

Journal of Organometallic Chemistry, 413 (1991) 379–397.
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21663

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen.

XIII *. Synthese und Reaktivität viergliedriger Cobalt-Heterocyclen aus $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$ und Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten sowie eine ungewöhnliche Fragmentierung des chiralen Isocyanid-Liganden (*S*)-CNCH(Me)Ph **

H. Werner * und B. Strecker

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)
(Eingegangen den 19. Dezember 1990)

Abstract

The reaction of $C_5H_5Co(CNMe)(PMe_3)$ (**2**) with C_3H_5NCE and $n-C_3H_7NCE$ ($E = O, S$) leads to the formation of cobaltaheterocycles **4–7** which contain a CoCNC framework. The complexes **6** and **7** with an exocyclic C=S group are formed via the cobaltathietanes **8** and **9** as intermediates. Protonation of **4**, **5**, **7** and **8** with HBF_4 occurs at the exocyclic C=NMe unit and gives the cationic metallaheterocycles **10**, **11**, **15** and **16**. Methylation of **4** with $[OMe_3]BF_4$ affords the complex **14** which contains a NMe_2 group at the α -C atom of the four-membered ring. The reaction of $C_5H_5Co(CNR^*)(PMe_3)$ (**3**), in which the optically active isocyanide (*S*)-CNCH(Me)Ph is coordinated to the metal, with RNCE ($R = Me, Ph, C_3H_5$; $E = O, S$) always leads to a mixture of products. Besides the cobaltaheterocycles **17–21**, the cyano(carbamoyl) and cyano(thiocarbamoyl) complexes **22–25** are obtained. They are probably formed by an unusual fragmentation of the isocyanide ligand to give the cyano group, styrene and hydrogen. Almost no optical induction is observed in the [2+2] cycloaddition reaction between the isocyanates or isothiocyanates and the Co–CNR* unit.

Zusammenfassung

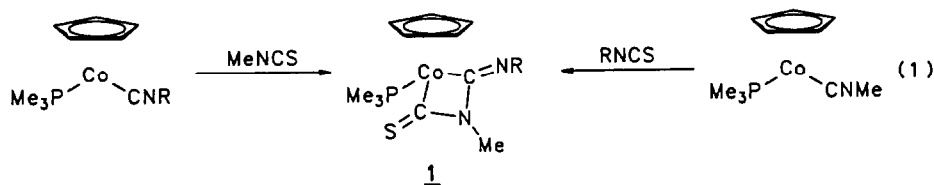
Die Reaktion von $C_5H_5Co(CNMe)(PMe_3)$ (**2**) mit C_3H_5NCE und $n-C_3H_7NCE$ ($E = O, S$) führt zur Bildung der Cobaltaheterocyclen **4–7**, die ein CoCNC-Gerüst enthalten. Die Komplexe **6** und **7** mit einer exocyclischen C=S-Gruppe werden über die Cobaltathietane **8** und **9** als Zwischenstufen gebildet. Die Protonierung von **4**, **5**, **7** und **8** mit HBF_4 erfolgt an der exocyclischen C=NMe-Einheit und ergibt die kationischen Metallaheterocyclen **10**, **11**, **15** und **16**. Die Methylierung von **4** mit $[OMe_3]BF_4$ liefert den Komplex **14**, der eine NMe_2 -Gruppe am α -C-Atom des Vierrings besitzt. Die Umsetzung der Verbindung

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Peter Pauson in Würdigung seiner Pionierarbeiten auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie gewidmet.

$C_5H_5Co(CNR^*)(PMe_3)$ (3), in der das optisch aktive Isocyanid (*S*)-CNCH(Me)Ph am Metall koordiniert ist, mit RNCE (R = Me, Ph, C_3H_5 ; E = O, S) führt stets zu einem Produktgemisch. Neben den Cobaltaheterocyclen 17–21 werden die Cyano(carbamoyl)- und Cyano(thiocarbamoyl)-Komplexe 22–25 gebildet. Sie entstehen durch eine ungewöhnliche Fragmentierung des Isocyanidliganden in die Cyanogruppe, Styrol und Wasserstoff. Eine optische Induktion ist bei der [2+2]-Cycloadditionsreaktion der Isocyanate oder Isothiocyanate und der Co-CNR*-Einheit nur in geringem Ausmaß oder gar nicht nachweisbar.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen hatten wir kürzlich darüber berichtet [2], dass die Isocyanidcobalt-Verbindungen $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$ mit Isocyanaten und Isothiocyanaten zu entsprechenden Cycloaddukten mit einem Azetidin-Gerüst reagieren. Überraschend war die Beobachtung, dass sowohl bei der Umsetzung von $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$ (R = Ph, C_6H_{11}) mit MeNCS als auch bei der Reaktion von $C_5H_5Co(CNMe)(PMe_3)$ mit RNCS (R = Ph, C_6H_{11}) das gleiche Vierringsystem 1 isoliert wird.



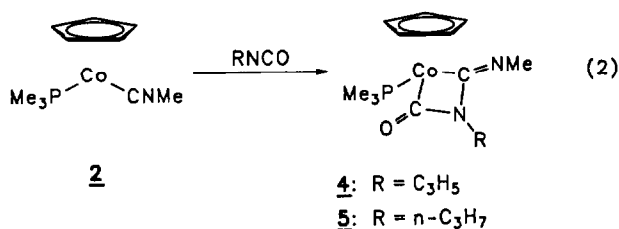
Wir schlossen aus dem in Gl. 1 gezeigten Ergebnis, dass die Bildung von 1 über die Zwischenstufe eines Cobaltathietans verläuft, aus dem durch Cycloreversion und erneuten Ringschluss das Produkt mit \overline{CoCNC} -Gerüst entsteht [2].

Die vorliegende Arbeit war der Frage gewidmet, ob durch Variation der Reste R am Heteroallen bzw. am Isocyanid die Stabilität der bisher weder in Substanz isolierten noch spektroskopisch nachgewiesenen \overline{CoCSC} -Zwischenstufe erhöht und diese dadurch charakterisiert werden kann. Es ist bekannt, dass bei Isocyanaten und Isothiocyanaten RNCE (E = O, S) elektronenziehende Substituenten R die Elektrophilie und damit die Reaktivität des zentralen C-Atoms erhöhen, während elektronenschiebende Reste R sie herabsetzen [3]. Dadurch ist eine Beeinflussung der Bildungsgeschwindigkeit und der Produktkontrolle bei Cycloadditionsreaktionen organischer Doppelbindungssysteme mit RNCE möglich [3,4]. Wir wählten als Isocyanate und -thiocyanate solche der Zusammensetzung C_3H_5NCE und $n-C_3H_7NCE$ sowie $C_5H_5Co(CNMe)(PMe_3)$ (2) und $C_5H_5Co(CNR^*)(PMe_3)$ (3) ($R^* = (S)\text{-CH}(\text{Me})\text{Ph}$) als Ausgangskomplexe. Die Synthese von 3 erfolgt analog wie diejenige von 2 [5] und ist im Experimentaltel beschrieben.

Synthese und Eigenschaften der Cycloaddukte 4–9

Bei Zugabe einer äquimolaren Menge RNCO (R = C_3H_5 , $n-C_3H_7$) zu einer Lösung von 2 in Benzol findet bei Raumtemperatur eine Farbänderung von Orangerot nach Gelb statt. Man isoliert in 75–80%iger Ausbeute die Cycloaddukte 4 und 5 (siehe Gl. 2), die in Form kristalliner, kurzzeitig luftstabiler Feststoffe

anfallen. Ihre Zusammensetzung ist durch Elementaranalysen und Massenspektren belegt.



Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** findet man drei Signalgruppen für die Allylprotonen, die mit dem Vorliegen eines AA'BXX'-Spinsystems übereinstimmen. Die in Tab. 1 angegebenen Werte für die chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten werden durch Vergleich mit Literaturdaten [5] und durch Spektrensimulation bestätigt.

Die ¹³C-NMR-Daten stimmen ebenfalls mit dem in Gl. 2 gezeigten Strukturvorschlag überein. Für die C-Atome des CoCNC-Vierlings beobachtet man aufgrund des Quadrupolmoments des Cobalts stark verbreiterte Dubletts bei δ 184 und 166 ppm. Die PC-Kopplungskonstanten von ca. 30–33 Hz weisen auf die direkte Bindung dieser Kohlenstoffatome an das Metallzentrum hin. Die Werte der chemischen Verschiebung unterscheiden sich nur wenig von denjenigen, die für die Ring-C-Atome des Wolframkomplexes (C₅H₅)₂WC(=O)N(Ph)C(=NPh) [δ(CO) 172.7, δ(CNPh) 154 ppm] gefunden wurden [6].

Die Umsetzung von **2** mit C₃H₅NCS und n-C₃H₇NCS bei 40°C in Benzol führt zur Bildung der Cycloaddukte **6** und **7**, die ebenfalls nur wenig oxidationsempfindlich sind und ein mit **4** und **5** vergleichbares Löseverhalten zeigen. Elementaranalysen und Massenspektren bestätigen auch hier die angegebene Zusammensetzung. Strukturell unterscheiden sich die Komplexe **6** und **7** von **4** und **5** dadurch, dass die aus dem Metall-gebundenen Isocyanid stammende Methylgruppe am Ring-Stickstoffatom gebunden ist. Diese Aussage wird durch das Auftreten eines Dubletts für die NCH₃-Protonen in den ¹H-NMR-Spektren von **6** und **7** bestätigt. Im Gegensatz dazu tritt bei allen bisher synthetisierten Cycloaddukten mit exocyclischer =NCH₃-Gruppe (siehe **4** und **5**) für die N-Methylprotonen ein Singulett auf.

Die ¹³C-NMR-Daten von **6** und **7** (für genauere Angabe siehe Experimenteller Teil) sind mit dem in Schema 1 gezeigten Strukturvorschlag ebenfalls in Übereinstimmung und bedürfen keiner weiteren Diskussion. Ausser dem oben erwähnten WCNC-Vierling mit einer C=O-Gruppierung ist auch ein entsprechendes Schwefel-Derivat der Formel (C₅H₅)₂WC(=S)N(Ph)C(=NPh) bekannt [6].

Zur Klärung des Bildungsmechanismus der Cycloaddukte **6** und **7** wurde die Reaktion von **2** mit C₃H₅NCS und n-C₃H₇NCS auch bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Unterhalb 0°C ist selbst nach 24 Stunden keine Umsetzung festzustellen. Rührt man eine Lösung von **2** und RNCS bei Raumtemperatur sehr kräftig und arbeitet sofort auf, wenn kein Isocyanid-Komplex mehr im Reaktionsgemisch nachweisbar ist, so isoliert man einen gelben, kristallinen Feststoff. Dieser weist zwar laut Elementaranalyse die gleiche chemische Zusammensetzung wie **6** (für

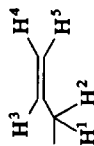
Tabelle 1

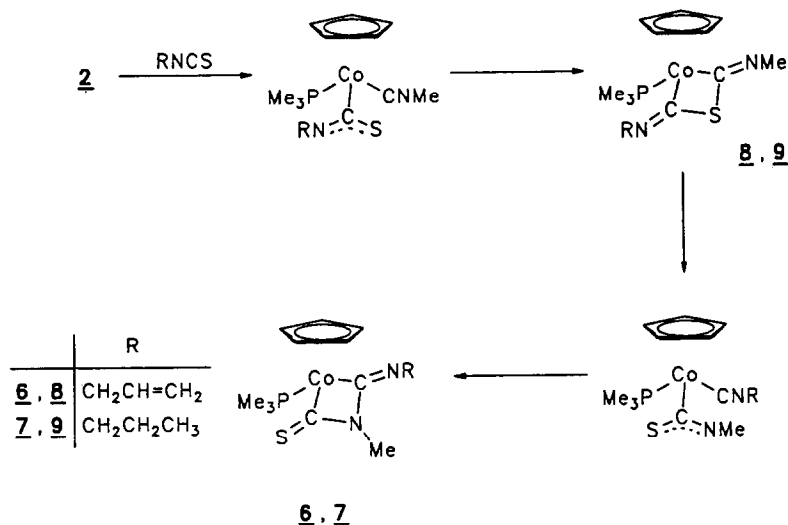
¹H-NMR-Daten der Komplexe 4-9 in C₆D₆ (90 MHz; δ in ppm, C₆D₆ int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₂ H ₂)	J(PH)	δ(PMe ₃)	J(PH)	δ(NCH ₃)	δ(NCH ₂)	J(HH)	δ(=CH-)	δ(=CH ₂)
4	4.60(d)	0.3	0.96(d)	10.1	3.14(s)	4.12(dddd) ^a		6.07(ddt) ^a	5.22(ddt) ^a 5.00(ddt) ^a
5	4.62(s)		0.95(d)	10.0	3.17(s)	3.48(t) ^b	7.2		
6	4.54(d)	0.4	0.90(d)	10.2	3.30(d) ^c	3.91(ddt) ^d 3.89(ddt) ^d		6.18(ddt) ^d	5.38(ddt) ^d 5.14(ddt) ^d
7	4.55(d)	0.4	0.93(d)	10.2	3.28(d) ^c	3.22(t)	7.0		
8	4.54(d)	0.4	0.92(d)	10.4	3.09(s)	3.20(t) ^e	6.9	6.16(ddt) ^f	5.34(ddt) ^f 5.11(ddt) ^f
9	4.56(d)	0.4	0.94(d)	10.3	3.10(s)	3.97(t) ^g 3.94(t)	7.0 7.0		

^a Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung s.u.): $J(H^1H^3) = J(H^2H^3) = 6.0$, $J(H^1H^4) = J(H^2H^4) = 1.2$, $J(H^1H^5) = J(H^2H^5) = 1.4$, $J(H^3H^4) = 9.9$, $J(H^3H^5) = 17.1$, $J(PH^1) = J(PH^2) = 0.6$ Hz. ^b δ(CH₂CH₂CH₃) 1.77(m), δ(CH₂CH₂CH₃) 0.90(t), J(HH) = 7.0 Hz. ^c J(PH) = 1.9 Hz. ^d Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung s.u.): $J(H^1H^3) = J(H^2H^3) = 4.7$, $J(H^1H^4) = J(H^2H^4) = 1.8$, $J(H^1H^5) = J(H^2H^5) = 2.0$, $J(H^3H^4) = 10.1$, $J(H^3H^5) = 17.1$ Hz. ^e Signal(e) teilweise von Signal der C₃H₅-Protonen verdeckt. ^f Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung s.u.): $J(H^1H^3) = J(H^2H^3) = 6.1$, $J(H^1H^4) = J(H^2H^4) = 1.0$, $J(H^1H^5) = J(H^2H^5) = 1.4$, $J(H^3H^4) = 10.0$, $J(H^3H^5) = 17.0$, $J(H^3H^4) = 10.0$, $J(H^3H^5) = 17.0$, $J(H^4H^5) = 2.0$ Hz. ^g δ(CH₂CH₂CH₃) 1.81(m), δ(CH₂CH₂CH₃) 1.07(t), J(HH) = 7.0 Hz.

Zuordnung der Allylprotonen:





Schema 1

R = C₃H₅) bzw. **7** (für R = n-C₃H₇) auf, doch ist in dem jeweiligen Massenspektrum neben einer Fragmentierung des Molekülions in C₅H₅Co(CNR)(PMe₃)⁺ und MeNCS auch ein Zerfall in C₅H₅Co(CNMe)(PMe₃)⁺ und RNCS zu beobachten. Im Einklang damit belegen die ¹H-NMR-Spektren, dass die isolierten Feststoffe keine einheitlichen Produkte, sondern Gemische aus den Cobalta-Heterocyclen **6** bzw. **7** und den dazu isomeren Komplexen **8** bzw. **9** (siehe Schema 1) sind.

Im Anschluss an diesen Befund durchgeführte Kontrollexperimente bestätigen, dass **8** und **9** tatsächlich Zwischenstufen auf dem Weg von **2** zu **6** und **7** sind. Beim Stehenlassen von Lösungen der Isomergemische **6/8** bzw. **7/9** bei Raumtemperatur stellt man anhand von ¹H-NMR-Messungen fest, dass der Anteil von **8** bzw. **9** im gleichen Maße abnimmt, wie der Anteil von **6** bzw. **7** steigt. In Tab. 2 ist dies für die Umwandlung von **8** zu **6** exemplarisch angegeben. Bei der Reaktion von **2** mit n-C₃H₇NCS liegt nach Ablauf der Zeit, die für eine vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindungen nötig ist (3 h bei 25°C), der Komplex **7** bereits zu 65% im Gemisch vor. Nach 10 Stunden ist ein Verhältnis **7/9** von 90/10 erreicht. Bei der wesentlich rascher verlaufenden Reaktion von **2** mit C₃H₅NCS beträgt nach beendeter Umsetzung das Verhältnis der Isomeren 20/80 (siehe Tab. 2). In diesem Fall kann das thermodynamisch instabilere Cycloaddukt **8** nach fraktionierender Kristallisation *in fester Form* nahezu frei von **6** erhalten werden. In Lösung liegt dagegen stets **6** neben **8** vor. Die Zwischenverbindungen **8** und **9** unterscheiden sich im übrigen von den isomeren Vierring-Komplexen **6** und **7** auch dadurch, dass in ihren IR-Spektren die intensive C=S-Valenzschwingung (für **6** bei 1090, für **7** bei 1085 cm⁻¹) fehlt. Anhand der Intensitätszunahme dieser Bande kann ebenfalls die Umwandlung von **8** in **6** bzw. von **9** in **7** beobachtet werden.

Protonierungs- und Methylierungsreaktionen der Komplexe **4**, **5**, **7** und **8**

Die Cycloaddukte **4** und **5** reagieren mit überschüssiger HBF₄ in Ether unter Protonierung des exocyclischen Stickstoffatoms und Bildung der kationischen

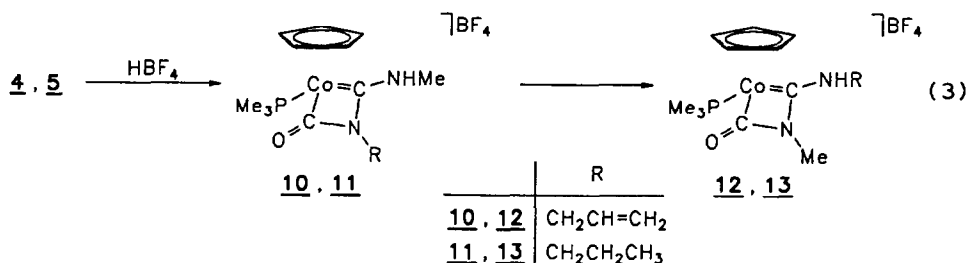
Tabelle 2

Änderung des Verhältnisses 8/6 (in %) mit der Zeit (in h)

t	0.5	1 ^a	2	3	10	20	24	45	120
8	90	80	68	59	55	32	27	19	11
6	10	20	32	41	45	68	73	81	89

^a Verhältnis nach vollständiger Umsetzung der Ausgangsstoffe.

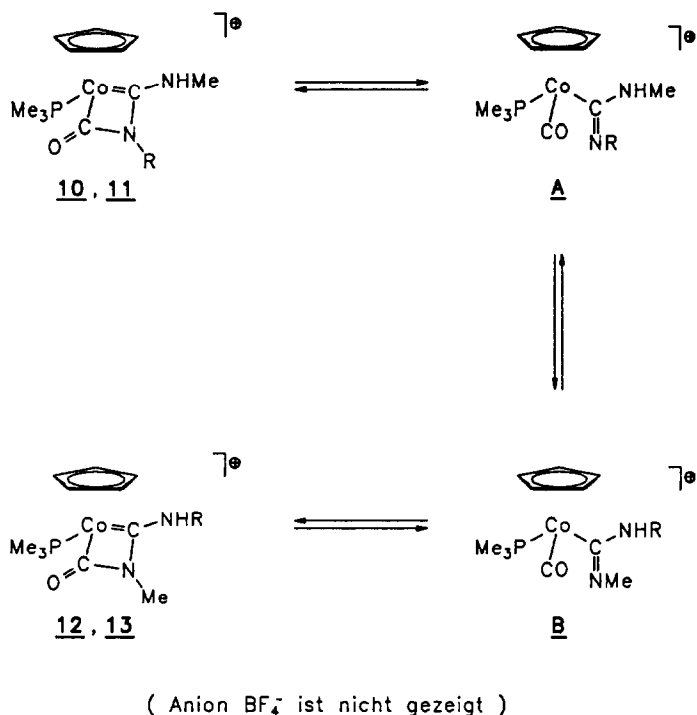
Komplexe **10** und **11** (siehe Gl. 3). Die gelben, kristallinen Feststoffe sind nur wenig luftempfindlich und in polaren Solvenzien wie Aceton oder Nitromethan gut löslich. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten entsprechen der Erwartung und sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt.



Erstaunlicherweise sind die cyclischen Aminocarbon-Komplexe **10** und **11** in Lösung nicht stabil und lagern sich bereits bei Raumtemperatur in Nitromethan in die isomeren Verbindungen **12** und **13** um. In CD_3NO_2 findet dabei ein H/D-Austausch zwischen dem Proton der NHMe-Gruppe und dem Solvens statt. Die Bildung von **12** aus **10** verläuft wesentlich rascher als diejenige von **13** aus **11**. Ein Verhältnis von 40/60 zugunsten des Umlagerungsprodukts ist im Fall von **10/12** nach 48 Stunden, im Fall von **11/13** dagegen erst nach 22 Tagen erreicht.

Die Komplexe **12** und **13** sind ebenso wie ihre Isomere **10** und **11** gelbe Feststoffe und aufgrund des sehr ähnlichen Lösungsverhaltens von diesen weder durch Chromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation abzutrennen. Der in Gl. 3 gezeigte Strukturvorschlag stützt sich daher vor allem auf spektroskopisches Datenmaterial. In den ¹H-NMR-Spektren resultiert für die Stickstoff-gebundene Methylgruppe von **12** und **13** ein im Vergleich mit **10** und **11** zu deutlich höherem Feld verschobenes Signal bei δ 2.85, das durch Kopplung mit dem Phosphorkern zu einem Dublett aufgespalten ist. Dies spricht, wie oben schon erwähnt, für die Fixierung des CH_3 -Restes am Ring-Stickstoffatom. Auch in den ¹³C-NMR-Spektren kann nur im Fall von **12** und **13** eine PC-Kopplung für das Signal des CH_3 -Kohlenstoffatoms beobachtet werden. Für die weiteren Daten sei auf Tab. 3 und 4 verwiesen.

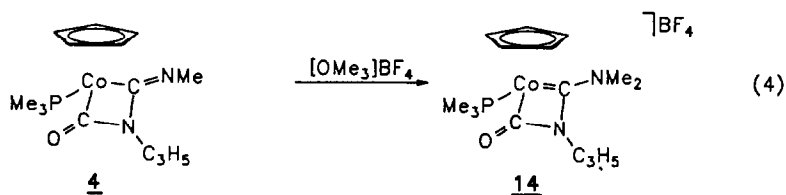
Bezüglich des Mechanismus der Umlagerung von **10** zu **12** sowie von **11** zu **13** nehmen wir an (siehe Schema 2), dass durch Spaltung der C(O)-N-Bindung des Rings zuerst eine nicht-cyclische Zwischenstufe **A** entsteht, die sich mit dem strukturell sehr ähnlichen Teilchen **B** im Gleichgewicht befindet. Aus **B** kann sich dann durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Imino-Stickstoffatoms am CO-Liganden das thermodynamisch stabile Endprodukt bilden. Dass die Umlagerungsgeschwindigkeit von **10** wesentlich grösser ist als diejenige von **11**,



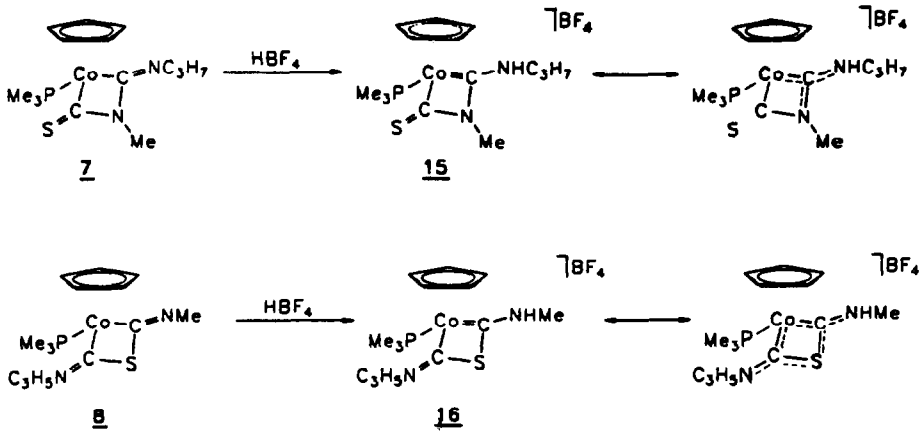
Schema 2

könnte mit der stabilisierenden Wirkung der Allylgruppe als π -Donor auf den mit einer positiven Ladung versehenen $\overline{\text{CoCNC}}$ -Vierring zusammenhängen.

Die Methylierung von **4** mit Meerwein's Reagenz führt erwartungsgemäss zu dem Komplex **14** (siehe Gl. 4), dessen Zusammensetzung durch eine korrekte Elementaranalyse belegt ist. Die NMR-Daten sind in Tab. 3 und 4 angegeben. Im Gegensatz zu **12** und **13** erweist sich die Verbindung **14** in Lösung als stabil; selbst nach Wochen ist keine Veränderung (in CD_3NO_2 auch kein H/D-Austausch) festzustellen.



Analog wie **4** und **5** reagieren auch die konstitutionell unterschiedlichen Cobaltacyclen **7** und **8** mit HBF_4 . Man isoliert nach Umsetzung bei -78°C in Ether in beiden Fällen einen gelben, kristallinen Feststoff, der wenig luftempfindlich ist und dessen Eigenschaften auch sonst denjenigen der Verbindungen **10** und **11** entsprechen. In Schema 3 ist ein Strukturvorschlag für die aus **7** bzw. **8** erhaltenen Produkte **15** und **16** gezeigt, der sich auf die spektroskopischen Daten stützt. Charakteristisch ist neben der CN-Valenz- (bei ca. 1610 cm^{-1}) und der relativ breiten NH-Valenzschwingung (bei ca. 3250 cm^{-1}) im IR-Spektrum das Auftreten



Schema 3.

jeweils eines Dubletts für die NCH_3 -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das in einem Fall (**15**) durch PH-Kopplung, im anderen (**16**) jedoch durch HH-Kopplung verursacht wird.

Das protonierte Cycloaddukt **16** ist im Gegensatz zu dem neutralen Vierring-Komplex **8** in Lösung stabil. Selbst nach 7 Tagen sind in CD_3NO_2 (bei 25°C) keine Signale eines Umlagerungsproduktes zu erkennen. Wir schliessen daraus, dass durch Addition eines Protons an das exocyclische NCH_3 -Atom die Öffnung des Vierrings erschwert und eine Isomerisierung somit verhindert wird. Dieser Befund steht im Einklang mit einer Ladungsdelokalisierung im gesamten Metallacyclus, wie sie für **16** in Schema 3 angedeutet ist.

Reaktionen des optisch aktiven Isocyanid-Komplexes 3

Um eine Aussage machen zu können, ob die Bildung der Cycloaddukte aus der Moleküleinheit CoCNR und Isocyanaten bzw. -thiocyanaten stereoselektiv verläuft, haben wir die Reaktivität des optisch aktiven Komplexes **3** untersucht. Er reagiert unterschiedlich rasch und in variierenden Ausbeuten mit RNCO bzw. RNCS zu den in Gl. 5 gezeigten Vierring-Heterocyclen **17–21**. Während die Reaktion von **3** mit Phenylisocyanat selbst bei -40°C nach 2 Minuten beendet ist, benötigt man zur vollständigen Umsetzung der anderen Heteroallene bis zu 2 Stunden bei Raumtemperatur. Bei diesen langsamer verlaufenden Reaktionen, die auch von Zersetzung begleitet sind, wird stets die Bildung eines oder mehrerer Nebenprodukte beobachtet, deren quantitative Abtrennung von dem Cycloaddukt nicht immer gelingt. Vermutlich ist dies der Grund, warum nur der Komplex **18** als gelber Feststoff isoliert und laut Elementaranalyse auch frei von Nebenprodukten erhalten wird.

Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **17–19** (für genauere Angaben siehe Experimenteller Teil) besteht kein Zweifel, dass wie im Fall von **4** und **5** Cobaltazetidine mit einem CoCNC -Gerüst und einer exocyclischen $=\text{NR}^*$ -Gruppe vorliegen. Eine Isomerisierung zu einem Vierring mit dem Rest R^* am Ring-Stickstoffatom findet bei Raumtemperatur nicht statt. Bei den Umsetzungen von **3** mit MeNCS und $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$ entstehen primär möglicherweise die Cobaltathietane

Tabelle 3

¹H-NMR-Daten der Komplexe 10–16 (für 14 in (CD₃)₂CO, sonst in CD₃NO₂; für 11, 13, 14 90 MHz, sonst 200 MHz; δ in ppm, Solvens int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₂ H ₅)	J(PH)	δ(PMe ₃)	J(PH)	δ(NCH ₃)	δ(NCH ₂)	J(HH)	δ(=CH-)	δ(=CH ₂)
10 ^a	5.23(d)	0.5	1.61(d)	11.1	3.33(d) ^b	4.07(dddt) ^c 3.81(dddt) ^c		5.78(dddd)	^d
11 ^e	5.18(d)	0.5	1.58(d)	11.0	3.28(s)	3.27(t) ^{f,g}		6.05(ddt) ⁱ	5.38(ddt) ⁱ
12	5.19(d)	0.5	1.59(d)	11.1	2.85(d) ^h	4.28(dddt) ⁱ		5.91(dddd) ⁱ	5.33(ddt) ⁱ
13	5.16(d)	0.6	1.59(d)	11.1	2.84(d) ^j	3.55(t) ^k	7.0		
14	5.30(d)	0.6	1.66(d)	11.2	3.61(s)	4.37(dddt) ⁱ 4.07(ddt) ⁱ			^d
15	5.17(d)	0.6	1.56(d)	11.2	3.23(d) ^m	3.65(t) ⁿ	7.2		^d
16 ^o	5.21(d)	0.6	1.58(d)	11.2	3.37 ^p	4.64(dddt) ^q 4.25(dddt) ^q		5.82(dddd) ^q	

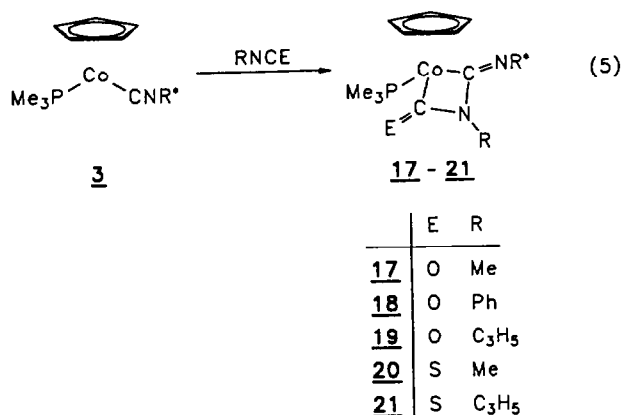
^a δ(NH) 7.90(br). ^b J(HH) = 4.9 Hz. ^c Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung siehe Tab. 1): J(H¹H²) = 16.6, J(H¹H³) = 5.5, J(H¹H⁴) = J(H¹H⁵) = 1.3, J(H²H³) = 5.1, J(H²H⁴) = J(H²H⁵) = 1.6, J(H³H⁴) = 9.5, J(H³H⁵) = 17.4, J(PH¹) = 0.5, J(PH²) = 0.8 Hz. ^d Signale teilweise von Signal der C₂H₅-Protonen verdeckt. ^e δ(NH) 8.0(br). ^f Kopplung nicht genau zu bestimmen, da Signal mit demjenigen der NCH₃-Protonen überlappt. ^g δ(CH₂CH₂CH₃) 1.65(m), δ(CH₂CH₂CH₃) 0.86(t), J(HH) = 6.9 Hz. ^h J(PH) = 1.8 Hz. ⁱ Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung siehe Tab. 1): J(H¹H²) = J(H²H³) = 5.2, J(H¹H⁴) = J(H²H⁴) = 1.6, J(H¹H⁵) = 1.8, J(H²H⁵) = 10.4, J(H³H⁴) = 17.3, J(H³H⁵) = 1.1 Hz. ^j J(PH) = 1.7 Hz. ^k δ(CH₂CH₂CH₃) 1.82(m), δ(CH₂CH₂CH₃) 1.02(t), J(HH) = 7.0 Hz. ^l Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung siehe Tab. 1): J(H¹H²) = 17.6, J(H¹H³) = 4.7, J(H¹H⁴) = J(H¹H⁵) = 1.5, J(H²H³) = 4.1, J(H²H⁴) = J(H²H⁵) = 2.0, J(H³H⁴) = 9.7, J(H³H⁵) = 17.5, J(PH²) = 0.6 Hz. ^m J(PH) = 2.0 Hz. ⁿ δ(CH₂CH₂CH₃) 1.83(m), δ(CH₂CH₂CH₃) 1.04(t), J(HH) = 7.2 Hz. ^o δ(NH) 8.35(br). ^p J(HH) = 4.9 Hz. ^q Kopplungskonstanten für Signale der Allylprotonen (für Zuordnung siehe Tab. 1): J(H¹H²) = 16.5, J(H¹H³) = 5.6, J(H¹H⁴) = J(H¹H⁵) = 1.4, J(H²H³) = 5.1, J(H²H⁴) = J(H²H⁵) = 1.8, J(H³H⁴) = 10.1, J(H³H⁵) = 17.3, J(PH¹) = 0.9, J(PH²) = 0.7 Hz.

Tabelle 4

¹³C-NMR-Daten der Komplexe 10–16 (für 14 in (CD₃)₂CO, sonst in CD₃NO₂; 22.5 MHz; δ in ppm, Solv. int.; J in Hz)

Komplex	δ(C ₅ H ₅)	J(PC)	δ(PMe ₂)	J(PC)	δ(NCH ₃)	δ(NCH ₂)	J(PC)	δ(=CH-)	J(PC)	δ(=CH ₂)
10	88.6(d)	1.5	18.8(d)	34.4	37.6(s)	44.9(d)	2.2	132.2(d)	1.5	118.9(s)
11 ^a	88.3(s)		18.8(d)	34.2	37.4(s)	44.8(d) ^b	2.0			
12	88.5(d)	1.5	18.8(d)	34.4	27.6(d) ^c	54.0(s)		143.3(s)		118.3(s)
13	88.3(s)		18.8(d)	34.2	28.1(d) ^d	53.8(s) ^e				
14	88.3(d)	1.5	18.0(d)	33.7	50.2(s)	47.1(d)	2.2	134.3(d)	1.5	117.0(s)
15 ^f	90.3(d)	1.5	17.6(d)	34.4	40.5(s)	53.2(s) ^g				
16	90.3(d)	1.5	17.6(d)	34.4	31.1(d) ^c	48.0(d)	2.2	131.4(d)	1.5	119.2(s)

^a δ(C=O) 181.8(d), J(PC) = 34.2 Hz. ^b δ(CH₂CH₂CH₃) 22.8(d), J(PC) = 2.0 Hz; δ(CH₂CH₂CH₃) 11.8(s). ^c J(PC) = 2.2 Hz. ^d J(PC) = 2.9 Hz. ^e δ(CH₂CH₂CH₃) 24.1(s); δ(CH₂CH₂CH₃) 11.6(s). ^f δ(C=S) 237.5(br). ^g δ(CH₂CH₂CH₃) 23.9(s); δ(CH₂CH₂CH₃) 11.6(s).



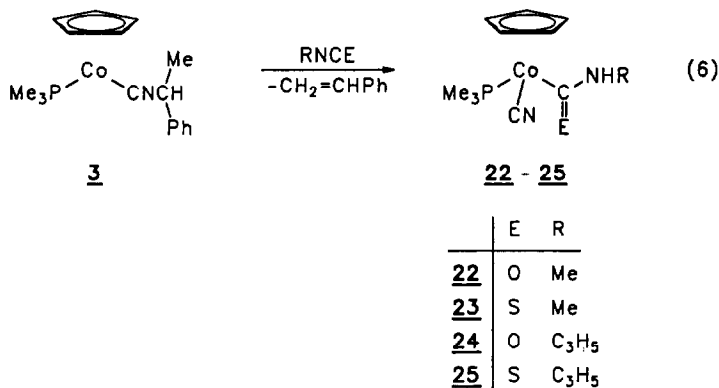
$C_5H_5(PMe_3)CoC(=NR)SC(=NR^*)$ (vgl. die Bildung von **8** und **9**), die—falls sie gebildet werden—jedoch sehr labil sind und sich zu den Cycloaddukten **20** und **21** umlagern. Das Auftreten einer Bande bei ca. $1180-1190\text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum für die C=S-Gruppierung (vgl. die Daten für **6** und **7**) ist für diese Verbindungen charakteristisch.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **17-21** werden die meisten der Signale doppelt beobachtet. Dies weist darauf hin, dass die beiden möglichen Diastereomere, die wegen der optisch aktiven Zentren am Metall und am $CH(\text{Me})\text{Ph}$ -Kohlenstoffatom des Isocyanid-Liganden entstehen können, auch tatsächlich vorliegen. Ihr Verhältnis schwankt, entsprechend der Intensität der Signale der C_5H_5 -Protonen, zwischen 40/60 (für **18** und **20**) und 50/50 (für **17**, **19** und **21**). Dies zeigt, dass die Cycloaddition nur wenig (oder gar nicht) stereospezifisch verläuft.

Alle Versuche zur chromatographischen Trennung der Diastereomeren führten zu keinem Erfolg. Im Fall der Verbindung **18** ist eine Trennung jedoch durch fraktionierende Kristallisation möglich. Eines der Diastereomere ist in Ether schwerer löslich als das andere und kristallisiert beim Stehenlassen der Lösung aus. Das Verhältnis der Diastereomeren in Lösung verschiebt sich dadurch von 40/60 nach 20/80, so dass eine eindeutige spektroskopische Identifizierung möglich ist.

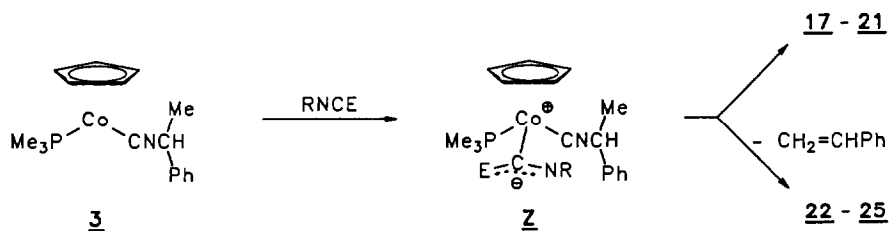
Von den Nebenprodukten, die bei der Reaktion von **3** mit MeNCE und $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCE}$ ($E = \text{O}, \text{S}$) entstehen, lassen sich durch Chromatographie oder fraktionierende Kristallisation in Ausbeuten von 20–30% orangefarbene Feststoffe abtrennen, die nur wenig luftempfindlich sind und sich in polaren Solvenzien wie Aceton oder Dichlormethan gut lösen. Sie weisen in Nitromethan keine Leitfähigkeit auf, was darauf schließen lässt, dass es sich bei ihnen um Neutralverbindungen handelt.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Nebenprodukte zeigen keines der Signale, die für die Protonen des optisch aktiven Restes R^* charakteristisch sind. Stattdessen findet man neben den Resonanzen für die C_5H_5 - und PMe_3 -Gruppen ein oder mehrere Signale, die von den Protonen des Restes R des Heteroallens herrühren. Im Fall von **22** und **23** resultiert für die NCH_3 -Protonen jeweils ein Dublett, dessen Aufspaltung bemerkenswerterweise auf eine HH - und nicht auf eine PH -Kopplung zurückzuführen ist. Das Signal des betreffenden NH -Protons erscheint (verbreitert) bei ca. $\delta\ 8\text{ ppm}$.



Aufgrund dieser Daten und der für eine Metall-gebundene CN-Gruppe im IR typischen Absorption bei ca. 2100 cm^{-1} schlagen wir die in Gl. 6 gezeigte Struktur für die Verbindungen 22–25 vor. Wahrscheinlich handelt es sich bei ihnen um Cyano(carbamoyl)- bzw. Cyano(thiocarbamoyl)cobalt-Komplexe, die ihre Entstehung einer unerwarteten Fragmentierung des Isocyanids CNR* verdanken. Das dabei gebildete Styrol lässt sich gaschromatographisch eindeutig nachweisen. Als weiteres Nebenprodukt fällt bei den Umsetzungen von 3 mit RNCE der literaturbekannte Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CN})_2$ an, der anhand seiner IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten [7] identifiziert werden kann. Seine Bildung ist auch früher schon bei der Reaktion von 2 mit MeNCS beobachtet worden [2].

Zum Bildungsmechanismus der Verbindungen 22–25 nehmen wir an, dass sich aus 3 (eine Metall-Base; siehe hierzu [8,9]) und RNCE zunächst ein zwitterionisches Addukt Z bildet (Schema 4), aus dem entweder durch C–N-Verknüpfung der Vierring oder durch Protonenübertragung aus dem Rest R* auf das koordinierte Heteroallen der Carbamoyl-Komplex entsteht. Es wäre denkbar, dass die Fragmentierung der CH(Me)Ph-Gruppe in $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ und H baseninduziert verläuft, wofür die ausgeprägte CH-Acidität des α -Wasserstoffatoms in dem Isocyanid CNCH(Me)Ph spricht [10]. Nicht auszuschließen ist auch die Bildung radikalischer Intermediate, wie sie bereits bei der Reaktion von 2 mit MeNCS vorgeschlagen wurden [2] und wie sie wahrscheinlich auch bei der Spaltung der Bindung Co–CH(Me)Ph in Co–H und $\text{CH}_2=\text{CHPh}$ auftreten [11]. Das Entstehen des Dicyano-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)(\text{CN})_2$ wäre so ebenfalls erklärlich.



Schema 4

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff oder Argon und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ [12] und **2** [13] erfolgte nach Literaturangaben. (*S*)-1-Phenylethylisocyanid (CNR*) wurde ausgehend von (*S*)-PhCH(Me)NH₂ (Merck) über das *N*-Alkylformamid nach einer Vorschrift von Schöllkopf et al. [10b] synthetisiert. NMR: Varian EM 360 L, JEOL FX 90 Q und Bruker AC 200. IR: Perkin Elmer 397 und 1420. Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte mit DTA.

Darstellung von $C_5H_5Co(CNR^*)(PMe_3)$ (**3**)

Eine Lösung von 276 mg (1.0 mmol) $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ in 10 ml Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 138 mg (1.05 mmol) CNR* in 5 ml Benzol versetzt. Es tritt ein spontaner Farbumschlag von Dunkelbraun nach Rot ein. Nach kurzem Rühren wird das Solvens im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand mit 10 ml Pentan extrahiert. Der Extrakt wird filtriert und das Filtrat auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es bilden sich orangerote Kristalle, die sehr luftempfindlich sind und bei Raumtemperatur zu einem roten Öl zerfließen. Sie werden IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Ausbeute 275 mg (83%). IR (C_6H_6): $\nu(CN)$ 1910 cm^{-1} . 1H -NMR (60 MHz, C_6D_6): $\delta(C_6H_5)$ 7.2 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.87 (s); $\delta(NCH)$ 4.60 (q), $J(HH) = 7.0$ Hz; $\delta(CHCH_3)$ 1.57 (d), $J(HH) = 7.0$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.24 (d), $J(PH) = 10.0$ Hz.

Darstellung der Komplexe $C_5H_5(PMe_3)\overline{CoC(O)N(R)C(NMe)}$ (**4,5**)

Eine Lösung von 290 mg (1.20 mmol) **2** in 10 ml Benzol wird mit 0.11 ml (98 mg; 1.20 mmol) C_3H_5NCO bzw. mit 0.16 ml (146 mg; 1.6 mmol) $n-C_3H_7NCO$ versetzt und 1 h ($R = C_3H_5$) bzw. 14 h ($R = n-C_3H_7$) bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand mit 25 ml Ether extrahiert und der Extrakt auf ein Drittel seines Volumens eingengt. Nach Abkühlen der Lösung kristallisiert ein gelber (**4**) bzw. ockerfarbener (**5**) Feststoff aus, der abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

4: Ausbeute 307 mg (79%). Schmp. $68^\circ C$. (Gef.: C, 51.50; H, 7.03; N, 8.70; Co, 18.76. $C_{14}H_{22}CoN_2OP$ ber.: C, 51.86; H, 6.80; N, 8.64; Co, 18.18%). MS (70 eV): m/z (I_r) 324 (0.1; M^+), 241 (6; $M^+ - C_3H_5NCO$), 228 (33; $C_5H_5Co(CO)(PMe_3)^+$), 200 (100; $C_5H_5Co(PMe_3)^+$). IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1680; $\nu(C=N)$ 1625, 1610(br) cm^{-1} . ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta(C=O)$ 184.0 (d), $J(PC) = 33.5$ Hz; $\delta(C=N)$ 166.0 (d), $J(PC) = 30$ Hz; $\delta(-CH=)$ 134.6 (d), $J(PC) = 1.5$ Hz; $\delta(=CH_2)$ 116.2 (s); $\delta(C_5H_5)$ 85.0 (d), $J(PC) = 2.2$ Hz; $\delta(NCH_2)$ 42.3 (d), $J(PC) = 2.9$ Hz; $\delta(NCH_3)$ 42.1 (d), $J(PC) = 1.5$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 19.1 (d), $J(PC) = 30.8$ Hz; die Zuordnung der NCH_3 - und NCH_2 -Signale erfolgte durch DEPT-Messungen.

5: Ausbeute 301 mg (77%). Schmp. $64^\circ C$. (Gef.: C, 51.57; H, 7.60; N, 8.60; $C_{14}H_{24}CoN_2OP$ ber.: C, 51.54; H, 7.41; N, 8.59%). MS (70 eV): m/z (I_r) 326 (0.1; M^+), 298 (0.1; $M^+ - CO$), 241 (3; $M^+ - C_3H_7NCO$), 200 (100; $C_5H_5Co(PMe_3)^+$). IR (KBr): $\nu(C=O)$ 1676; $\nu(C=N)$ 1613(br) cm^{-1} . ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta(C=O)$ 184.0 (d), $J(PC) = 33.7$ Hz; $\delta(C=N)$ 165.9 (d), $J(PC) = 30$ Hz; $\delta(C_5H_5)$ 85.0 (d), $J(PC) = 2.2$ Hz; $\delta(NCH_3)$ 42.1 (d), $J(PC) = 2.2$ Hz; $\delta(NCH_2)$ 41.7 (d), $J(PC) = 2.9$ Hz; $\delta(-CH_2CH_3)$ 23.0 (d), $J(PC) = 1.5$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 19.1 (d), $J(PC)$

= 30.8 Hz; $\delta(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 12.0 (s); die Zuordnung der NCH_3 - und NCH_2 -Signale erfolgte durch DEPT-Messungen.

Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC(S)N(Me)C(NR)}$ (6,7)

Eine Lösung von 180 mg (0.75 mmol) **2** in 15 ml Benzol wird mit 0.11 ml (109 mg; 1.10 mmol) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$ bzw. mit 0.1 ml (100 mg; 1.00 mmol) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NCS}$ versetzt und 4 h bei 50°C ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5$) bzw. 90 min bei 40°C ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$) gerührt. Dabei tritt eine Farbänderung von Orangerot nach Gelb ein. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der ölige Rückstand wird mit 20 ml Ether extrahiert und der Extrakt auf ein Viertel seines Volumens eingengt. Nach Abkühlen auf -78°C bilden sich gelbe (**6**) bzw. ockerfarbene (**7**) Kristalle, die abfiltriert, mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

6: Ausbeute 140 mg (56%). Schmp. 74°C (Zers.). (Gef.: C, 49.55; H, 6.66; N, 7.94. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{PS}$ ber.: C, 49.41; H, 6.52; N, 8.23%). IR (C_6D_6): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1629; $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1090 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}=\text{S})$ 234.4 (d), $J(\text{PC}) = 31.0$ Hz; $\delta(\text{C}=\text{N})$ 159.7 (br); $\delta(-\text{CH}=\text{C})$ 139.1 (s); $\delta(=\text{CH}_2)$ 113.7 (s); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 86.8 (s); $\delta(\text{NCH}_2)$ 57.5 (s); $\delta(\text{NCH}_3)$ 29.3 (d), $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz; $\delta(\text{PMe}_3)$ 17.8 (d), $J(\text{PC}) = 31.5$ Hz; die Zuordnung der NCH_3 - und NCH_2 -Signale erfolgte durch DEPT-Messungen.

7: Ausbeute 126 mg (52%). Schmp. 79°C (Zers.). (Gef.: C, 49.03; H, 7.08; N, 7.96; Co, 17.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{CoN}_2\text{PS}$ ber.: C, 49.12; H, 7.07; N, 8.19; Co, 17.21%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1637; $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1085 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}=\text{S})$ 234.3 (d), $J(\text{PC}) = 31.5$ Hz; $\delta(\text{C}=\text{N})$ 157.9 (d), $J(\text{PC}) = 28.6$ Hz; $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 86.7 (s); $\delta(\text{NCH}_2)$ 56.8 (d), $J(\text{PC}) = 1.5$ Hz; $\delta(\text{NCH}_3)$ 29.3 (d), $J(\text{PC}) = 2.9$ Hz; $\delta(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 25.8 (s); $\delta(\text{PMe}_3)$ 17.7 (d), $J(\text{PC}) = 31.5$ Hz; $\delta(-\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 12.7 (s); die Zuordnung der NCH_3 - und NCH_2 -Signale erfolgte durch DEPT-Messungen.

*Darstellung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC(NR)SC(NMe)}$ (**8,9**) im Gemisch mit **6,7***

Eine Lösung von 190 mg (0.8 mmol) **2** in 10 ml Benzol wird mit 0.12 ml (117 mg; 1.20 mmol) $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$ bzw. mit 0.11 ml (110 mg; 0.11 mmol) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NCS}$ versetzt und solange bei Raumtemperatur gerührt (für $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_5$ ca. 30 min; für $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ ca. 3 h), bis die Reaktionslösung gelb gefärbt ist. Es wird dann sofort wie oben für **6,7** beschrieben aufgearbeitet. Man erhält einen gelben kristallinen Feststoff, der aus einem Gemisch von **8** und **6** (Verhältnis 90/10) bzw. von **9** und **7** (Verhältnis 40/60) besteht. Versuche, das jeweilige Isomergemisch durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 oder durch fraktionierende Kristallisation zu trennen, hatten keinen Erfolg. MS von **8/6** (70 eV): m/z (I_r) 340 (0.4; M^+), 267 (4; $M^+ - \text{MeNCS}$), 244 (5; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CS})(\text{PMe}_3)^+$), 241 (2; $M^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$), 200 (12; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$). MS von **9/7** (70 eV): m/z (I_r) 342 (0.3; M^+), 269 (3; $M^+ - \text{MeNCS}$), 244 (4; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CS})(\text{PMe}_3)^+$), 241 (2; $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{NCS}$), 200 (12; $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{PMe}_3)^+$).

Läßt man Benzol-Lösungen der Produktgemische **8/6** bzw. **9/7** bei Raumtemperatur stehen, so findet eine langsame Isomerisierung von **8** zu **6** bzw. von **9** zu **7** statt. Nach 10 h (**8** zu **6**) bzw. 5 d (**9** zu **7**) liegt ein Verhältnis von 90/10 zugunsten des Umlagerungsproduktes vor. Die Isomerisierung ist von teilweiser Zersetzung begleitet.

8: IR (C_6D_6): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1643 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta(-\text{CH}=\text{C})$ 133.2 (d), $J(\text{PC}) = 2.0$ Hz; $\delta(=\text{CH}_2)$ 117.4 (s); $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 86.7 (s); $\delta(\text{NCH}_2)$ 46.0 (d),

$J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{NCH}_3) 41.0 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 2.0 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) 17.7 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 31.5 \text{ Hz}$; die Signale der C=N-Kohlenstoffatome sind zu intensitätsschwach und können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden; die Zuordnung der NCH_3 - und NCH_2 -Signale erfolgte durch DEPT-Messungen.

9: $^{13}\text{C-NMR}$ (22.5 MHz, C_6D_6): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) 86.6 \text{ (s)}$; $\delta(\text{NCH}_2) 45.5 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$; $\delta(\text{NCH}_3) 41.1 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 1.5 \text{ Hz}$; $\delta(-\text{CH}_2\text{CH}_3) 22.1 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 2.2 \text{ Hz}$; $\delta(\text{PMe}_3) 17.7 \text{ (d)}$, $J(\text{PC}) = 31.5 \text{ Hz}$; $\delta(-\text{CH}_2\text{CH}_3) 11.9 \text{ (s)}$; die Signale der C=N-Kohlenstoffatome sind zu intensitätsschwach und können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden; die Zuordnung der NCH_3 - und NCH_2 -Signale erfolgte durch DEPT-Messungen.

*Darstellung der Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC(O)N(R)C(NHMe)}}]\text{BF}_4$ (**10,11**)*

Eine Lösung von 80 mg (0.25 mmol) **4** bzw. 150 mg (0.46 mmol) **5** in 20 ml Ether wird bei -78°C tropfenweise mit einem geringen Überschuß einer 54%igen HBF_4 -Lösung in Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit je 1 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Nach Umkristallisation aus Aceton/Ether (Verhältnis 1/2) erhält man gelbe Kristalle, die mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

10: Ausbeute 86 mg (83%). Zers.Pkt. 122°C . (Gef.: C, 40.70; H, 5.73; N, 6.83. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BCoF}_4\text{N}_2\text{OP}$ ber.: C, 40.81; H, 5.63; N, 6.80%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{NH}) 3250 \text{ cm}^{-1}$.

11: Ausbeute 150 mg (79%). Zers.Pkt. 109°C . (Gef.: C, 40.83; H, 6.29; N, 6.84. $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{BCoF}_4\text{N}_2\text{OP}$ ber.: C, 40.61; H, 6.09; N, 6.77%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{NH}) 3270 \text{ cm}^{-1}$.

*Isomerisierung der Komplexe **10,11** zu $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC(O)N(Me)C(NHR)}}]\text{BF}_4$ (**12,13**)*

Eine Lösung von 0.1 mmol **10** bzw. **11** in 5 ml CH_3NO_2 wird bei Raumtemperatur mehrere Tage stehen gelassen. Dabei findet eine Umlagerung von **10** in **12** bzw. von **11** in **13** statt. Nach 48 h (**10** zu **12**) bzw. 22 d (**11** zu **13**) ist ein Verhältnis von 40/60 zugunsten des Umlagerungsproduktes erreicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des öligen Rückstandes aus Aceton/Ether erhält man einen gelben Feststoff, der weder durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 noch durch fraktionierende Kristallisation in seine beiden Komponenten zu trennen ist. **12** und **13** wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert (für genaue Angaben siehe Tab. 3 und 4).

*Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC(O)N(C}_3\text{H}_5)\text{C(NMe}_2)}}]\text{BF}_4$ (**14**)*

Eine Lösung von 89 mg (0.27 mmol) **4** in 10 ml Aceton wird mit 40 mg (0.27 mmol) $[\text{OMe}_3]\text{BF}_4$ versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum auf ca. 2 ml eingeeengt. Zu dem Konzentrat wird solange tropfenweise Ether (ca. 5 ml) gegeben, bis eine Niederschlagsbildung eintritt. Nach ca. 12stündigem Stehenlassen bei 0°C werden die orangegelben Kristalle abfiltriert, mehrmals mit je 1 ml Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 93 mg (81%). Zers.Pkt. 135°C . (Gef.: C, 41.93; H, 6.17; N, 6.39. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BCoF}_4\text{N}_2\text{OP}$ ber.: C, 42.28; H, 5.91; N, 6.57%).

*Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{PMe}_3)\overline{\text{CoC(S)N(Me)C(NHC}_3\text{H}_7)}}]\text{BF}_4$ (**15**)*

Eine Lösung von 50 mg (0.15 mmol) **7** in 10 ml Ether wird bei -78°C tropfenweise mit einem geringen Überschuß einer 54%igen Lösung von HBF_4 in

Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mehrmals mit wenig Ether gewaschen und aus Aceton/Ether (Verhältnis 1/2) umkristallisiert wird. Die erhaltenen orangegelben Kristalle werden nacheinander mit Ether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 43 mg (67%). Zers.Pkt. 118°C. (Gef.: C, 39.13; H, 6.08; N, 6.33. $C_{14}H_{25}BCoF_4N_2PS$ ber.: C, 39.09; H, 5.86; N, 6.51%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(NH)$ 3260; $\nu(CN)$ 1610 cm^{-1} .

Darstellung von $[C_5H_5(PMe_3)CoC(NC_3H_5)SC(NHMe)]BF_4$ (16)

Eine Lösung von 88 mg (0.25 mmol) **8** in 10 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ tropfenweise mit einem geringen Überschuß einer 54%igen Lösung von HBf_4 in Ether versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der wie für **15** beschrieben aufgearbeitet wird. Man erhält orangegelbe Kristalle. Ausbeute 81 mg (76%). Zers.Pkt. 121°C. (Gef.: C, 39.72; H, 5.79; N, 6.55; Co, 13.16. $C_{14}H_{23}BCoF_4N_2PS$ ber.: C, 39.28; H, 5.42; N, 6.54; Co, 13.72%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(NH)$ 3250; $\nu(CN)$ 1605 cm^{-1} .

Reaktion von 3 mit Methylisocyanat

Durch Zugabe einer Lösung von 110 mg (0.84 mmol) CNR^* in 10 ml Aceton zu einer Lösung von 231 mg (0.84 mmol) $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ in 10 ml Aceton wird der Komplex **3** *in situ* hergestellt und bei Raumtemperatur mit 70 μl (73 mg; 1.27 mmol) $MeNCO$ versetzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Braungelb. Nach 15 min Rühren wird die Lösung auf ca. 1/3 ihres Volumens eingeeengt, filtriert und das Filtrat auf $-78^\circ C$ gekühlt. Nach Zugabe von ca. 15 ml Ether kristallisiert innerhalb von 2 h ein gelber Feststoff **22**, der von der überstehenden Lösung getrennt, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Die nach Abtrennung von **22** verbleibende Mutterlauge wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand in ca. 2 ml Aceton gelöst und die Lösung mit Aceton als Laufmittel über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulendurchmesser 1 cm, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum erhält man ein gelbes Öl (Ausbeute ca. 180 mg), das ein Diastereomeregemisch von **17** ist und NMR-spektroskopisch charakterisiert wird.

22: Ausbeute 57 mg (24%). MS (70 eV): m/z (I_r) 284 (1; M^+), 257 (0.2; $M^+ - HCN$), 228 (15; $C_5H_5Co(CO)(PMe_3)^+$), 227 (3; $C_5H_5Co(CNH)(PMe_3)^+$), 200 (36; $C_5H_5Co(PMe_3)^+$). IR (C_6H_6): $\nu(NH)$ 3430; $\nu(CN)$ 2090 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(NH)$ 6.30 (br); $\delta(C_5H_5)$ 4.50 (d), $J(PH) = 0.3$ Hz; $\delta(NCH_3)$ 2.60 (d), $J(HH) = 4.9$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.09 (d), $J(PH) = 11.4$ Hz.

17: IR (C_6H_6): $\nu(C=O)$ 1690; $\nu(CN)$ 1620, 1605 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(C_5H_5)$ 7.59–6.92 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.67 (d) und 4.49 (d), $J(PH) = 0.5$ Hz; $\delta(NCH)$ 4.19 (q, br), $J(HH) = 6.6$ Hz; $\delta(NCH_3)$ 2.99 (d) und 2.98 (d), $J(PH) = 1.5$ Hz; $\delta(CHCH_3)$ 1.65 (d) und 1.58 (d), $J(HH) = 6.6$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.00 (d) und 0.74 (d), $J(PH) = 10.0$ Hz.

Darstellung von $C_5H_5(PMe_3)CoC(O)N(Ph)C(NR^)$ (18)*

Eine Lösung von 331 mg (1.0 mmol) **3** in 10 ml Aceton wird bei $-78^\circ C$ tropfenweise mit 0.11 ml (119 mg; 1.0 mmol) Phenylisocyanat versetzt. Innerhalb von 2 min nach dem Entfernen des Kältebades schlägt die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Gelb um. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und das

verbleibende Öl in 1 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 15 ml Pentan bildet sich ein gelber kristalliner Feststoff, der abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 360 mg (80%). Schmp. 89–91°C. (Gef.: C, 64.27; H, 6.36; N, 6.52; Co, 12.49. $C_{24}H_{28}CoN_2OP$ ber.: C, 64.00; H, 6.27; N, 6.22; Co, 13.08%). IR (C_6H_6): $\nu(C=O)$ 1730, 1715; $\nu(CN)$ 1630, 1600 cm^{-1} . 1H -NMR (60 MHz, $(CD_3)_2CO$): $\delta(C_6H_5)$ 8.22–6.72 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.97 (s) und 4.73 (s); $\delta(NCH)$ 4.27 (q), $J(HH) = 7.0$ Hz; $\delta(CHCH_3)$ 1.43 (d), $J(HH) = 7.0$ Hz, Signal des zweiten Diastereomer von PMe_3 -Signal verdeckt; $\delta(PMe_3)$ 1.47 (d) und 1.13 (d), $J(PH) = 10.5$ Hz.

Trennung der Diastereomere: Aus einer etherischen Lösung von **18**, die beide Diastereomere im Verhältnis 40/60 enthält, kristallisiert bei Raumtemperatur bevorzugt ein Diastereomer aus. Durch wiederholte fraktionierende Kristallisation und anschließende Filtration kann dieses Diastereomer in Substanz abgetrennt und das Diastereomerenverhältnis in Lösung dadurch auf 20/80 verschoben werden.

Reaktion von **3** mit Allylisocyanat

Durch Zugabe einer Lösung von 106 mg (0.81 mmol) CNR^* in 10 ml Benzol zu einer Lösung von 224 mg (0.81 mmol) $C_5H_5Co(PMe_3)_2$ in 10 ml Benzol wird der Komplex **3** in situ hergestellt und bei Raumtemperatur mit 0.1 ml (91 mg; 1.10 mmol) C_3H_5NCO versetzt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Gelb. Nach 30 min Rühren wird das Solvens entfernt, der ölige Rückstand mit 20 ml Ether extrahiert und der Extrakt auf 1/3 des Volumens eingengt. Abkühlen auf $-78^\circ C$ führt zur Bildung gelber Kristalle **24**, die von der etherischen Lösung abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Die nach Abtrennung von **24** verbleibende etherische Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht. Man isoliert ein gelbes Öl (Ausbeute ca. 140 mg), das ein Isomerengemisch von **19** ist und NMR-spektroskopisch charakterisiert wird. Es ist auch nach mehrmaligem Ausfrieren bei $-78^\circ C$ nicht kristallin zu erhalten.

24: Ausbeute 59 mg (19%). Schmp. $97^\circ C$. (Gef.: C, 50.23; H, 6.44; N, 8.81. $C_{13}H_{20}CoN_2OP$ ber.: C, 50.33; H, 6.50; N, 9.03%). MS (70 eV): m/z (I_r) 310 (6; M^+), 227 (32; $C_5H_5Co(CNH)(PMe_3)^+$), 200 (100; $C_5H_5Co(PMe_3)^+$). IR (C_6H_6): $\nu(NH)$ 3430; $\nu(CN)$ 2100 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(NH)$ 6.87 (br); $\delta(-CH=)$ 5.82 (m); $\delta(=CH_2)$ 5.09 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.49 (d), $J(PH) = 0.3$ Hz; $\delta(NCH_2)$ 3.88 (m); $\delta(PMe_3)$ 1.10 (d), $J(PH) = 11.4$ Hz.

19: IR (C_6H_6): $\nu(CO)$ 1690(br); $\nu(CN)$ 1610 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(C_6H_5)$ 7.67–7.08 (m); $\delta(-CH=)$ 6.17 (m); $\delta(=CH_2)$ 5.13 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.65 (d) und 4.47 (d), $J(PH) = 0.4$ Hz; $\delta(NCH)$ 4.20 (q, br), $J(HH) = 6.6$ Hz; $\delta(NCH_2)$ 4.21 (m) und 4.19 (m); $\delta(CHCH_3)$ 1.61 (d) und 1.56 (d), $J(HH) = 6.6$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.00 (d) und 0.75 (d), $J(PH) = 10.0$ Hz.

Reaktion von **3** mit Methylisothiocyanat

Eine Lösung von 290 mg (0.90 mmol) **3** in 15 ml Aceton wird bei $-78^\circ C$ mit einer Lösung von 68 mg (0.94 mmol) MeNCS in 5 ml Aceton versetzt und nach Entfernen des Kältebades 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von Orangerot nach Braungelb. Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in 3 ml Benzol gelöst und die Lösung über Al_2O_3 (neutral, Akt.-Stufe V, Säulendurchmesser 1 cm, Säulenhöhe 5 cm) chro-

matographiert. Mit Benzol/Pentan eluiert man zuerst eine braune Fraktion, die **20** in Form eines Diastereomerengemisches enthält. Ausbeute ca. 170 mg. Die Charakterisierung erfolgt spektroskopisch. Eine zweite Fraktion wird mit Benzol eluiert. Aus ihr kristallisiert nach Einengen auf ca. 2 ml ein gelber Feststoff, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Er erweist sich nach Spektrenvergleich als $C_5H_5Co(PMe_3)(CN)_2$. Mit C_6H_6/CH_2Cl_2 1/1 wird als dritte Fraktion schließlich ein orangefarbenes Eluat erhalten, aus dem nach Entfernen des Solvens ein Öl isoliert wird. Es liefert nach Umkristallisation aus Benzol/Pentan 1/1 orangefarbene Kristalle **23**, die abfiltriert, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 89 mg (33%).

20: IR (C_6H_6): $\nu(CN)$ 1630; $\nu(CS)$ 1180(br) cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(C_6H_5)$ 7.62–7.15 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.62 (d) und 4.45 (d), $J(PH) = 0.4$ Hz; $\delta(NCH)$ 4.19 (q, br), $J(HH) = 6.5$ Hz; $\delta(NCH_3)$ 3.34 (d) und 3.30 (d), $J(PH) = 1.9$ Hz; $\delta(CHCH_3)$ 1.61 (d) und 1.54 (d), $J(HH) = 6.5$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 0.99 (d) und 0.73 (d), $J(PH) = 10.2$ Hz.

23: MS (70 eV): m/z (I_r) 300 (5; M^+), 273 (0.1; $M^+ - HCN$), 244 (0.2; $C_5H_5Co(CS)(PMe_3)^+$), 241 (3; $C_5H_5Co(CNMe)(PMe_3)^+$), 227 (5; $C_5H_5Co(CNH)(PMe_3)^+$), 200 (26; $C_5H_5Co(PMe_3)^+$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(NH)$ 3380; $\nu(CN)$ 2095 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(NH)$ 8.73 (br); $\delta(C_5H_5)$ 4.47 (s); $\delta(NCH_3)$ 3.01 (d), $J(HH) = 4.6$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.14 (d), $J(PH) = 11.5$ Hz.

Reaktion von **3** mit Allylisothiocyanat

Eine Lösung von 180 mg (0.54 mmol) **3** in 15 ml Benzol wird mit einer Lösung von 80 μ l (80 mg; 0.81 mmol) C_3H_5NCS in 5 ml Benzol versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung von Orangerot nach Braungelb und trübt sich ein. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Es verbleibt ein öliger Rückstand, der mit 20 ml Pentan extrahiert wird. Der Extrakt wird auf ca. 1/4 seines Volumens eingeeengt und das Konzentrat auf $-78^\circ C$ gekühlt. Es kristallisiert ein gelber Feststoff **25**, der von der Lösung abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 80 mg (25%).

Die abgetrennte Pentanlösung wird im Vakuum auf ca. 1 ml eingeeengt und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Man erhält wiederum einen gelben Feststoff, der ein Diastereomerengemisch von **21** ist. Die Charakterisierung erfolgt NMR-spektroskopisch. Ausbeute 70 mg (39%).

21: IR (C_6H_6): $\nu(CN)$ 1635; $\nu(CS)$ 1190(br) cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(C_6H_5)$ 7.69–7.15 (m); $\delta(-CH=)$ 6.16 (m); $\delta(=CH_2)$ 5.22 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.61 (d) und 4.43 (d), $J(PH) = 0.4$ Hz; $\delta(NCH)$ 4.17 (q, br), $J(HH) = 6.6$ Hz; $\delta(CHCH_3)$ 1.59 (d) und 1.53 (d), $J(HH) = 6.6$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 1.00 (d) und 0.74 (d), $J(PH) = 10.2$ Hz; Signal für NCH_2 teilweise von C_5H_5 -Signal verdeckt.

25: 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): $\delta(-CH=)$ 6.16 (m); $\delta(=CH_2)$ 5.22 (m); $\delta(C_5H_5)$ 4.54 (d), $J(PH) = 0.5$ Hz; $\delta(PMe_3)$ 0.92 (d), $J(PH) = 10.3$ Hz; Signal von NH -Protonen nicht genau zu lokalisieren; Signal für NCH_2 teilweise von C_5H_5 -Signal verdeckt.

Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Für die Aufnahme

der Massenspektren sind wir Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich, für die Durchführung von Elementaranalysen und DTA-Messungen Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis sehr zu Dank verbunden.

Literatur

- 1 B. Strecker, G. Hörlin, M. Schulz und H. Werner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 285.
- 2 H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3069.
- 3 H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, in A.T. Blomquist (Hrsg.), *Organic Chemistry*, Vol. 9, Academic Press, New York, 1967, Kap. 1, 4, 5.
- 4 (a) W. Neumann und P. Fischer, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 801; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1 (1962) 621; (b) H. Ulrich und A.A.R. Sayigh, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 545; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 520.
- 5 (a) V.S. Petrosyan und O.A. Reutov, *J. Organomet. Chem.*, 76 (1974) 123; (b) N.G. Connelly, M. Gilbert, A.G. Orpen und J.M. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 1631; (c) C.J. Pouchert und J.R. Campbell (Hrsg.), *The Aldrich Library of NMR Spectra*, Vol. 2, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, 1974, S. 32.
- 6 P. Jernakoff und N.J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7424.
- 7 T. Aviles und P. Royo, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 333.
- 8 H. Werner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 932; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 927.
- 9 H. Werner, in A. de Meijere und H. tom Dieck (Hrsg.), *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 51–67.
- 10 (a) D. Hoppe, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 878; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 789; (b) U. Schöllkopf, F. Gerhart, I. Hoppe, R. Harms, K. Hantke, K. H. Scheunemann, E. Eibers und E. Blume, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 183.
- 11 (a) G. N. Schrauzer und R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999; (b) J. Halpern, F.T.T. Ng und G.L. Rempel, *ibid.*, 101 (1979) 7124.
- 12 H. Werner und W. Hofmann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3481.
- 13 H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 197.