzw. roten Kristalle (IV) werden noch einmal aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute 61% (für II), 56% (für III) bzw. 44% (für IV).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNMe}$ (II): Smp. 44°C . (Gef.: C, 49.66; H, 7.28; N, 5.67; Co, 24.18. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NCoP}$ ber.: C, 49.81; H, 7.11; N, 5.81; Co, 24.44%).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNPh}$ (III): Smp. 67°C . (Gef.: C, 59.36; H, 6.27; N, 4.70; Co, 19.61. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NCoP}$ ber.: C, 59.41; H, 6.32; N, 4.62; Co, 19.44%).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CN-}t\text{-Bu}$ (IV): Smp. 33°C . (Gef.: C, 54.86; H, 8.01; N, 5.11, Co, 21.05. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NCoP}$ ber.: C, 55.12; H, 8.18; N, 4.95; Co, 20.81%).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{NR})\text{SC}(\text{NR})\text{S}}$ (V, VI)

Eine Lösung von 1.07 g (3.92 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und 8 mMol SCNR in 15 ml Benzol wird 2 Std. bei 60°C gerührt. Nach Filtration über eine G3-Fritte und Waschen mit Benzol wird das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand wird zunächst der entsprechende Isonitrilkomplex II bzw. III mit Pentan extrahiert, danach weitere Reaktionsprodukte (im Fall $R = \text{Me}$ u.a. der Komplex VII) mit Ether. Die Umkristallisation des verbleibenden Restes aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ liefert rote Kristalle. Ausbeute 8% (für V) bzw. 2% (für VI).

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{NMe})\text{SC}(\text{NMe})\text{S}}$ (V): Sm.p. 204°C . (Gef.: C, 41.68; H, 5.89; N, 8.00; Co, 16.73. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{CoPS}_2$ ber.: C, 41.60; H, 5.82; N, 8.12; Co, 17.01%).

$\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC}(\text{NPh})\text{SC}(\text{NPh})\text{S}}$ (VI): Charakterisiert durch $^1\text{H-NMR}$, IR (für beides siehe Tab. 1) und MS (m/e 470; M^+).

Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoSC}_2\text{N}_2\text{Me}_2$ (VIII)

Eine Lösung von 190 mg (0.8 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNMe}$ (II) und 150 mg (2.0 mMol) SCNMe in 10 ml Benzol wird 2 Std. bei 60°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ether/Pentan erhält man braune Kristalle. Ausbeute 250 mg (92%). (Gef.: C, 46.05; H, 6.04; N, 8.71. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{CoPS}$ ber.: C, 45.86; H, 6.41; N, 8.92%).

Die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\text{CoSC}_2\text{N}_2(\text{Me})\text{Ph}$ (IX) erfolgte analog wie für VIII beschrieben, ausgehend von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNPh}$ (III) und SCNMe. Zur Charakterisierung diente das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Tab. 1).

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]/\text{PF}_6^-$ (X, XI)

Eine Lösung von 3 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ (II, IV) in 10 ml Pentan wird unter Rühren mit 4 mMol MeI versetzt. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird über eine G3-Fritte filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Für $R = \text{Me}$ wird der Feststoff zu einer Lösung von 760 mg (3 mMol) AgPF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 gegeben, die Lösung ca. 5 Min. kräftig gerührt

und danach vom ausgefallenen AgI abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf wenige ml eingeeengt und mit Ether versetzt. Man erhält gelbe, luftstabile Kristalle, die nochmals aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert werden. Für $\text{R} = t\text{-Bu}$ wird für die Umsetzung mit AgPF_6 Aceton als Solvens gewählt. Die Isolierung des Produkts erfolgt wie für $\text{R} = \text{Me}$ beschrieben. Ausbeute 78% (für X) bzw. 84% (für XI).

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNMe}]\text{PF}_6$ (X): (Gef.: C, 32.13; H, 4.75; N, 3.43; Co, 14.52. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCoF}_6\text{P}_2$ ber.: C, 32.94; H, 5.03; N, 3.49; Co, 14.69%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 86 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CN-}t\text{-Bu}]\text{PF}_6$ (XI): (Gef.: C, 37.89; H, 6.01; N, 3.31; Co, 13.08. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NCoF}_6\text{P}_2$ ber.: C, 37.94; H, 5.91; N, 3.16; Co, 13.30%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 88 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$.

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}(\text{PMe}_3)[\text{C}(\text{CH}_3)\text{NPh}]]$ (XII)

Eine Lösung von 335 mg (1.1 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNPh}$ (III) und 0.22 ml (3.5 mMol) MeI in 10 ml Aceton wird 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Umkristallisation aus Ether/Pentan erhält man braune Kristalle. Ausbeute 460 mg (94%). Smp. 116°C. (Gef.: C, 43.19; H, 4.96, N, 3.06, Co, 12.98. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NCoIP}$ ber.: C, 43.17; H, 4.98; N, 3.15; Co, 13.24%).

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\{\text{C}(\text{CH}_3)\text{N-}t\text{-B}\}]\text{I}$ (XIII)

Eine Lösung von 310 mg (1.1 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CN-}t\text{-Bu}$ (IV) und 0.22 ml (3.5 mMol) MeI in 10 ml Aceton wird 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene rote Niederschlag wird nach Einengen der Lösung über eine G3-Fritte filtriert und mit Ether sowie danach mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man dunkelrote luftstabile Kristalle, die in Nitromethan gut, in Benzol jedoch sehr schlecht löslich sind. Ausbeute 420 mg (90%). Smp. 114°C (Zers.). (Gef.: C, 39.34, H, 6.27, N, 3.38. $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NCoIP}$ ber.: C, 39.56; H, 6.17; N, 3.30%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 93 $\text{cm}^2 \text{l}^{-1} \text{mol}^{-1}$.

Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCOCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CNR}]\text{PF}_6$ (XV–XVII)

(a) Aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ und Acetylchlorid ($\text{R} = \text{Me}, t\text{-Bu}$). Eine Lösung von 2 mMol $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{CNR}$ (II, IV) in 5 ml Pentan wird unter Rühren mit 2.1 mMol Acetylchlorid versetzt. Es fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus, der im Vakuum getrocknet und mit 410 mg (2.5 mMol) NH_4PF_6 vermischt wird. Zu dem Gemisch gibt man ca. 10 ml Methanol und rührt einige Minuten. Es bildet sich dabei ein intensiv gelber Feststoff, der über eine G3-Fritte filtriert und mehrmals mit kleinen Portionen Methanol, danach mit Ether gewaschen wird. Nach dem Trocknen am Hochvakuum erhält man gelbe, luftstabile Kristalle. Ausbeute 84% (für XV) bzw. 91% (für XVII).

(b) Aus $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CO}]\text{PF}_6$ und CNR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, t\text{-Bu}$). Eine Lösung von 680 mg (1.75 mMol) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)\text{CO}]\text{PF}_6$ in 5 ml Aceton wird mit einem Überschuss (ca. 3 mMol) des entsprechenden Isonitrils versetzt und 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von Gelborange nach Rot ein. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat in kleinen Portionen mit Ether versetzt. Dabei fällt ein Niederschlag aus, der aus Aceton/

Ether umkristallisiert wird. Ausbeute 69% (für XV), 73% (für XVI) bzw. 86% (für XVII).

$[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)CNMe]PF_6$ (XV): (Gef.: C, 33.06; H, 4.77; N, 3.82; Co, 13.48. $C_{12}H_{20}NCoF_6OP_2$ ber.: C, 33.58; H, 4.70; N, 3.26; Co, 13.73%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 85 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

$[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)CNPh]PF_6$ (XVI): (Gef.: C, 41.31; H, 4.52; N, 2.88; Co, 12.08. $C_{17}H_{22}NCoF_6OP_2$ ber.: C, 41.56; H, 4.51; N, 2.85; Co, 12.00%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 83 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

$[C_5H_5CoCOCH_3(PMe_3)CN-t-Bu]PF_6$ (XVII): (Gef.: C, 38.10; H, 6.00; N, 2.96; Co, 12.49. $C_{15}H_{26}NCoF_6OP_2$ ber.: C, 38.23; H, 5.56; N, 2.97; Co, 12.51%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 86 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

Darstellung von $[C_5H_5RhCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ (XVIII, XIX)

Eine Lösung von 480 mg (1.08 mMol) $[C_5H_5RhCH_3(PMe_3)CO]PF_6$ in 10 ml Aceton wird mit einem Überschuss (ca. 3–4 mMol) des entsprechenden Isonitrils versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ether umkristallisiert. Für R = Me enthält das zunächst entstehende Produkt noch Verunreinigungen und färbt sich auch unter Stickstoff langsam hellgrün. Es wird daher nochmals in Aceton gelöst, die Lösung filtriert und der nach Abziehen des Lösungsmittel isolierte Feststoff zweimal aus Aceton/Ether umkristallisiert. Man erhält so nahezu farblose, luftstabile Kristalle. Ausbeute 50% (für XVIII) bzw. 81% (für XIX).

$[C_5H_5RhCOCH_3(PMe_3)CNMe]PF_6$ (XVIII): (Gef.: C, 30.31; H, 4.52; N, 2.76; Rh, 20.87. $C_{12}H_{20}NF_6OP_2Rh$ ber.: C, 30.46; H, 4.26; N, 2.96; Rh, 21.75%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 92 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

$[C_5H_5RhCOCH_3(PMe_3)CN-t-Bu]PF_6$ (XIX): (Gef.: C, 34.53; H, 5.22; N, 3.04; Rh, 19.43. $C_{15}H_{26}NF_6OP_2Rh$ ber.: C, 34.97; H, 5.09; N, 2.72; Rh, 19.97%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 95 $cm^2 \Omega^{-1} Mol^{-1}$.

Reaktionen von $[C_5H_5MCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ (M = Co, Rh) mit NaH

Eine Suspension von 0.2 mMol $[C_5H_5MCOCH_3(PMe_3)CNR]PF_6$ in 3 ml THF wird bei 50°C mit überschüssigem NaH 6 Std. (M = Co) bzw. 48 Std. (M = Rh) gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert, die erhaltene Lösung filtriert und das Solvens wiederum entfernt. Der Rückstand wird in C_6D_6 gelöst und ein NMR-Spektrum aufgenommen (für Ergebnisse siehe Tab. 3). Die Vergleichswerte für $C_5H_5Co(PMe_3)CO$ [8] und $C_5H_5Rh(PMe_3)CO$ [20] sind in der Literatur angegeben. Das Spektrum von $C_5H_5Rh(PMe_3)CN-t-Bu$ zeigt 3 Signale bei δ 5.45 ("t"), $J(PH) = J(RhH) = 0.6$, 1.36(dd), $J(PH)$ 9.6, $J(RhH)$ 1.4 und 1.21(s) Hz im Intensitätsverhältnis 5/9/9.

Massenspektren (Varian MAT CH 7; 70 eV)

II: m/e (I_r) 241 (51; M^+), 200 (100; $M^+ - CNMe$), 165 (18; $M^+ - PMe_3$), 124 (98; $C_5H_5Co^+$).

III: m/e (I_r) 303 (36; M^+), 227 (14; $M^+ - PMe_3$), 200 (100; $M^+ - CNPh$), 124 (58; $C_5H_5Co^+$).

IV: m/e (I_r) 283 (22; M^+), 200 (100; $M^+ - CN-t-Bu$), 124 (67; $C_5H_5Co^+$).

V: m/e (I_r) 346 (20; M^+), 273 (8; $M^+ - \text{SCNMe}$), 200 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$), 124 (30; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

XII: m/e (I_r) 445 (4; M^+), 327 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 251 (52; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}^+$), 200 (80; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$), 124 (50; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

XIII: m/e (I_r) 327 (100; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)\text{I}^+$), 251 (67; $\text{C}_5\text{H}_5\text{CoI}^+$), 200 (87; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$), 142 (93; CH_3I^+), 124 (87; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}^+$).

Dank

Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium (an S.L.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau E. Ullrich und Frl. R. Schedl für Elementaranalysen. Den Firmen BASF und Degussa sind wir für wertvolle Chemikalien-spenden ebenfalls zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 2 H. Werner, K. Leonhard und Ch. Burschka, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 291.
- 3 H. Werner und O. Kolb, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 865.
- 4 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 5 D.H.M.W. Thewissen und H.L.M. van Gaal, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 69.
- 6 R.O. Harris, J. Powell, A. Walker und P.V. Yanoff, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 217.
- 7 F.L. Bowden, R. Giles und R.N. Haszeldine, *Chem. Commun.*, (1974) 578.
- 8 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (1970) 2653, 3634.
- 9 A. Spencer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 10 P.M. Treichel, *Adv. Organometal. Chem.*, (Ed. F.G.A. Stone und R. West), Vol. 11 (1973) 21.
- 11 B. Heiser, Diplomarbeit Univ. Würzburg, 1980.
- 12 H. Werner und W. Hofmann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 464.
- 13 H. Werner, R. Feser und W. Buchner, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 834.
- 14 W. Hofmann, Dissertation Univ. Würzburg, 1980; H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 15 H.L.M. van Gaal und J.P.J. Verlaan, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 93.
- 16 H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 157, und dort angegebene Literatur.
- 17 *Org. Synth.*, Coll. Vol. 5 (1973) 772.
- 18 *Org. Synth.*, Vol. 55 (1976) 96.
- 19 W.P. Weber, G.W. Gokel und I.K. Ugi, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 530.
- 20 R. Feser, Dissertation Univ. Würzburg, 1981; siehe auch: H. Werner und R. Feser, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 157.