

Cycloadditionsreaktionen von Organometallkomplexen, VII¹⁾**Fünfgliedrige Cobalta-Heterocyclen durch [2 + 3]-Cycloaddition von Benzoylnitren an eine Co–CNR-Bindung***Helmut Werner*, Bernd Heiser und Heiko Otto*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 30. November 1984

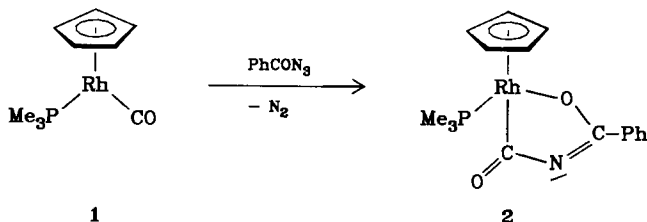
Die Reaktionen der Isonitril-Verbindungen $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ (**3a**, $R = Me$; **3b**, $R = Ph$) mit Benzoylazid führen zu den Metalla-Heterocyclen $C_5H_5(PMe_3)CoOC(Ph)NC(=NR)$ (**4a, b**). Die Röntgenstrukturanalyse von **4b** beweist das Vorliegen eines nahezu planaren metallhaltigen Fünfrings, der vermutlich durch [2 + 3]-Cycloaddition des aus $PhCON_3$ erhaltenen Benzoylnitrens an die Co–CNR-Bindung entstanden ist. Die Komplexe **4a, b** reagieren mit CF_3CO_2H/PF_6^- und $[OMe_3]BF_4$ unter Protonierung bzw. Methylierung des Stickstoffatoms des Metalla-Heterocyclus.

Cycloaddition Reactions of Organometal Complexes, VII¹⁾**Five-membered Cobalta-Heterocycles by [2 + 3]-Cycloaddition of Benzoylnitrene to a Co–CNR Bond**

The reactions of the isonitrile compounds $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ (**3a**, $R = Me$; **3b**, $R = Ph$) with benzoyl azide leads to the metalla-heterocycles $C_5H_5(PMe_3)CoOC(Ph)NC(=NR)$ (**4a, b**). The X-ray structure analysis of **4b** shows the presence of a nearly planar $CoOCNC$ five-membered ring which presumably is formed by a [2 + 3]-cycloaddition of benzoylnitrene obtained from $PhCON_3$ to the Co–CNR bond. The complexes **4a, b** react with CF_3CO_2H/PF_6^- and $[OMe_3]BF_4$ by protonation and methylation, respectively, of the nitrogen atom of the metalla-heterocycles.

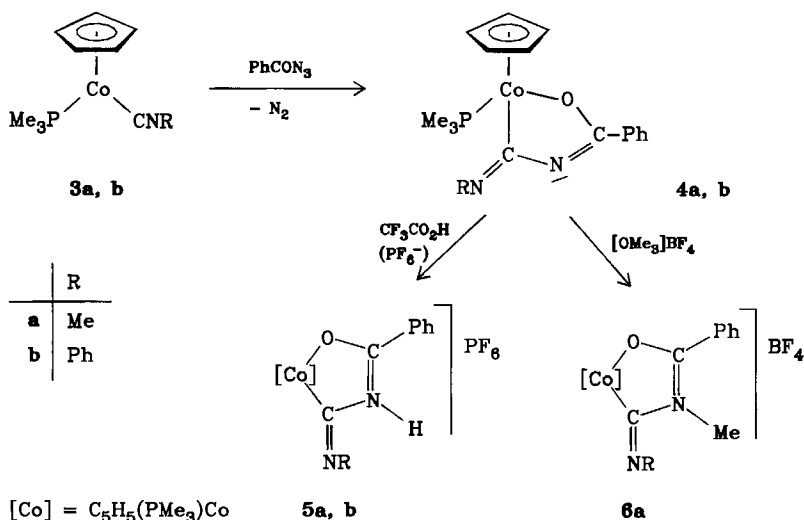
Wir haben in jüngster Zeit an zahlreichen Beispielen gezeigt, daß Isonitrilcobalt-Komplexe auf unterschiedliche Weise als Synthesebausteine für Metalla-Heterocyclen verwendet werden können^{1–7)}. Die Neutralverbindungen $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ ($R = Me, tBu, Ph, c-C_6H_{11}$)⁸⁾ reagieren mit Isocyanaten $OCNR'$ und Isothiocyanaten $SCNR'$ unter [2 + 2]-Cycloaddition zu den metallacyclischen Vierringen $C_5H_5(PMe_3)CoC(X)NR'C(NR)$ ($X = O, S$), die über Protonierungs- und Methylierungsreaktionen einen Zugang zu (Diaminocarben)cobalt-Komplexen eröffnen⁴⁾. Für [3 + 2]-Cycloadditionen sind die durch Alkylierung von $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ erhaltenen Imidoylecobalt-Verbindungen sehr geeignet, die in der Struktureinheit $Co-CR'=NR$ über einen ausgezeichneten 1,3-Dipol verfügen und mit $C=O$ -, $C=S$ -, $C=N$ - und $C\equiv N$ -Mehrfachbindungssystemen fünfgliedrige Metalla-Heterocyclen bilden. Die Vielfalt der auf diese Weise synthetisierten Ringssysteme macht die Anwendungsbreite dieses Reaktionsprinzips deutlich.

Uns interessierte nun, ob ein Aufbau von metallhaltigen Fünfringen auch durch [2 + 3]-Cycloaddition ausgehend von $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ möglich ist. Anreiz hierfür war die Beobachtung, daß der mit den Isonitrilcobalt-Verbindungen strukturell gut vergleichbare Komplex $C_5H_5(PMe_3)RhCO$ (**1**) mit Benzoylazid zu dem Metalla-Heterocyclus **2** reagiert, der durch Ringschluß der Rh–CO-Einheit mit dem an dem Metall fixierten Benzoylnitren entsteht^{5,12}. Die Vergleichbarkeit der Bindungsverhältnisse in $M(CO)$ - und $M(CNR)$ -Verbindungen ließ ein ähnliches Verhalten von **1** und den Komplexen $C_5H_5(PMe_3)CoCNR$ (**3a, b**) erwarten.



Ergebnisse

Die Umsetzungen von **3a, b** mit $PhCON_3$ in Benzol (**3a**) bzw. Aceton (**3b**) verlaufen rasch und liefern in guter Ausbeute die Metalla-Heterocyclen **4a, b**. Ursache für die bereitwillige Reaktion ist vermutlich der nucleophile Charakter der Isonitrilverbindungen, deren elektronenreiches Metallzentrum wahrscheinlich primär mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom des Benzoylazids in Wechselwirkung tritt. Nachfolgende N_2 -Abspaltung führt – möglicherweise über einen Nitren-Komplex als kurzlebige Zwischenstufe – zu **4a, b**. Eine Analogie zum Bildungsmechanismus der Vierring-Verbindungen $C_5H_5(PMe_3)CoC(X)NR'C(NR)$ aus **3a, b** und $XCNR'$ ($X = O, S$)⁴ liegt nahe.



Die Metalla-Heterocyclen **4a**, **b** sind braune bzw. rotbraune luftstabile Feststoffe, die in Benzol und Aceton gut, in Ether und Pentan dagegen schlecht löslich sind. Die IR- und ^1H -NMR-Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Bestimmend für die Reaktivität gegenüber Elektrophilen ist die Basizität des Stickstoffatoms des Fünfrings, das glatt protoniert und methyliert werden kann. Auch bei Einwirkung überschüssiger Trifluoressigsäure findet kein Angriff an der exocyclischen =NR-Gruppe statt. Die Komplexsalze **5a**, **b** und **6a** wurden elementaranalytisch und spektroskopisch charakterisiert; ihre Äquivalentleitfähigkeit stimmt mit dem Vorliegen von 1:1-Elektrolyten überein.

Tab. 1. ^1H -NMR- und IR-Daten der Komplexe **4**–**6** (^1H -NMR: in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, δ in ppm, TMS int.; J in Hz. IR: in KBr, ν in cm^{-1})

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{PMe}_3)$	$J(\text{PH})$	$\delta(=\text{NR})$	$J(\text{PH})$	$\delta(\text{CPh})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NH})$
4a	4.94 (d)	0.5	1.36 (d)	11.0	3.75 (d) a)	2.2	7.65 (m) a)	1580	
4b	5.00 (d)	0.6	1.52 (d)	11.1				1555	
5a ^{b)}	5.50 (d)	0.7	1.55 (d)	11.6	3.45 (d)	1.8	7.65 (m)	1570	3340
5b ^{b)}	5.77 (d)	0.7	1.70 (d)	11.8	3.75 (m)		7.75 (m)	1530	3380
6a ^{c)}	5.70 (d)	0.7	1.63 (d)	11.8	3.93 (d)	1.5	7.75 (m)	1565	

^{a)} Zwei Signalgruppen bei $\delta = 7.30$ (m) und 8.00 (m). — ^{b)} Signal für NH-Proton konnte nicht lokalisiert werden. — ^{c)} $\delta(\text{NCH}_3) = 3.55$ (s).

Röntgenstrukturanalyse von **4b**

Der strukturanalytisch bestimmte Molekülbau des Komplexes **4b** ist in Abb. 1, die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 2 wiedergegeben. Der Metalla-Heterocyclen ist nahezu planar, nur das Stickstoffatom N1 ist etwas (5.7 pm) aus

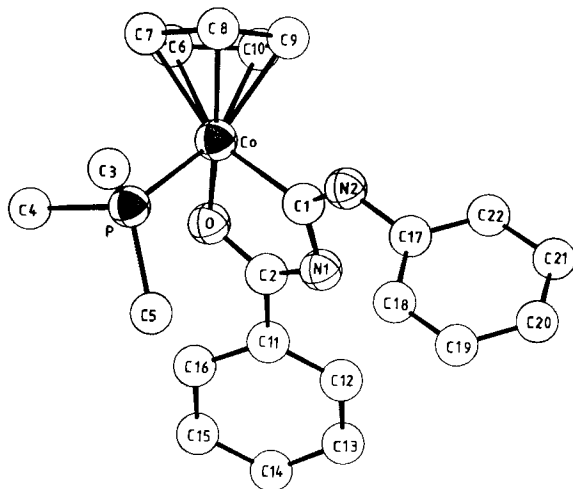


Abb. 1. Struktur des Komplexes **4b**

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **4b** (M = Mittelpunkt des Cyclopentadienylrings)

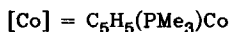
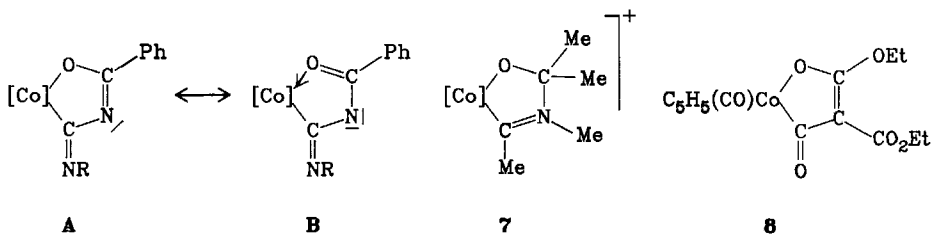
Co-P	217.2(1)	O-C2	128.9(4)	C11-C12	138.8(5)
Co-C1	192.1(4)	N1-C1	140.6(4)	C12-C13	138.6(6)
Co-O	191.0(2)	N1-C2	130.3(5)	C13-C14	136.3(7)
Co-C6	211.8(4)	N2-C1	127.5(5)	C14-C15	137.6(7)
Co-C7	209.1(4)	N2-C17	141.5(5)	C15-C16	139.8(6)
Co-C8	203.2(4)	C2-C11	148.8(5)	C16-C11	137.6(6)
Co-C9	207.0(4)	C6-C7	138.1(6)	C17-C18	137.6(6)
Co-C10	209.1(5)	C7-C8	141.4(7)	C18-C19	136.1(7)
Co-M	168.5	C8-C9	142.7(6)	C19-C20	136.7(8)
P-C3	179.5(5)	C9-C10	138.5(7)	C20-C21	136.9(10)
P-C4	178.9(5)	C10-C6	142.7(7)	C21-C22	138.5(7)
P-C5	181.3(4)			C22-C17	138.1(6)
Co-O-C2	109.6(2)	O-Co-M	127.7	O-C2-C11	114.8(3)
O-C2-N1	124.7(3)	C1-Co-M	127.2	N1-C2-C11	120.4(3)
C2-N1-C1	110.5(3)	P-Co-M	126.6	C1-N2-C17	122.9(3)
N1-C1-Co	111.8(2)	Co-P-C3	117.2(2)	C6-C7-C8	108.5(4)
C1-Co-O	83.2(1)	Co-P-C4	111.5(2)	C7-C8-C9	108.0(4)
C1-Co-P	91.0(1)	Co-P-C5	116.3(2)	C8-C9-C10	106.8(4)
O-Co-P	87.5(1)	C3-P-C4	103.8(2)	C9-C10-C6	109.2(4)
N1-C1-N2	123.0(3)	C4-P-C5	101.8(2)	C10-C6-C7	107.5(4)
Co-C1-N2	125.3(3)	C5-P-C3	104.4(2)		

Tab. 3. Atomkoordinaten der Verbindung **4b** (Wasserstoffe nicht verfeinert)

	X	Y	Z	B _{eq}
Co	-0.14354	0.08720(4)	0.13702(3)	3.36(2)
P	-0.3262(1)	0.1413(1)	0.1607(1)	3.73(4)
O	-0.1559(3)	0.1614(2)	0.0293(1)	3.7(1)
N1	-0.2083(3)	-0.0224(3)	-0.0120(2)	3.2(1)
N2	-0.2214(3)	-0.1445(3)	0.1072(2)	4.0(2)
C1	-0.1983(3)	-0.0457(3)	0.0751(2)	3.3(2)
C2	-0.1859(3)	0.0864(3)	-0.0272(2)	3.3(1)
C3	-0.3971(4)	0.0865(5)	0.2545(3)	5.7(2)
C4	-0.3372(5)	0.2951(4)	0.1718(4)	6.6(3)
C5	-0.4328(4)	0.1131(4)	0.0768(3)	5.0(2)
C6	-0.0040(4)	0.1910(4)	0.1863(3)	4.6(2)
C6	-0.0809(4)	0.1583(4)	0.2504(3)	4.7(2)
C8	-0.0856(4)	0.0361(5)	0.2530(3)	5.0(2)
C9	-0.0058(4)	-0.0075(4)	0.1902(3)	4.7(2)
C10	0.0424(4)	0.0877(5)	0.1492(3)	4.9(2)
C11	-0.1982(3)	0.1336(3)	-0.1144(2)	3.3(2)
C12	-0.1784(4)	0.0634(3)	-0.1843(2)	4.2(2)
C13	-0.1864(4)	0.1093(4)	-0.2652(3)	4.8(2)
C14	-0.2177(4)	0.2221(4)	-0.2772(3)	4.8(2)
C15	-0.2399(5)	0.2918(4)	-0.2084(3)	5.5(2)
C16	-0.2283(4)	0.2480(4)	-0.1263(3)	4.6(2)
C17	-0.2606(4)	-0.2400(3)	0.0585(2)	3.8(2)
C18	-0.3798(4)	-0.2554(4)	0.0404(3)	4.8(2)
C19	-0.4204(5)	-0.3528(5)	0.0014(3)	5.9(3)
C20	-0.3432(7)	-0.4396(4)	-0.0200(3)	6.7(3)
C21	-0.2240(6)	-0.4253(4)	-0.0036(3)	6.1(3)
C22	-0.1816(4)	-0.3262(4)	0.0355(3)	4.7(2)

der Fünfringebene herausgehoben. Das Vorliegen der exocyclischen C=N-Bindung wird durch den Bindungsabstand C1—N2 von 127.5 pm bestätigt. Der Wert stimmt sehr gut mit dem einer reinen, nicht-konjugierten C=N-Doppelbindung (≈ 127 pm⁹⁾) überein. Der Abstand C1—N1 ist wesentlich größer (140.6 pm) als der Abstand C1—N2 und schließt eine Konjugation mit der exocyclischen C=N-Bindung aus.

Für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in dem O—C2—N1-Teil des Rings ist ein Vergleich der Abstände O—C2 und C2—N1 mit denjenigen anderer Metalla-Heterocyclen aufschlußreich. Der O—C2-Abstand liegt mit 128.9 pm in der gleichen Größenordnung wie in dem Komplex **2** (129.4 pm)⁵⁾, ist jedoch erheblich kürzer als in der kationischen Verbindung **7** (138 pm)⁶⁾, in der allerdings das an Sauerstoff gebundene C-Atom sp³-hybridisiert ist. Der Metallacyclus ist in diesem Fall nicht planar; das Sauerstoffatom liegt etwa 30 pm über der von den restlichen Ringatomen gebildeten Ausgleichsebene. Der Abstand C2—N1 in **4b** differiert nur wenig von dem Abstand C1—N2 und stimmt praktisch überein mit der entsprechenden C—N-Bindungslänge in **2** (130.5 pm)⁵⁾. Man kann somit davon ausgehen, daß bezüglich der Elektronenverteilung in **4b** die Grenzform **A** dominiert, ein geringer Beitrag von **B** jedoch berücksichtigt werden muß. Die Basizität des Stickstoffatoms N1 wird dadurch auch erklärt.



Der C₅H₅-Ring und die Phenylringe sind innerhalb der Standardabweichungen planar. Die besten Ebenen der Cyclopentadienyl-Liganden und des Metalla-Heterocyclus (einschließlich der Atome N2 und C11) schließen einen Winkel von 62.3° ein. Die Co—C(C₅H₅)-Abstände schwanken zwischen 203.2 und 211.8 pm und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluß der Imid-Gruppierung, des Sauerstoffatoms und des Phosphans wider. Der kürzeste Abstand (Co—C8) findet sich *trans* zu O, die längsten Abstände (Co—C6/C7) *trans* zu C1. Eine vergleichbare Situation liegt in dem Komplex **8** vor¹⁰⁾, in dem Co—C(C₅H₅)-Abstände von 204—214 pm beobachtet werden. Der O—Co—C(O)-Winkel beträgt hier 84.9°, der Co—O—C(OR)-Winkel 113.0°, was den entsprechenden Werten in **4b** (83.2 bzw. 109.6°) sehr nahe kommt. Die Abstände Co—C1 und Co—P in **4b** liegen in dem Rahmen, der durch Vergleichswerte vorgegeben ist^{1,4,6,10,11)}.

Unser Dank richtet sich an die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und an den *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln. Frau U. Neumann und Fräulein R. Schedl danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Prof. Dr. U. Schubert und Herrn Dr. Ch. Burschka für wertvolle Diskussionen und Ratschläge bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff und in N₂-gesättigten, sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **3a**, **b** wurden nach Literaturangabe dargestellt⁸⁾.

(η^5 -Cyclopentadienyl)[4-(methylimino)-2-phenyl-1-oxa-3-aza-2-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt (**4a**): Eine Lösung von 361 mg (1.50 mmol) **3a** in 5 ml Benzol wird tropfenweise mit einer Lösung von 217 mg (1.50 mmol) Benzoylazid in 2 ml Benzol versetzt. Unter sofort einsetzender Gasentwicklung färbt sich die Lösung braun, und es scheidet sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Durch Zugabe von 10 ml Ether wird die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether und Pentan gewaschen und aus Aceton/Pentan umkristallisiert. Man erhält braune Kristalle. Ausb. 280 mg (52%).

C₁₇H₂₂CoN₂OP (360.3) Ber. C 56.67 H 6.16 Co 16.36 N 7.77

Gef. C 57.24 H 6.48 Co 16.02 N 7.41

(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-phenyl-4-(phenylimino)-1-oxa-3-aza-2-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt (**4b**): Die Darstellung erfolgt analog wie für **4a** beschrieben, jedoch in Aceton als Lösungsmittel. Die Verbindung fällt analysenrein aus der Reaktionslösung aus und muß nicht umkristallisiert werden. Ausb. 72%. — MS (70 eV); m/e = 422 (3%; M⁺), 200 (52; C₃H₅(PMe₃)Co⁺), 189 (100; (C₃H₅)₂Co⁺), 124 (52; C₃H₅Co⁺).

C₂₂H₂₄CoN₂OP (422.4) Ber. C 62.56 H 5.73 Co 13.95 N 6.63

Gef. C 61.68 H 6.00 Co 13.71 N 6.71

(η^5 -Cyclopentadienyl)[4-(methylimino)-2-phenyl-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (**5a**): Eine Lösung von 180 mg (0.50 mmol) **4a** in 2 ml Aceton wird mit 0.06 ml (0.60 mmol) CF₃CO₂H versetzt. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. wird der Rückstand in 2 ml Methanol gelöst, und zu der Lösung werden unter Rühren 100 mg (0.61 mmol) NH₄PF₆ gegeben. Es entsteht ein rotbrauner, luftstabiler Niederschlag, der zweimal mit kleinen Portionen Methanol sowie mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 185 mg (73%). Äquivalentleitfähigkeit Λ = 84 cm² · Ω^{-1} · mol⁻¹ (Nitromethan).

C₁₇H₂₃CoF₆N₂OP₂ (506.3) Ber. C 40.33 H 4.58 Co 11.64 N 5.53

Gef. C 40.07 H 4.67 Co 11.50 N 5.41

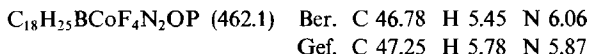
(η^5 -Cyclopentadienyl)[2-phenyl-4-(phenylimino)-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (**5b**): Die Darstellung erfolgt analog wie für **5a** beschrieben. Ausb. 79%. Äquivalentleitfähigkeit Λ = 80 cm² · Ω^{-1} · mol⁻¹ (Nitromethan).

C₂₂H₂₅CoF₆N₂OP₂ (571.4) Ber. C 46.25 H 4.41 Co 10.31 N 4.90

Gef. C 46.23 H 4.37 Co 10.37 N 4.88

(η^5 -Cyclopentadienyl)[3-methyl-4-(methylimino)-2-phenyl-1-oxa-3-azonia-2-buten-1,4-diyl](trimethylphosphan)cobalt-tetrafluoroborat (**6a**): Eine Lösung von 180 mg (0.50 mmol) **4a** in 3 ml Aceton wird mit 74 mg (0.50 mmol) frisch bereitetem [OMe₃]BF₄ versetzt. Nach 5 min Rühren wird die Reaktionslösung eingeengt, und 10 ml Ether werden zugegeben. Es

entsteht ein rotbrauner, luftstabiler Niederschlag, der aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Ausb. 173 mg (75%). Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = 87 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Nitromethan).



Röntgenstrukturanalyse von 4b¹³⁾: Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Ether in eine THF-Lösung von **4b** erhalten. Zelldaten: Orthorhombisch, $a = 1120.1(4)$, $b = 1154.9(6)$, $c = 1580.1(16)$ pm, $V = 2044 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, Raumgruppe $P2_1nb$ ($Z = 4$), $\rho(\text{ber.}) = 1.37 \text{ g/cm}^3$. Auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer wurden von einem Kristall der ungefähren Größe $0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}$ 1995 unabhängige Reflexe (Mo-K_α -Strahlung, $\lambda = 71.096 \text{ pm}$, Graphitmonochromator, ω -scan) im Bereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$ vermessen; davon wurden 1831 ($I > 2.96\sigma(I_0)$) als beobachtet klassifiziert. Die Meßdaten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur ($\mu = 9.7 \text{ cm}^{-1}$) unterworfen. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Patterson-Methode (Syntex-XTL). Alle Nicht-Wasserstoffatome und einige Wasserstoffatome wurden aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten; die restlichen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-Wasserstoffatome; Atomformfaktoren der ungeladenen Atome aus International Tables). Für 1831 Strukturaktoren ($F_o > 5.92\sigma(F_o)$, $w = (\sigma F)^{-2}$) konvergierte R_1 gegen 0.027 und R_2 (gewichtet) gegen 0.031. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine signifikanten Peaks.

¹⁾ VI. Mitteil.: U. Schubert, B. Heiser, L. Hee und H. Werner, Chem. Ber. **118**, 3151 (1985).

^{2a)} H. Werner, Pure Appl. Chem. **54**, 177 (1982). — ^{2b)} H. Werner, Angew. Chem. **95**, 932 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 927 (1983).

³⁾ H. Werner, B. Heiser und A. Kühn, Angew. Chem. **93**, 305 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 300 (1981); B. Heiser, A. Kühn und H. Werner, Chem. Ber. **118**, 1531 (1985).

⁴⁾ H. Werner, B. Heiser und Ch. Burschka, Chem. Ber. **115**, 3069 (1982).

⁵⁾ H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, Chem. Ber. **116**, 2848 (1983).

⁶⁾ H. Werner, B. Heiser, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **118**, 1517 (1985).

⁷⁾ H. Werner und B. Heiser, Chem. Ber. **118**, 2282 (1985).

⁸⁾ H. Werner, S. Lotz und B. Heiser, J. Organomet. Chem. **209**, 197 (1981).

⁹⁾ G. Häfelfinger, Chem. Ber. **103**, 2902 (1970), und dort zit. Lit.

¹⁰⁾ W. A. Herrmann, I. Steffl, M. L. Ziegler und K. Weidenhammer, Chem. Ber. **112**, 1731 (1979).

¹¹⁾ H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, J. Organomet. Chem. **272**, 251 (1984).

¹²⁾ Eine zur Bildung von **2** ähnliche $[2 + 3]$ -Cycloaddition eines (Carbonyl)rhodacboran-Anions mit Arylnitril-*N*-oxiden wurde kürzlich beschrieben: J. A. Walker, C. B. Knobler und M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3370 (1983).

¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51153, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[354/84]