

Metallorganische Lewis-Säuren, XV<sup>1)</sup>**Cyclodimerisierung von 2-Butin und 2-Pentin an Pentacarbonyl-(tetrafluoroborato)rhenium zu einem koordinierten Methylen-cyclobuten-Derivat**

Klaus Raab und Wolfgang Beck \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

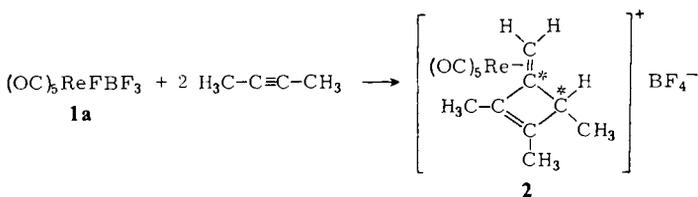
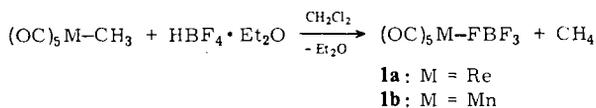
Eingegangen am 3. Februar 1984

**Organometallic Lewis Acids, XV<sup>1)</sup>****Cyclodimerization of 2-Butyne and 2-Pentyne at Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium to a Coordinated Methylenecyclobutene Derivative**

The reactions of pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium,  $(OC)_5ReFBF_3$  (**1a**), with 2-butyne and 2-pentyne give the methylenecyclobutene complexes  $[(OC)_5Re(C_8H_{12})]^+ BF_4^-$  (**2**) and  $[(OC)_5Re(C_{10}H_{16})]^+ BF_4^-$  (**3**). From **2**, **3** the methylenecyclobutene ligands can be liberated by halide ions.

Die Reaktionen von Metallcarbonylen mit Alkinen zeichnen sich durch große Variationsbreite aus; über  $\pi$ -Alkin-Komplexe kann z. B. Cyclisierung, Oligomerisierung von Alkinen, Bildung von Metallacyclen – auch unter Einschubung von CO – auftreten<sup>2)</sup>. Im Anschluß an unsere Untersuchungen über Reaktionen von Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium mit Alkenen<sup>1,3)</sup> interessieren uns auch entsprechende Umsetzungen mit Alkinen. Zunächst berichten wir über die Reaktion von  $(OC)_5ReFBF_3$  mit 2-Butin und 2-Pentin.

$(OC)_5ReFBF_3$  ist aus  $(OC)_5ReH$  oder  $(OC)_5ReCH_3$  durch  $H^-$ - bzw.  $CH_3^-$ -Abstraktion mit Trityltetrafluoroborat zugänglich<sup>3)</sup>. Eine weitere Methode fanden wir in der Umsetzung von  $(OC)_5MCH_3$  ( $M = Mn, Re$ ) mit Tetrafluoroborsäure-etherat.



Die Umsetzung verschiedener metallorganischer Lewis-Säuren z. B.  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoFBF}_3^4$ ,  $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{L}_2\text{Fe}(\text{Solvens})]^+ ^5$  führt zu kationischen  $\pi$ -Alkin-Komplexen. Mit 2-Butin und  $(\text{OC})_3\text{ReFBF}_3$  isolierten wir dagegen den Komplex **2** mit einem Methylencyclobuten-Liganden.

Über eine entsprechende Dimerisierung von Diethylacetylen, katalysiert mit  $[\text{HNi}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{O}_2\text{CCF}_3]$ , wurde von Inoue et al. berichtet<sup>6</sup>; neben Cyclootrimerisierungsprodukten wurde 1,2,3-Triethyl-4-ethyliden-1-cyclobuten beobachtet. Trimethylmethylencyclobuten bildet sich u. a. bei der thermischen Zersetzung von Tetramethylcyclobutadien-Nickelkomplexen<sup>7</sup>. Die Lewis-Säure  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{AlBr}_3$  katalysiert dagegen die Cyclisierung von Dimethylacetylen zu Hexamethyl-Dewarbenzol, Hexamethylbenzol, Octamethylcyclooctatetraen u. a.<sup>8</sup>; bei tiefen Temperaturen wurden Tetramethylcyclobutadien- $\sigma$ - $\text{AlX}_3$ -Komplexe isoliert<sup>9</sup>. Aus  $(\text{OC})_5\text{Cr}(\text{ether})$  und Methylpropiolat wurde u. a. ein Cyclobutencarben-Komplex erhalten<sup>13</sup>.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (TMS als interner Standard)

		$[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{C}_8\text{H}_{12})]\text{BF}_4^{\text{a, b}}$	Freies $\text{C}_8\text{H}_{12}^{\text{a-c}}$	Koordinationsverschiebung <sup>a)</sup>		
	A, B	4.43 d	} 2.1 H	4.35 s <sup>d)</sup>	0.9 H	0.08 oder 0.18
	A, B	4.41 s <sup>d)</sup>		4.25 s <sup>d)</sup>	1.0 H	0.16 oder 0.06
	C	3.88 m <sup>e)</sup>	1.0 H	2.90 m <sup>e)</sup>	0.9 H	0.98
	D	2.21 m	2.9 H	1.76 m	3.0 H	0.45
	E	1.77 m	3.0 H	1.59 m	3.0 H	0.18
	F	1.26 d	3.1 H	1.07 d	3.1 H	0.19
		$J_{\text{FC}} = 6.8 \text{ Hz}$	$J_{\text{FC}} = 6.8 \text{ Hz}$			
		$[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{Propen})]\text{BF}_4^{\text{a)}$	Freies Propen <sup>a)</sup>			
$\text{CH}_3$		2.55 d	1.68		0.87	
		$[(\text{OC})_3\text{Re}(1\text{-Penten})]\text{BF}_4^{\text{a)}$	Freies 1-Penten <sup>a)</sup>			
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)-$		2.91 m	2.01		0.90	
		$[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{C}_{10}\text{H}_{16})]\text{BF}_4^{\text{f)}$	Freies $\text{C}_{10}\text{H}_{16}^{\text{f, g)}$			
		$J[\text{Hz}]$	$J[\text{Hz}]$			
$=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array}$		4.97 q	6.0	4.79 q	7.3	
		4.95 q	6.0	4.70 q	7.3	
		4.77 q	6.0			
		4.71 q	6.0			
		$[(\text{OC})_3\text{Re}(\text{O}(\text{CH}_2)_4)]\text{BF}_4^{\text{h)}$	Freies $\text{O}(\text{CH}_2)_4^{\text{h)}$			
$\alpha\text{-CH}_2$		4.38 m	3.64 m			
$\beta\text{-CH}_2$		2.11 m	1.80 m			

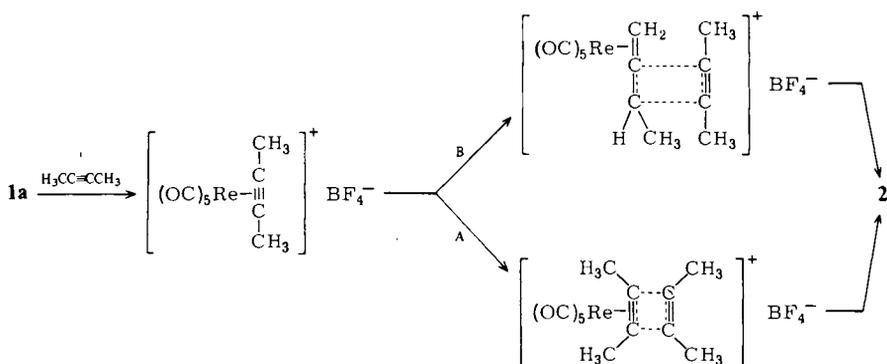
a) In  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . – b) Die Zuordnung von (D) und (E) erfolgte nach Lit.<sup>10b)</sup>. – c) Nach Zugabe von Natriumiodid zur  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Lösung von **2**. – d) Wegen kaum aufgelöster Kopplungen etwas verbreitert. – e) Breit. – f) In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . – g) Nach Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid zur  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **3**. – h) In  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  bei  $-51^\circ\text{C}$ .

Der Ligand in **2** wurde durch Umsetzung von **2** mit Halogenid ( $\text{NaI}$  in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ -Lösung oder  $\text{AsPh}_4\text{Cl}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) freigesetzt und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als 1,2,3-Trimethyl-4-methylen-1-cyclobuten an Hand dessen bekannter NMR-Daten<sup>10)</sup> identifiziert. Im Massenspektrum von **2**

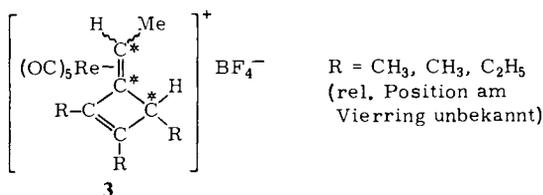
wird der Molekülpeak des freien Liganden gefunden. Der Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **2** mit denen des freien Liganden (Tab. 1) spricht für eine Bindung der exocyclischen Doppelbindung an das Rheniumatom. Bei einer Koordination der Cyclobuten-Doppelbindung sollten sich die Signale der Methylgruppen D und E (Tab. 1) gegenüber dem freien Liganden deutlich verschieben, wie z. B. für  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{Propen})]^+{}^{11)}$  und  $[(\text{OC})_5\text{Re}(1\text{-Penten})]^+{}^{11)}$  gefunden wurde. Die Koordinationsverschiebung der Methylgruppe beträgt für  $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{Propen})]^+$  0.87 ppm, die der allylischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe in  $[(\text{OC})_5\text{Re}(1\text{-Penten})]^+$  0.90 ppm, während für **2** nur 0.45 bzw. 0.18 ppm gefunden wird. Es ist zudem bekannt, daß höher alkylsubstituierte Alkene nur schwach koordinieren<sup>12)</sup>.

**2** enthält zwei chirale C-Atome. So könnten Diastereomere auftreten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** findet man jedoch keinen Hinweis dafür. Im IR-Spektrum (Tab. 2) lassen sich die charakteristischen Absorptionen ( $\nu\text{CO}$ ,  $\nu\text{C}=\text{C}$ ,  $\nu\text{BF}_4$ ) eindeutig zuordnen. Die  $\nu\text{C}=\text{C}$ -Bande der nicht koordinierten Doppelbindung wird bei  $1660\text{ cm}^{-1}$ , die der koordinierten wird erwartungsgemäß bei wesentlich kleineren Wellenzahlen ( $1528\text{ cm}^{-1}$ ) gefunden.

Folgender Reaktionsweg (A) – Bildung des Alkin-Komplexes, Cyclodimerisierung zu Tetramethylcyclobutadien und nachfolgende 1,3-H-Wanderung – erscheint plausibel. Eine Alternative (B) ist die Bildung eines Allen-Komplexes unter 1,3-H-Wanderung und [2 + 2]-Cycloaddition von 2-Butin an das koordinierte Allen.



Ein zu **2** analoger Komplex **3** entsteht aus  $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$  und 2-Pentin.



Auch hier läßt sich der Ligand  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  in **3** im Massenspektrum nachweisen. Im IR-Spektrum von **3** (Tab. 2) findet man die  $\nu\text{C}=\text{C}$ -Banden der freien und koordinierten  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung. Sowohl nach Reaktionsweg A wie nach B ist mit unsymmetrisch substituierten Alkinen eine Reihe von Isomeren (auch *E*- und *Z*-Isomere) möglich. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) von **3** (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $(\text{D}_3\text{C})_2\text{CO}$  bei 200 und 90 MHz) zeigen, daß mindestens vier Isomere auftreten, die alle die Ethylidengruppe besitzen. Über die Stellung der beiden Methyl- und des Ethyl-Ring-substituenten in den Isomeren ist aus den Spektren keine eindeutige Information zu entnehmen.

Tab. 2. IR-Daten

[(OC) <sub>5</sub> Re(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )]BF <sub>4</sub> 2	v(CO) <sup>a)</sup>	2162 m		2100 w	2057 s	2040 sh
	v(CO) <sup>b)</sup>	2163 m		2093 w	2040 s br	
	v(CH) <sup>c)</sup>	3075 w		2970 sh	2960 w	
		2925 w		2910 vw sh	2860 vvw	
	v(C=C) <sup>b)</sup>	1660 w		1528 m		
[(OC) <sub>5</sub> Re(C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )]BF <sub>4</sub> 3	v(BF <sub>4</sub> ) <sup>b)</sup>	1050 s				
	v(CO) <sup>a)</sup>	2161 m	2098 w	2058 s br	2030 w sh	
	v(CO) <sup>b)</sup>	2166 m		2108 m	2040 s br	
	v(CH) <sup>c)</sup>	3060 vvw		3010 vw sh	2970 w/m	
		2925 w		2880 w/vw		
[(OC) <sub>5</sub> Re(O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> )]BF <sub>4</sub>	v(C=C) <sup>b)</sup>	1658 w		1535 m		
	v(BF <sub>4</sub> ) <sup>b)</sup>	1050 s				
	v(CO) <sup>c)</sup>	2171 w		2105 w sh	2053 vs	
		2009 s		1992 s	1963 w sh	
	weitere Banden <sup>b)</sup>	1093 s		868 s		

a) In Nitromethan. – b) In Nujol. – c) In Hostaflon.

Für den aus **3** freigesetzten C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>-Liganden (im NMR-Experiment mit NaI oder AsPh<sub>4</sub>Cl) werden nur mehr zwei Isomere mit je einer Ethylidengruppe gefunden (Tab. 1). Dieser Befund weist auf die Bildung von Diastereomeren durch Re-Koordination hin.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, wofür wir herzlich danken.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in ausgeheizten Schlenkrohren unter sauerstoff- und wasserfreiem Argon ausgeführt. Die Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und Argon-gesättigt. Zur Trennung von Niederschlag und Lösungsmittel wurde auch eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenkrohre verwendet. Durch vorheriges Kühlen dieser Kunststoffeinsätze konnte auch bei tiefer Temperatur zentrifugiert werden. IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 325. – NMR-Spektren: Jeol FX 90Q und Bruker WP 200. – MS: Varian CH-7.

*Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium (1a)*: Neben der bereits beschriebenen Darstellung aus (OC)<sub>5</sub>ReCH<sub>3</sub> und Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> <sup>1)</sup> kann die Verbindung auch wie folgt erhalten werden:

1.74 g (5.10 mmol) (OC)<sub>5</sub>ReCH<sub>3</sub> werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 0.70 ml (5.1 mmol) Tetrafluoroborsäure (54proz. Lösung in Diethylether, bezogen von Merck) unter Rühren zugesetzt. Wenn rasch gearbeitet wird, kann hierfür eine Glaspipette verwendet werden. Sofort setzt heftige Methangasentwicklung ein. Nach etwa 20 min wird der farblose Niederschlag abzentrifugiert oder abgefritzt, mehrmals mit je 5–10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 93–97%.

Methan wurde IR-spektroskopisch in einer 10-cm-Gasküvette nachgewiesen. Völlig analog reagiert auch (OC)<sub>5</sub>MnCH<sub>3</sub> mit HBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> zu (OC)<sub>5</sub>MnFBF<sub>3</sub> <sup>1)</sup> (Ausb. 85–96%). Der freigesetzte Diethylether koordiniert nicht an das Mn- bzw. Re-Atom.

*Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)rhenium-tetrafluoroborat*: 140 mg (0.34 mmol) (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> werden in 2 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert und 2 Tage gerührt. Der farblose Komplex wird abzentrifugiert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 75%.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Re (485.2) Ber. C 22.28 H 1.66 Gef. C 22.05 H 1.89

*Pentacarbonyl(1,2,3-trimethyl-4-methylen-1-cyclobuten)rhenium-tetrafluoroborat (2)*: 0.59 g (1.43 mmol) (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> werden in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, mit 0.50 ml (6.4 mmol) 2-Butin

versetzt und bei 0 bis 5°C gerührt. Im Laufe von 1–2 d entsteht eine im allgemeinen klare, gelb-orangefarbene Lösung. Falls noch geringe Trübungen vorhanden sind, werden diese abzentrifugiert. In wenigen, günstigen Fällen, vor allem wenn die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung nur blaßgelb ist, kann durch sehr langsames Zutropfen von Diethylether ein farbloser Niederschlag gefällt werden. Er wird abzentrifugiert, mindestens noch einmal in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und durch Zutropfen von Ether gefällt. Da man bei tiefer gefärbten Lösungen auf diese Weise meist nur ein Öl erhält, geht man folgendermaßen vor: Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird abgezogen und das zurückbleibende, orangefarbene Öl i. Vak. getrocknet. Dieses wird in 8 ml THF bei 0°C unter Rühren rasch gelöst (der reine, kristalline Komplex löst sich viel weniger als das Öl) und danach auf –30°C abgekühlt. Ein farbloser Niederschlag beginnt auszukristallisieren. Nach ca. 1/2 h werden 15 ml Ether langsam zugetropft. Der manchmal noch etwas pappige Niederschlag wird bei –20°C abzentrifugiert, in 10 ml THF bei –20°C suspendiert und kurz gerührt. Der Komplex, der unter diesen Bedingungen nur teilweise in Lösung geht, wird durch Zutropfen von 6–10 ml Ether bei –20°C wieder vollständig gefällt und bei –20°C abzentrifugiert. Dieses Waschen mit THF/Ether bei –20°C wird insgesamt 2–4mal wiederholt. Schließlich wird das farblose 2 in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –20°C gelöst, von etwaigen geringen Trübungen abzentrifugiert und durch Zutropfen von ca. 30 ml Ether wieder gefällt. Der abgefrittete Niederschlag wird i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 45–80%.

2 kann auch durch Herstellen einer gesättigten Lösung in THF bei –10°C (für 0.1 g ca. 20–30 ml THF), Abkühlen auf –30°C und Aufkondensieren von Ether über die Gasphase umgefällt werden. Wenn 2 zu lange bei Raumtemp. in THF gelöst wird, bildet sich langsam der in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF praktisch unlösliche Komplex [(OC)<sub>5</sub>Re(O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)]BF<sub>4</sub> mit koordiniertem THF. Der Alkenkomplex [(OC)<sub>5</sub>Re(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)]BF<sub>4</sub> (2) entsteht auch bei der Einwirkung von 2-Butin auf festes (OC)<sub>5</sub>ReBF<sub>3</sub> ohne Lösungsmittel. Nach 4 Tagen wird das überschüssige, unveränderte 2-Butin i. Vak. abgezogen und der Komplex wie oben aufgearbeitet.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Re (521.2) Ber. C 29.96 H 2.32 Gef. C 30.00 H 2.84 (Darst. ohne Lösungsmittel)  
Gef. C 29.35 H 2.32 (Darst. in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

2 zumindest einige Tage im Festzustand an der Luft stabil. Die Verbindung bleibt farblos. Etwas verunreinigte Proben färben sich dagegen auch unter Schutzgas langsam blaß-orangegelb. Wird 2 mit KBr an der Luft sehr fein verrieben und eine KBr-Tablette gepreßt (200 bar, Preßdauer 3 bis 4 min), so entsteht (OC)<sub>5</sub>ReBr. Beim analogen Komplex 3 bewirkt Pressen mit KBr ebenfalls Substitution des Methencyclobutenderivats C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> durch Br<sup>–</sup>. Wenn weniger gründlich verrieben wird, findet diese Substitution kaum statt. – MS (EI, 70 eV, 60°C): *m/e* = 108 (70%, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>), 107 (22), 105 (14), 94 (20), 93 (100), 92 (20), 91 (71), 79 (39), 78 (22), 77 (63), 67 (17), 65 (33), 53 (34), 51 (29).

*Pentacarbonyl[ethyl(dimethyl)-4-ethyliden-1-cyclobuten]rhenium-tetrafluoroborat* (3): Eine Suspension von 0.64 g (1.55 mmol) (OC)<sub>5</sub>ReBF<sub>3</sub> in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit 0.60 ml (6.3 mmol) 2-Pentin versetzt und bei 5°C 2–3 d gerührt. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung. Bei Raumtemp. dauert die Reaktion nur etwa 5 h, der Anteil an öligen Produkten ist aber etwas höher. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der gelbe, ölige Rückstand in 10–15 ml THF bei 0°C gelöst. Nach Abkühlen auf –30°C beginnt ein Niederschlag auszufallen. Nach 1/2 h werden langsam 20 ml Diethylether zugetropft; der Niederschlag wird bei –25 bis –20°C abzentrifugiert, in 20 ml THF bei –20°C unter Rühren suspendiert und das nur teilweise in Lösung gegangene 3 durch Zutropfen von 15 ml Ether wieder gefällt. Das farblose 3 wird insgesamt 2–3mal wie oben beschrieben mit THF/Ether bei –20°C gerührt und jeweils abzentrifugiert. Schließlich wird 3 in ca. 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst (von Trübungen wird abzentrifugiert) und bei –20°C durch langsames Zutropfen von 25 ml Ether gefällt. Nach Trocknen bei Raumtemp. i. Hochvak. Ausb. 57–66%. – MS (EI, 70 eV, 80°C): *m/e* = 136 (46%, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub><sup>+</sup>), 121 (100), 107 (36), 106 (12), 105 (43), 93 (45), 91 (45), 79 (31), 77 (28), 67 (19), 41 (37), 39 (26).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Re (549.3) Ber. C 32.80 H 2.94 Gef. C 32.77 H 2.84

- <sup>1)</sup> XIV. Mittel.: K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1466 (1983).
- <sup>2)</sup> Vgl. z. B. Comprehensive Organometallic Chemistry, G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Hrsg.), Vol. 8, 9, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>3)</sup> K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, J. Organomet. Chem. **214**, 81 (1981).
- <sup>4)</sup> W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978); K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, J. Organomet. Chem. **222**, 251 (1981).
- <sup>5)</sup> D. L. Reger, K. A. Belmore, J. L. Atwood und W. E. Hunter, J. Am. Chem. Soc. **105**, 5710 (1983), und dort zit. Lit.
- <sup>6)</sup> Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto, Chem. Lett. **1978**, 911.
- <sup>7)</sup> R. Criegee, Angew. Chem. **74**, 703 (1962).
- <sup>8)</sup> W. Schäfer und H. Hellmann, Angew. Chem. **79**, 566 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 518 (1967).
- <sup>9)</sup> H. Hogeveen und D. M. Kok, Tetrahedron Lett. **21**, 659 (1980); C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay und J. B. Koster, J. Organomet. Chem. **78**, 69 (1974).
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> T. J. Katz und E. H. Gold, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1600 (1964); <sup>10b)</sup> H. Hüther und H. A. Brune, Org. Magn. Reson. **3**, 737 (1971).
- <sup>11)</sup> W. Beck und K. Raab, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>12)</sup> M. Herberhold, Metal  $\pi$ -Complexes, Vol. II, S. 130, Elsevier Amsterdam 1974.
- <sup>13)</sup> H. Berke, P. Härter, G. Huttner und L. Zsolnai, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 929 (1981).

[38/84]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1984 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

**Valid for users in the U.S.A.:** The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee Lists« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.  
Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.