

Cycloadditionsreaktionen von Organometall-Komplexen

XV. * [2 + 3]- und [2 + 1]-Cycloadditionsreaktionen von Carbonylrhodium- und Carbonylcobalt-Komplexen mit Nitriloxiden und Aziden. Die Kristall- und Molekülstruktur von $C_5H_5(P^iPr_3)RhC(O)ONC(C_6H_5)$ **

H. Werner, U. Brekau, O. Nürnberg und B. Zeier

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
 W-8700 Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. April 1992)

Abstract

The reaction of $C_5H_5Rh(CO)(P^iPr_3)$ (**1**), which is prepared from $C_5H_5Rh(CO)_2$ and neat P^iPr_3 , with the nitriloxides $2-RC_6H_4CNO$ ($R = H, Cl$) leads to the formation of the metallaheterocycles $C_5H_5(P^iPr_3)RhC(O)ONC(C_6H_4R)$ (**2, 3**) in 90–95% yield. Compound **1** reacts with tosylazide to give the *C, N*-bound isocyanate complex $C_5H_5(P^iPr_3)Rh(\eta^2-TosN=C=O)$ (**6**). Analogously, on treatment of $C_5Me_5Co(CO)(PMe_3)$ with phenylazide the phenylisocyanate derivative $C_5Me_5(PMe_3)Co(\eta^2-PhN=C=O)$ (**7**) is formed. Protonation of **7** with CF_3CO_2H affords the non-ionic carbamoylcobalt complex $C_5Me_5(PMe_3)Co[C(O)NHPh](O_2CCF_3)$ (**8**). The X-ray structural analysis of **2** reveals the presence of an almost planar $RhCONC$ heterocycle in which the two $Rh-C$ distances differ by 0.045 Å.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $C_5H_5Rh(CO)(P^iPr_3)$ (**1**), das aus $C_5H_5Rh(CO)_2$ in reinem P^iPr_3 hergestellt wird, mit den Nitriloxiden $2-RC_6H_4CNO$ ($R = H, Cl$) führt zur Bildung der Metallaheterocyclen $C_5H_5(P^iPr_3)RhC(O)ONC(C_6H_4R)$ (**2, 3**) in einer Ausbeute von 90–95%. Die Verbindung **1** reagiert mit Tosylazid zu dem *C, N*-koordinierten Isocyanat-Komplex $C_5H_5(P^iPr_3)Rh(\eta^2-TosN=C=O)$ (**6**). Auf analoge Weise entsteht durch Einwirkung von Phenylazid auf $C_5Me_5Co(CO)(PMe_3)$ die Phenylisocyanat-Verbindung $C_5Me_5(PMe_3)Co(\eta^2-PhN=C=O)$ (**7**). Die Protonierung von **7** mit CF_3CO_2H liefert den nicht-ionischen Carbamoylcobalt-Komplex $C_5Me_5(PMe_3)Co[C(O)NHPh](O_2CCF_3)$ (**8**). Die Röntgenstrukturanalyse von **2** belegt das Vorliegen eines planaren $RhCONC$ -Heterocyclus, in dem sich die beiden $Rh-C$ -Abstände um 0.045 Å unterscheiden.

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

* XIV. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Professor P.M. Maitlis zum 60. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

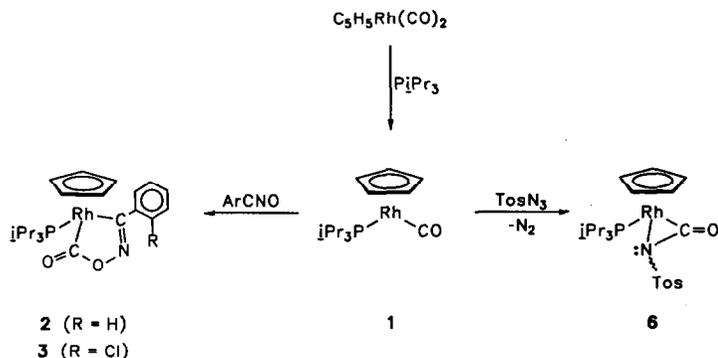
Die isoelektronische Beziehung zwischen Kohlenmonoxid und Vinyliden $C=CH_2$ hat uns in den letzten Jahren intensiv beschäftigt [2]. Im Hinblick auf Rhodium als Zentralatom hatten wir gezeigt, daß sowohl Carbonyl- als auch Vinyliden-Halbsandwichkomplexe wie z.B. $C_5H_5Rh(CO)(PMe_3)$ und $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(P^iPr_3)$ Metall-Basen sind [3,4] und außerdem mit Benzoylazid bereitwillig [2 + 3]-Cycloadditionsreaktionen eingehen [5,6]. Im letzteren Fall wird das aus $PhC(O)N_3$ erzeugte Benzoylnitren $PhC(O)N$ regiospezifisch an die $Rh-CX$ -Bindung addiert, was zur Bildung von fünfgliedrigen Metalla-Heterocyclen des Typs $C_5H_5(PR_3)RhC(=X)N=C(Ph)O$ ($X = O, CH_2$) führt.

Der vorliegenden Arbeit lagen zwei Fragen zugrunde: (i) Können durch Reaktion eines Carbonylrhodium-Komplexes wie z.B. $C_5H_5Rh(CO)(P^iPr_3)$ mit Nitriloxiden $RCNO$ heterocyclische Fünfringe mit der Struktureinheit $RhC(=O)O-N=C(R)$ erhalten werden, die isomer zu den obengenannten Heterocyclen sind, und (ii) reagiert $C_5H_5Rh(CO)(P^iPr_3)$ mit Tosylazid $TosN_3$ analog wie der isoelektronische Komplex $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(P^iPr_3)$ [7] unter Addition des Nitrens $TosN$ an die $Rh-CO$ -Bindung? Mit der ersten Frage haben sich unabhängig von uns auch Hawthorne und Mitarbeiter beschäftigt [8], die als Ausgangssubstanzen die Carbonyl(triphenylphosphan)metall-Verbindungen $C_5H_5M(CO)(PPh_3)$ ($M = Co, Rh, Ir$) verwendeten. Sie zeigten weiterhin, daß für $M = Ir$ die erhaltenen Metalla-Heterocyclen $C_5H_5(PPh_3)IrC(=O)ON=C(R)$ bei Thermolyse CO_2 verlieren und π -gebundene Nitril-Komplexe $C_5H_5Ir(\eta^2-RCN)(PPh_3)$ bilden [9]. Wir haben in Ergänzung zu den Studien am Rhodium [10] in jüngerer Zeit [11] ebenfalls die von uns synthetisierte Verbindung $C_5Me_5Co(CO)(PMe_3)$ [12] mit Aziden umgesetzt und dabei—ebenso wie mit $C_5H_5Rh(CO)(P^iPr_3)$ —einen η^2 -gebundenen Isocyanat-Komplex erhalten. Auch hierüber berichtet die vorliegende Arbeit.

Darstellung und Reaktion von $C_5H_5Rh(CO)(P^iPr_3)$ (1)

Die Verbindung **1** ist ebenso wie andere Phosphanderivate des Typs $C_5H_5Rh(CO)(PR_3)$ [13] durch CO -Substitution aus $C_5H_5Rh(CO)_2$ zugänglich. Bitterwolf hat eine diesbezügliche Vorschrift für **1** angegeben [14], die Verbindung jedoch als nicht analysenrein anfallendes Öl beschrieben und daher nicht näher charakterisiert. Wir fanden, daß beim Erwärmen von $C_5H_5Rh(CO)_2$ in reinem Triisopropylphosphan (d.h. ohne Lösungsmittel) und Entfernen von überschüssigem P^iPr_3 durch Zugabe von Methyljodid der Komplex **1** in Form leuchtend gelber, quaderförmiger und nur wenig luftempfindlicher Kristalle isoliert werden kann. Die Zusammensetzung ist durch Elementaranalyse und Massenspektren gesichert. Die IR, 1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Daten entsprechen der Erwartung und bedürfen keiner weiteren Diskussion (für genaue Angaben siehe Experimententeil).

Die Umsetzungen von **1** mit den *in situ* aus den Arylhydroxamsäurechloriden $2-RC_6H_4C(Cl)NOH$ ($R = H, Cl$) und NEt_3 in $CHCl_3$ oder CH_2Cl_2 erzeugten Nitriloxiden liefern in ca. 50% Ausbeute die Fünfringkomplexe **2** und **3** (siehe Schema 1). Daneben entsteht zu etwa gleichen Anteilen die Dichlororhodium-Verbindung $C_5H_5RhCl_2(P^iPr_3)$ [15]. Ihre Bildung kann vollständig unterdrückt werden, wenn das Nitriloxid vor der Reaktion mit **1** von dem Nebenprodukt $[HNEt_3]Cl$ abgetrennt wird. Dazu wird eine etherische Lösung des Hy-



Schema 1.

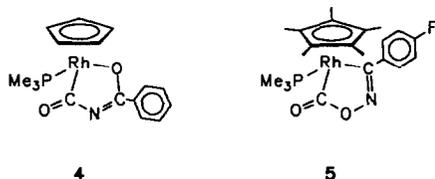
droxamsäurechlorids bei $-20^\circ C$ mit einer äquimolaren Menge Triethylamin versetzt, die entstehende Suspension nach dem Auftauen auf $0^\circ C$ filtriert und das klare Filtrat zu einer auf $-20^\circ C$ gekühlten Lösung von **1** zugetropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und Umkristallisation aus THF/Ether erhält man die Komplexe **2** und **3** in nahezu quantitativer Ausbeute. Die gelben, kurzzeitig an Luft handhabbaren Feststoffe lösen sich gut in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , THF oder Aceton und sind in unpolaren Solventien wie Hexan oder Pentan unlöslich. Sowohl für **2** als auch für **3** liegen korrekte Elementaranalysen vor. In den Massenspektren erscheint als höchster Peak das Fragment-Ion $[M^+ - CO_2]$, was darauf hinweist, daß ähnlich wie bei den von Hawthorne *et al.* synthetisierten Verbindungen [8,9] eine CO_2 -Abspaltung relativ leicht möglich ist. Präparativ ließ sich ein solche Reaktion bisher allerdings nicht realisieren, d.h. bei Thermolyseversuchen konnten keine stabilen Produkte der Zusammensetzung $C_5H_5Rh(\eta^2-ArCN)(P^iPr_3)$ isoliert werden.

Die spektroskopischen Daten von **2** und **3** (siehe auch Experimenterteil) stützen den in Schema 1 gezeigten Strukturvorschlag. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen neben den Signalen für die C-Atome des Phenylrings und der C_5H_5 - und P^iPr_3 -Liganden zwei Dubletts-von-Dubletts bei *ca.* δ 203 und 186. Diese Resonanzen, die Rh-C-Kopplungen von 40–47 Hz und P-C-Kopplungen von 10–18 Hz aufweisen, sind den beiden metallgebundenen Kohlenstoffatomen des Metallacyclus zuzuordnen. In den IR-Spektren sind jeweils zwei intensive Banden bei *ca.* 1700 und 1500 cm^{-1} zu beobachten, die den Streckschwingungen der exocyclischen C=O-Gruppe und der im Ring befindlichen C=N-Einheit entsprechen. Die Werte der $\nu(C=N)$ -Schwingung unterscheiden sich nur wenig von denjenigen, die für die Ringsysteme $RhC(=CHR)N=C(Ph)O$ gefunden wurden [6].

Molekülstruktur von $C_5H_5(P^iPr_3)RhC(=O)ON=C(C_6H_5)$ (**2**)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **2** bestätigt den aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturvorschlag. Wie Abb. 1 zeigt, ist das Rhodiumatom Teil eines fünfgliedrigen Rings, der aus den Atomen Rh, C1, O2, N und C2 gebildet wird und nahezu planar ist. Der Phenylring ist aus der Ebene des Heterocyclus etwas herausgedreht; der Diederwinkel zwischen den besten Ebenen aus Rh, C1, O2, N, C2 und C3, C4, C5, C6, C7, C8 beträgt 9° .

von Hawthorne *et al.* [8b] synthetisierten Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **5** gefunden, wobei hier der *+I*-Effekt der Ringmethylgruppen vermutlich ausgleichend wirkt. Die Bindungslängen in den Metallheterocyclen von **2** und **5** unterscheiden sich nur sehr wenig, während der Rh–P-Abstand in den beiden Verbindungen (**2**: 2.319(1) Å; **5**: 2.268(1) Å) um *ca.* 0.05 Å differiert.

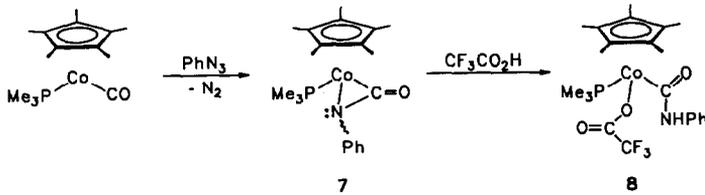


Synthese der Isocyanat-Komplexe **6** und **7**

Der Carbonyl-Halbsandwichkomplex **1** reagiert ebenso wie die isoelektronische Vinyliden-Verbindung $C_5H_5Rh(=C=CH_2)(P^iPr_3)$ [7] bereits bei tiefer Temperatur ziemlich rasch mit Tosylazid. Vereinigt man die beiden Reaktionspartner bei $-78^\circ C$ in Pentan und erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur, so fällt unter Gasentwicklung (N_2) ein orangefarbener, mäßig luftempfindlicher Feststoff aus. Die Elementaranalyse stimmt mit der Zusammensetzung $C_5H_5Rh(TosN=C=O)(P^iPr_3)$ (**6**) überein. Die Verbindung löst sich gut in Benzol, Aceton oder THF, weniger gut in Ether und ist in Hexan oder Pentan nahezu unlöslich. Lösungen in Chloroform zersetzen sich bereits innerhalb weniger Stunden.

Der in Schema 1 angegebene Strukturvorschlag für **6** gründet sich auf die Annahme, daß der Komplex durch Addition des aus Tosylazid erzeugten Tosylnitrens $TosN$ an die Rh–CO-Bindung von **1** entstanden ist. Als Bestätigung hierfür kann in erster Linie das IR-Spektrum gelten. Dieses zeigt neben intensiven Banden bei 1311 und 1151 cm^{-1} , die der asymmetrischen und symmetrischen Streckenschwingung der SO_2 -Gruppe des Tosylrestes zuzuschreiben sind, eine starke Absorption bei 1755 cm^{-1} , die der CO-Schwingung des koordinierten Tosylisocyanats entspricht. In den IR-Spektren der wenigen bisher isolierten Isocyanat-Metall-Komplexe, in denen der Isocyanatligand über C und N gebunden ist (wie z.B. $ReCl(\eta^2-MeN=C=O)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$ [16], $RhCl(\eta^2-PhN=C=O)(PCy_3)_2$ [17], $Ni(\eta^2-PhN=C=O)(PPh_3)_2$ [18] und $C_5Me_5Ir(CO)(\eta^2-tBuN=C=O)$ [19]), wird ebenfalls eine entsprechende Absorption im Bereich von $1760\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Bei einer Koordination des Isocyanatliganden über die C=O-Bindung wäre dagegen die CO-Valenzschwingung zu tieferen Wellenzahlen verschoben, wie dies z.B. für $Mo(\eta^2-RC_6H_4N=C=O)(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2$ ($\nu(C=O)$: 1620 cm^{-1}) der Fall ist [20]. Das 1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt neben den Signalen für die $C_6H_4CH_3$ -, C_5H_5 - und PCH-Protonen zwei Resonanzsignale für die diastereotopen PCH CH_3 -Protonen, was die Chiralität des Moleküls bestätigt.

Der mit **1** vergleichbare Cobaltkomplex $C_5H_5Co(CO)(PMe_3)$ reagiert ebenfalls mit Tosylazid. Wie bei der entsprechenden Umsetzung von **1** tritt schon unterhalb $0^\circ C$ eine rasche Gasentwicklung ein, die von der Bildung eines dunkelgrünen Niederschlages begleitet ist. Die Versuche zur Charakterisierung deuten darauf hin, daß ein Produktgemisch vorliegt, das weder chromatographisch noch durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden kann.



Schema 2.

Zu keinem eindeutigen Ergebnis führt auch die Umsetzung von $C_5H_5Co(CO)(PMe_3)$ mit Phenylazid. Dagegen bildet sich bei Zugabe von PhN_3 zu einer Lösung von $C_5Me_5Co(CO)(PMe_3)$ in Ethanol bei $-78^\circ C$ und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur die Phenylisocyanat-Cobaltverbindung **7** (Schema 2). Sie wird in Form eines braunvioletten, luftempfindlichen Feststoffs isoliert. Dieser löst sich zwar in Benzol, Toluol und polaren organischen Solventien gut, doch sind die Lösungen nur für begrenzte Zeit stabil und zersetzen sich im Fall von Nitromethan, Chloroform und Dichlormethan als Lösungsmittel sehr rasch.

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **7** stützen die Annahme, daß der Phenylisocyanatligand über C und N gebunden ist. Im IR-Spektrum beobachtet man ähnlich wie für **6** eine CO-Valenzschwingung bei 1760 cm^{-1} , die gegen eine η^2 -Koordination von $PhCNO$ über C und O spricht. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für das metallgebundene C-Atom des Phenylisocyanats ein Dublett bei δ 170.6 ($J(PC)$ 19.1 Hz), das sich in sehr ähnlicher Lage wie das Signal des Kohlenstoffatoms des C,N-koordinierten Keteniminliganden in $C_5H_5Co(CO)[\eta^2-MeN=C=C(C_{12}H_8)]$ (δ 175.2) befindet [21].

Mit HBF_4 reagiert der Komplex **7** zu einem Produktgemisch, das paramagnetische Anteile enthält und nicht getrennt werden konnte. Im Gegensatz dazu findet zwischen **7** und Trifluoressigsäure eine eindeutige Umsetzung statt, die praktisch quantitativ zu der Carbamoyl-Cobaltverbindung **8** führt. Der grünbraune, luftstabile Feststoff löst sich gut in Ether und Benzol, so daß davon auszugehen ist, daß es sich um einen nicht-ionischen Komplex handelt. Im IR-Spektrum findet man zwei $\nu(CO)$ -Banden im Bereich von 1700 cm^{-1} , die von der Carbamoyl-C=O- und der Trifluoressigsäure-C=O-Gruppe herrühren, und eine breite, intensitätsstarke Absorption bei 3358 cm^{-1} , die der NH-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Im 1H -NMR-Spektrum liegt das Signal des NH-Protons bei δ 9.60. Die chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der sonstigen Resonanzsignale, auch im ^{13}C -NMR-Spektrum, entsprechen der Erwartung und sind im Experimententeil angegeben.

Carbamoyl-Cobaltkomplexe, die mit **8** vergleichbar sind, wurden von uns in jüngster Zeit auch noch auf einem anderen Wege erhalten [1]. Bei Versuchen, durch Umsetzung von $C_5H_5Co(CNR)(PMe_3)$ mit $RC_6H_4C(Cl)=NOH/NEt_3$ fünfgliedrige Metalla-Heterocyclen $C_5H_5(PMe_3)CoC(NR)ONC(C_6H_4R)$ mit ähnlicher Struktur wie **2**, **3** herzustellen, isolierten wir überraschenderweise in guter Ausbeute (60–65%) die Verbindungen $C_5H_5Co[C(O)NHR](PMe_3)Cl$. Wir nehmen an, daß hierbei intermediär der erwartete Heterocyclus entsteht, der RC_6H_4CN eliminiert und als weitere Zwischenstufe den Isocyanat-Komplex $C_5H_5Co(RN=C=O)(PMe_3)$ bildet, der nach Protonierung mit $[HNEt_3]Cl$ die Carbamoyl-Verbindung liefert. Die Isolierung von $C_5H_5Co(RN=C=O)(PMe_3)$ (**7**) und

die Reaktion mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ zu $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}[\text{C}(\text{O})\text{NHPH}](\text{PMe}_3)(\text{OCOCF}_3)$ (**8**) bestätigt nachträglich diesen mechanistischen Vorschlag.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff oder Argon und in N_2 -gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ [22], $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ [23], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ [12], $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{NOH}$ [24], $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})\text{NOH}$ [24] und Tosylazid [25] wurden nach Literaturangaben hergestellt. P^iPr_3 war ein Handelsprodukt der Firma Strem. Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte durch DTA. NMR: JEOL FX 90 Q, Bruker AC 200 und AMX 400. IR: Perkin-Elmer 457 und 1420. MS: Varian MAT CH 7.

Synthese von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)$ (**1**)

Eine Lösung von 200 mg (0.89 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ in 1 ml P^iPr_3 wird 30 min auf 70°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch nacheinander mit 10 ml Pentan und 3 ml Methyljodid versetzt und 15 min gerührt. Der Niederschlag von $[\text{MeP}^i\text{Pr}_3]\text{I}$ wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne gebracht. Der gelbe ölige Rückstand wird in 3 ml Hexan gelöst und die Lösung an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 5 cm) chromatographiert. Die mit Hexan eluierte gelbe Zone liefert nach Abziehen des Solvens einen gelben Rückstand, der aus Pentan ($25--78^\circ\text{C}$) umkristallisiert wird. Man erhält leuchtend gelbe, mäßig luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 235 mg (72%); Schmp. 49°C . (Gef.: C, 50.79; H, 7.53; Rh, 28.75. $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{OPRh}$ ber.: C, 50.57; H, 7.36; Rh, 28.89%). MS (70 eV): m/z (%) = 356 (78) [M^+], 328 (73) [$M^+ - \text{CO}$], 168 (72) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$]. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1941 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ 5.28 [dd, $J(\text{RhH})$ 0.7, $J(\text{PH})$ 0.7 Hz, C_5H_5], 1.56 (m, PCHCH_3), 1.19 [dd, $J(\text{PH})$ 14.2, $J(\text{HH})$ 6.8 Hz, PCHCH_3]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50.2 MHz): δ 197.21 [dd, $J(\text{RhC})$ 88.2, $J(\text{PC})$ 22.9 Hz, CO], 86.38 (s, C_5H_5), 27.56 [d, $J(\text{PC})$ 23.5 Hz, PCHCH_3], 19.78 (s, PCHCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 48.69 [d, $J(\text{RhP})$ = 119.0 Hz].

Synthese von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\overline{\text{RhC}(\text{O})\text{ONC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})}$ (**2, 3**)

Eine Lösung von 6 mmol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{Cl})\text{NOH}$ bzw. $2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Cl})\text{NOH}$ in 20 ml Ether wird bei -20°C mit 1.5 ml (10.76 mmol) NEt_3 versetzt und 5 min gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 214 mg (0.60 mmol) **1** in 5 ml Ether zugegeben. Nach 10 min Rühren bei -20°C und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus THF/Ether umkristallisiert. Man erhält einen blaßgelben, wenig luftempfindlichen Feststoff. Ausbeute 254 mg (89%) für **2** und 291 mg (95%) für **3**.

2: Schmp. 113°C (Zers.). (Gef.: C, 55.14; H, 6.37; N, 2.84; Rh, 21.55. $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{PRh}$ ber.: C, 55.59; H, 6.57; N, 2.95; Rh, 21.65%). MS (70 eV): m/z (%) = 431 (0.1) [$M^+ - \text{CO}_2$], 328 (13) [$\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Rh}^+$], 168 (8) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$]. IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1706, $\nu(\text{CN})$ 1511 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): δ 7.72 und 7.27 (jeweils m, C_6H_5), 5.11 [dd, $J(\text{RhH})$ 0.5, $J(\text{PH})$ 1.2 Hz, C_5H_5], 2.21 (m, PCHCH_3), 1.18 und 1.10 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ 14.3, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, PCHCH_3].

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.2 MHz): δ 202.69 [dd, $J(\text{RhC})$ 47.2, $J(\text{PC})$ 16.9 Hz, $\text{RhC}(\text{=O})$], 187.27 [dd, $J(\text{RhC})$ 39.6, $J(\text{PC})$ 10.9 Hz, RhCC_6H_5], 142.00, 128.91, 128.45 und 127.63 (jeweils s, C_6H_5), 91.40 (s, C_5H_5), 26.19 [d, $J(\text{PC})$] 23.3 Hz, PCHCH_3], 19.66 und 19.32 (jeweils s, PCHCH_3). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ 60.17 [d, $J(\text{RhP})$ 148.9 Hz].

3. Schmp. 112°C (Zers.). (Gef.: C, 51.33; H, 5.82; N, 2.63; Rh, 20.35. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ClNO}_2\text{PRh}$ ber.: C, 51.83; H, 5.93; N, 2.75; Rh, 20.18%). MS (70 eV): m/z (%) = 465 (0.2) [$M^+ - \text{CO}_2$], 328 (13) [$\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Rh}^+$], 168 (9) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}^+$]. IR (KBr): $\nu(\text{C=O})$ 1690, $\nu(\text{CN})$ 1463 cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , 90 MHz): δ 7.23 (m, C_6H_4), 5.41 [dd, $J(\text{RhH})$ 0.5, $J(\text{PH})$ 1.2 Hz, C_5H_5], 2.18 (m, PCHCH_3), 1.26 und 1.20 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ 14.4, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz, PCHCH_3]. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 50.2 MHz): δ 202.66 [dd, $J(\text{RhC})$ 47.3, $J(\text{PC})$ 17.8 Hz, $\text{RhC}(\text{=O})$], 184.49 [dd, $J(\text{RhC})$ 40.4, $J(\text{PC})$ 10.1 Hz, $\text{RhCC}_6\text{H}_4\text{Cl}$], 143.07, 130.38, 129.45, 128.26 und 125.90 (jeweils s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$), 91.64 (s, C_5H_5), 26.42 [d, $J(\text{PC})$] 23.3 Hz, PCHCH_3], 19.83 und 19.64 (jeweils s, PCHCH_3). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ 61.16 [d, $J(\text{RhP})$ 149.5 Hz].

Synthese von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)\text{Rh}(\eta^2\text{-C,N-TosN=C=O})$ (6)

Eine Lösung von 182 mg (0.51 mmol) **1** in 10 ml Pentan wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 118 mg (0.60 mmol) Tosylazid in 3 ml Pentan versetzt. Nach 5 min Rühren und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur wird der orangefarbene Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 112 mg (79%); Schmp. 100°C (Zers.). (Gef.: C, 49.92; H, 6.41; N, 2.62; Rh, 19.43. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{NO}_3\text{PRhS}$ ber.: C, 50.29; H, 6.29; N, 2.67; Rh, 19.58%). IR (KBr): $\nu(\text{C=O})$ 1755, $\nu_{as}(\text{SO})$ 1311, $\nu_{sym}(\text{SO})$ 1151 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 200 MHz): δ 8.20 und 6.80 (jeweils m, C_6H_4), 5.17 [dd, $J(\text{RhH})$ 0.7, $J(\text{PH})$ 1.2 Hz, C_5H_5], 1.81 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 1.66 (m, PCHCH_3), 0.91 und 0.90 [jeweils dd, $J(\text{PH})$ 14.0, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz, PCHCH_3]. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 66.54 [d, $J(\text{RhP})$ 176.0 Hz].

Synthese von $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}(\eta^2\text{-C,N-PhN=C=O})$ (7)

Eine Lösung von 290 mg (0.97 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ in 10 ml Ethanol wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 106 μl (0.97 mmol) Phenylazid in 3 ml Ethanol versetzt, wobei sofort eine Gasentwicklung eintritt. Nach 30 min Rühren und anschließendem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der dunkelbraune, ölige Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert. Der Extrakt wird filtriert und das Filtrat auf ca. 5 ml eingeeengt. Nach Abkühlen des Konzentrats auf -78°C bilden sich braunviolette, luftempfindliche Kristalle. Ausbeute 260 mg (69%); Schmp. 100°C (Zers.). (Gef.: C, 61.14; H, 7.86; N, 3.33. $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{CoNOP}$ ber.: C, 61.70; H, 7.51; N, 3.59%). MS (70 eV): m/z (%) = 389 (0.1) [M^+], 270 (1.5) [$M^+ - \text{PhNCO}$], 194 (0.2) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}^+$], 119 (100) [PhNCO^+]. IR (Hexan): $\nu(\text{C=O})$ 1760 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 7.08 (m, C_6H_5), 1.62 [d, $J(\text{PH})$ 1.5 Hz, C_5Me_5], 0.76 [d, $J(\text{PH})$ 8.8 Hz, PMe_3]. ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 50.2 MHz): δ 170.64 [d, $J(\text{PC})$] 19.1 Hz, C=O], 140.09, 128.90, 121.74 und 119.93 (jeweils s, C_6H_5), 92.66 (s, C_5Me_5), 16.20 [d, $J(\text{PC})$] 25.1 Hz, PMe_3], 10.05 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$].

Synthese von $C_5Me_5(PMe_3)Co[C(O)NPh](O_2CCF_3)$ (**8**)

Eine Lösung von 180 mg (0.47 mmol) **7** in 15 ml Toluol wird bei -78°C mit 36 μl (0.47 mmol) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ versetzt, wobei ein Farbumschlag von Braunviolett nach Dunkelgrün eintritt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Ether/Hexan (1/5) bei -20°C umkristallisiert. Man erhält einen grünbraunen, luftstabilen Feststoff. Ausb. 216 mg (91%), Schmp. 176°C (Zers.). (Gef.: C, 52.15; H, 6.19; N, 2.51; Co, 11.13. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{CoF}_3\text{NO}_3\text{P}$ ber.: C, 52.49; H, 6.00; N, 2.78; Co, 11.70%). MS (70 eV): m/z (%) = 503 (0.5) [M^+], 427 (2.5) [$M^+ - \text{PMe}_3$], 383 (7) [$M^+ - \text{C}(\text{O})\text{NPh}$], 307 (22) [$\text{C}_5\text{Me}_5\text{Co}(\text{O}_2\text{CCF}_3)^+$], 270 (44) [$\text{C}_5\text{Me}_5(\text{PMe}_3)\text{Co}^+$], 119 (100) [PhNCO^+]. IR (C_6H_6): $\nu(\text{NH})$ 3358, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1705 und 1680 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 90 MHz): δ 9.60 (s, br, NHPh), 7.5 (m, C_6H_5), 1.14 [d, $J(\text{PH})$ 1.4 Hz, C_5Me_5], 1.02 [d, $J(\text{PH})$ 10.5 Hz, PMe_3]. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100.4 MHz): δ 199.22 [d, $J(\text{PC})$ 38.9 Hz, $\text{C}(\text{O})\text{NPh}$], 163.53 [dq, $J(\text{FC})$ 36.2, $J(\text{PC})$ 1.9 Hz, CF_3CO_2], 140.69, 129.08, 122.63 und 118.42 (jeweils s, C_6H_5), 115.50 [q, $J(\text{FC})$ 290 Hz, CF_3], 95.82 (s, C_5Me_5), 13.43 [d, $J(\text{PC})$ 28.2 Hz, PMe_3], 9.50 [s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$].

Tabelle 2

Atomkoordinaten von **2** mit Standardabweichungen

Atom	x	y	z	B_{eq}^a
Rh	0.55633(5)	0.19972(2)	0.12824(2)	2.533(8)
P	0.3347(2)	0.27759(8)	0.08757(8)	2.52(3)
O1	0.5194(5)	0.1340(3)	-0.0506(2)	4.9(1)
O2	0.6611(5)	0.2498(3)	-0.0270(2)	4.6(1)
N	0.7241(5)	0.3119(3)	0.0370(3)	4.2(1)
C1	0.5701(6)	0.1884(3)	0.0030(3)	3.6(1)
C2	0.6851(6)	0.3020(3)	0.1112(3)	3.0(1)
C3	0.7577(6)	0.3640(3)	0.1813(3)	3.0(1)
C4	0.7235(6)	0.3648(3)	0.2646(3)	3.5(1)
C5	0.7977(7)	0.4201(3)	0.3303(4)	4.0(1)
C6	0.9046(7)	0.4755(4)	0.3120(4)	4.4(1)
C7	0.9381(7)	0.4767(4)	0.2294(4)	4.5(2)
C8	0.8656(6)	0.4217(3)	0.1641(4)	3.9(1)
C9	0.5858(7)	0.1461(4)	0.2702(3)	4.8(2)
C10	0.7218(7)	0.1457(4)	0.2444(4)	5.0(2)
C11	0.7111(7)	0.0907(4)	0.1718(4)	5.4(2)
C12	0.5671(7)	0.0549(3)	0.1547(4)	5.2(2)
C13	0.4904(8)	0.0896(4)	0.2141(4)	5.3(2)
C14	0.2214(6)	0.2943(3)	0.1735(3)	3.4(1)
C15	0.3128(7)	0.3391(4)	0.2547(3)	4.6(1)
C16	0.1446(7)	0.2149(4)	0.2015(4)	5.4(2)
C17	0.3604(6)	0.3916(3)	0.0511(3)	3.4(1)
C18	0.3820(7)	0.3950(4)	-0.0445(3)	4.7(1)
C19	0.2432(7)	0.4588(4)	0.0641(4)	4.8(2)
C20	0.2079(6)	0.2262(3)	-0.0078(3)	3.5(1)
C21	0.1908(7)	0.1286(4)	0.0026(4)	5.0(2)
C22	0.0532(7)	0.2694(4)	-0.0362(4)	5.4(2)

^a Die Temperaturfaktoren B_{eq} der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: $\frac{4}{3}[a^2B_{1,1} + b^2B_{2,2} + c^2B_{3,3} + ab(\cos \gamma)B_{1,2} + ac(\cos \beta)B_{1,3} + bc(\cos \alpha)B_{2,3}]$.

Daten zur Kristallstrukturanalyse von 2

Kristalle aus THF, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), a 9.085(3), b 15.464(3), c 15.439(5) Å, β 101.68(1)°, V 2124.1 Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.487 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 8.8 cm⁻¹, λ 0.70930 Å, Graphitmonochromator, Zirkon-Filter (Faktor 16.40), Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer, Meßmethode ω/θ -scan, Meßbereich max. $2\theta = 48^\circ$, gemessene Reflexe 3068 [$+h$, $+k$, $\pm l$], unabhängige Reflexe 2830, Strukturfaktoren 2018 [$F_o < 3\sigma(F_o)$]; Lösung der Struktur durch direkte Methoden (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome für Atom Koordination siehe Tab. 2 durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Positionen der Wasserstoffatome berechnet, benutztes Programm Enraf-Nonius SDP, Lp-Korrektur, isotrope Zerfallskorrektur (Intensitätsverlust 20.5%) und empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan Methode, min. Transmission 93.93%), Reflex-Parameter-Verhältnis 8.3, $R = 0.028$, $R_w = 0.030$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], Restelektronendichte $+0.38/-0.27$ eÅ⁻³. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56296, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, dem Fonds insbesondere für die Gewährung von zwei Doktorandenstipendien (an U.B. und O.N.). Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Massenspektren, Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für die Elementaranalysen, Herrn Dr. J. Wolf für die Kristallzucht und ganz besonders Frau I. Geiter für geschickte experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 B. Strecker und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 605 (1991) 59.
- 2 Überblick: H. Werner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1077.
- 3 R. Feser und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 193.
- 4 J. Wolf und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 413.
- 5 H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2848.
- 6 A. Höhn und H. Werner, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 881.
- 7 H. Werner, U. Brekau und M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.*, 406 (1991) 237.
- 8 (a) J.A. Walker, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3370; (b) P.A. Chetcuti, J.A. Walker, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *Organometallics*, 7 (1988) 641.
- 9 (a) P.A. Chetcuti, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *Organometallics*, 5 (1986) 1913; (b) P.A. Chetcuti, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *ibid.*, 7 (1988) 650.
- 10 U. Brekau, Dissertation Universität Würzburg, 1989.
- 11 B. Zeier, Dissertation, Universität Würzburg, 1992.
- 12 H. Werner, B. Heiser, B. Klingert und R. Dölfel, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 179.
- 13 (a) H.G. Schuster-Woldan und F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1657; (b) A.J. Hart-Davis und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2658.
- 14 T.E. Bitterwolf, *Inorg. Chim. Acta*, 122 (1986) 175.
- 15 H. Werner, J. Wolf, U. Schubert und K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.*, 317 (1986) 327.
- 16 R. Richards und G. Rouschias, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5729.

- 17 H.L.M. van Gaal und J.P.J. Verlaan, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) 93.
- 18 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 19 D.S. Glueck, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2719.
- 20 F. Minzoni, C. Pelizzi und G. Predieri, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C6.
- 21 B. Strecker, G. Hörlin, M. Schulz und H. Werner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 285.
- 22 E.O. Fischer und K. Bittler, *Z. Naturforsch., Teil B*, 16 (1961) 225.
- 23 A. Spencer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 171 (1979) 219.
- 24 H. Henecka und P. Kurtz, in E. Müller (Hrsg.), *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 8, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, S. 691.
- 25 W. von E. Doering und C.H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 5955.