

**3:** Auf 1,2 g (1 mMol)  $L_4Pt^0$  werden, wie beschrieben, 10 ml Methylchlorosilan destilliert und die Suspension nach dem Auftauen während zweier Std. im Bad von 25° gerührt. Entwickelter Wasserstoff: 12,8 ml NB. (57%). Methylchlorosilan wird i. Vak. abgezogen, Hexan aufdestilliert und der Komplex über eine Glasfritte unter Argon filtriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Hexan und Trocknen bei 35° i. Hochvak.: 0,76 g (92%) **3**.

$C_{74}H_{66}Cl_4P_4Pt_2Si_2$	Ber. C 53,30	H 3,99	Cl 8,51	P 7,43%
(1667,4)	Gef. „ 53,08	„ 4,01	„ 8,55	„ 7,38%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Fink*, *Helv. 54*, 1304 (1971).  
 [2] *J. Chatt, C. Eaborn & P. N. Kapoor*, *J. chem. Soc. (A)* 1970, 881.  
 [3] *Keiji Yamamoto, Tamio Hayashi & Makoto Kumada*, *J. organometal. Chemistry* 28, C37 (1971).  
 [4] *C. D. Cook & G. S. Jauhal*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1464 (1968).  
 [5] *Inorganic Syntheses XI*, 105.

## 238. B, B, B-Trimethyl-N, N, N-triäthylborazin- und B, B, B-Triäthyl-N, N, N-trimethylborazin-molybdäntricarboxyl<sup>1)</sup>

von **K. Deckelmann** und **H. Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(20. IX. 71)

*Summary.* The title compounds have been prepared in low yields starting with *cis*-( $CH_3CN$ )<sub>3</sub>-Mo(CO)<sub>3</sub> or Mo(CO)<sub>6</sub> (photochemical route). The new complexes are generally less stable than the corresponding hexaalkylborazine-chromium compounds and react very smoothly with *Lewis* bases by cleavage of the borazine-metal bond. The IR.-spectra indicate the similarity of type of bonding in hexaalkylborazine-molybdenum and -chromium complexes.

1. *Einleitung.* Über Darstellung und Eigenschaften von Hexaalkylborazin-chrom-tricarboxylen – der ersten Gruppe von Übergangsmetall-Komplexen des «anorganischen Benzols» – hatten wir in letzter Zeit mehrfach ausführlich berichtet [2–6]. Trotz intensiven Bemühungen war es uns zunächst nicht gelungen, ausgehend von Mo(CO)<sub>6</sub> oder *cis*-( $CH_3CN$ )<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> einen stabilen Hexaalkylborazin-molybdäntricarboxyl-Komplex zu isolieren; spätere Arbeiten (in deren Rahmen eine Reihe neuer Tris-nitril-metall-tricarboxyle, *cis*-(RCN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>, dargestellt wurden [7]) hatten ebenfalls keinen Erfolg. Erst die systematische Variation der Umsetzungsbedingungen brachte das erhoffte Resultat [8]. Wir berichten im folgenden über Darstellung und Eigenschaften der vorher unbekanntenen B, B, B-Trimethyl-N, N, N-triäthylborazin- und B, B, B-Triäthyl-N, N, N-trimethylborazin-molybdäntricarboxyle (I bzw. II).

2. *Darstellung der Komplexe I und II.* *cis*-( $CH_3CN$ )<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> (wie *cis*-( $C_6H_5CN$ )<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> [7]) reagiert unter den Bedingungen, unter denen *cis*-( $CH_3CN$ )<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> nahezu quantitativ  $R_3B_3N_3R_3'Cr(CO)_3$  ergibt [3] [4], nicht mit B, B, B-Trimethyl-N, N, N-triäthyl- und B, B, B-Triäthyl-N, N, N-trimethylborazin. Bei Ansätzen ohne

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung über «Metallkomplexe mit anorganischen  $\pi$ -Donatoren», siehe auch [1]; 3. Mitteilung siehe [2].

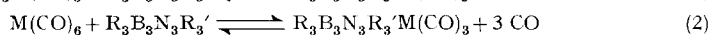
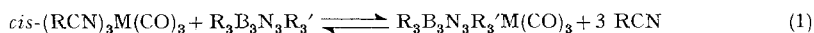
Solvens, bei 10–15 Torr, zeigte sich erst nach mehrstündigem Rühren eine schwach orange Farbe in dem in grossem Überschuss verwendeten Borazin-Derivat. In der heterogenen Mischung [*cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> ist in (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wie auch in Aromaten sehr wenig löslich] schien die feste Ausgangssubstanz nur an der Oberfläche langsam zu reagieren, wobei jedoch nur sehr geringe Mengen der gesuchten Borazin-Molybdän-Komplexe entstanden.

Als Ausweg bot sich hier an, *cis*-(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> in möglichst kleinen Portionen zum flüssigen Borazin-Derivat hinzugeben, was am besten durch langsames Zutropfen einer Lösung des Molybdänkomplexes in 1,2-Dichloräthan geschieht. Dabei muss man bei einem Vakuum von 10<sup>-1</sup> bis 10<sup>-2</sup> Torr arbeiten, damit das 1,2-Dichloräthan rasch aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Man erhält so den Tris-nitril-Komplex als sehr fein verteilte Suspension im Borazin; bei einer Reaktionsdauer von ca. 200 Min. erreicht man eine Ausbeute von etwa 5%. Neben den Komplexen I und II entstanden stets grössere Mengen einer nicht näher untersuchten schwarzen Substanz, wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt der Borazin-Komplexe. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, dass auch Hexaalkylborazinchromtricarbonyl sich in Anwesenheit von chlorierten Kohlenwasserstoffen ziemlich rasch zersetzen [5].

Die Darstellung der Komplexe I und II gelingt auch durch Umsetzung des Dioxan-Addukts [(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> [7] mit R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>3</sub>' sowie photochemisch [2] aus Mo(CO)<sub>6</sub> und den beiden Borazin-Derivaten. Bei letzterem Verfahren erwies es sich im Gegensatz zu der Synthese von (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> (III) und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> (IV) [7] als günstig, nicht in reinem Borazin, sondern in Cyclohexan-Lösung zu arbeiten. Dadurch wird [Mo(CO)<sub>6</sub> ist in R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>3</sub>' wenig löslich] die Konzentration des Hexacarbonyls in der Reaktionsphase erhöht und zugleich die Aufarbeitung wesentlich erleichtert. Nach 2 Std. Bestrahlung bei 10–15° und 20 Torr beträgt die Ausbeute an I bzw. II ca. 5%. Längere Bestrahlung erhöht nach Aussage von IR.-Messungen möglicherweise die Ausbeute der Komplexe *in Lösung*; sie führt jedoch gleichzeitig zu verstärkter Molybdänabscheidung, was die Aufarbeitung erheblich erschwert.

Es sei noch erwähnt, dass bei der photochemischen Synthese von I und II aus Mo(CO)<sub>6</sub> und R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>3</sub>' intermediär Metallpentacarbonyl-Verbindungen der vermutlichen Zusammensetzung R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>3</sub>'Mo(CO)<sub>5</sub> entstehen, die durch eine intensive CO-Bande (Rasse E) bei ~1950 cm<sup>-1</sup> sowie durch eine schwächere (Rasse A<sub>1</sub><sup>(2)</sup>) bei ~2080 cm<sup>-1</sup> im IR.-Spektrum nachweisbar sind. Die Lösungen dieser Verbindungen in R<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>R<sub>3</sub>' sind längere Zeit stabil; bei Entfernen des überschüssigen Borazins tritt allerdings rasche Zersetzung ein.

Insgesamt lässt sich sagen, dass es bei der Darstellung der Hexaalkylborazin-Molybdän-Komplexe I und II noch mehr als bei der Synthese der analogen Chrom-Verbindungen darauf ankommt, die Gleichgewichte (1) und (2) durch Wahl geeigneter Bedingungen auf die Seite der gewünschten Reaktionsprodukte zu verschieben. Diesem Ziel dient insbesondere das Arbeiten im Vakuum sowie die Verwendung eines grösseren Überschusses an Borazin; eine Steigerung der Temperatur bringt wegen der Zunahme der Zersetzung keinen Vorteil.



3. *Eigenschaften der Komplexe.* I und II sind hellgelbe, in unpolaren Solvenzien wie Cyclohexan (ca. 4 mg pro ml) und Hexan (ca. 2 mg pro ml) nur mässig lösliche Feststoffe. Ihre Lösungen sind gegen Luftspuren extrem empfindlich, aber auch ohne Luftwirkung werden sie bei Raumtemperatur im Laufe von mehreren Stunden schwarz. Chlorierte Kohlenwasserstoffe bewirken sehr rasch völlige Zersetzung. In polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran und Äther tritt Spaltung der Borazin-Molybdän-Bindung ein; es bilden sich dabei vermutlich intermediär Verbindungen des Typs  $cis\text{-L}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  (L = Solvens). In Benzol findet bei  $\sim 25^\circ$  innerhalb weniger Minuten ein vollständiger Ringaustausch unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$  statt. Eine Verdrängung von Borazin durch Aromat erfolgt auch mit Chlorbenzol, während die Umsetzung mit Brombenzol nicht eindeutig verläuft und die Einwirkung von Jodbenzol ausschliesslich zu Zersetzungsprodukten führt.

Die Komplexe I und II zersetzen sich ab  $100^\circ$  beim Erhitzen im Hochvakuum. Sie sind nicht nur in Lösung, sondern auch in Substanz sehr luftempfindlich. Wird etwas feinverteilter Komplex auf dem Spatel durch die Luft bewegt, so kann rasche Oxydation unter Aufflammen eintreten. Bei  $-40^\circ$  unter hochgereinigtem Stickstoff konnten die Komplexe 3 Monate ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. Im Gegensatz zu I und II sind die analogen Chromkomplexe III und IV an Luft einige Tage beständig. Ein Ligandenaustausch von III oder IV mit Benzol unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  findet ebenfalls sehr viel langsamer statt und verläuft bei Raumtemperatur selbst bei einem grossen Benzolüberschuss nicht vollständig. In der kinetischen Stabilität unterscheiden sich  $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_3'\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_3'\text{Mo}(\text{CO})_3$  offensichtlich wesentlich mehr als die entsprechenden Aromaten-Metallkomplexe.

In den IR.-Spektren von I und II in Cyclohexan-Lösung findet man im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich jeweils 2 scharfe Banden im ungefähren Intensitätsverhältnis 1:2, wie es für eine Molekel der lokalen Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  zu erwarten ist (s. Tab. 1). Die CO-Valenzschwingungen liegen nur um wenige Wellenzahlen höher als bei den entsprechenden Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonylen; der Einfluss des Zentralmetalls auf die Bandenlage ist also – zumindest in den Lösungsspektren – sehr gering<sup>1)</sup>. In den in KBr erhaltenen Spektren (siehe Tab. 2) treten ähnlich wie bei den Verbindungen (Aromat) $\text{Cr}(\text{CO})_3$  [9] [10] und  $cis\text{-}(\text{RCN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  [6] Aufspaltungen der CO-Banden ein, die vermutlich auf Kristalleffekte zurückzuführen sind.

Tabelle 1. CO-Valenzschwingungen der Komplexe  $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_3'\text{M}(\text{CO})_3$  in Cyclohexan (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	[A <sub>1</sub> ]	[E]	Verbindung	[A <sub>1</sub> ]	[E]
$(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (I)	1966	1873	$(\text{CH}_3)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (III)	1962	1867
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (II)	1967	1874	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (IV)	1963	1868

<sup>1)</sup> Der Einfluss des zentralen Metallatoms auf die Bindungsverhältnisse ist eher bei einem Vergleich der CO-Valenzkraftkonstanten  $k$  (berechnet nach der *Cotton-Kraihanzel*-Näherung aus den CO-Valenzschwingungen in Cyclohexan) zu erkennen. Die Kraftkonstanten betragen für I und II:  $k = 14,65$  und  $14,66$   $\text{mdyn}/\text{\AA}$ , für III und IV:  $k = 14,56$  und  $14,58$   $\text{mdyn}/\text{\AA}$ . Eine grössere CO-Valenzkraftkonstante für M = Mo bedeutet eine stärkere C–O- und damit eine schwächere M–C-Bindung. Die geringere (thermodynamische und kinetische) Stabilität der Komplexe I und II gegenüber III und IV stimmt mit diesem Ergebnis überein.

Tabelle 2. IR.-Daten der Borazine  $R_3B_3N_3R_3'$  und der Komplexe  $R_3B_3N_3R_3'M(CO)_3$  in KBr (in  $cm^{-1}$ )

Verbindung	$\nu(CO)$		$\nu(BN)$	$\nu(NC)$	$\nu(BC)$
$(CH_3)_3B_3N_3(C_2H_5)_3$ I	1942	1856	1420	1048	886
		1840	1375	1033	878
		1848	1386	1037	881
$(C_2H_5)_3B_3N_3(CH_3)_3$ III	1953	1852	1408*	1010	
		1836	1355	1007	
II	1954	1823			
		1836			
		1823			
IV	1944	1834	1357*	1009	

\*) Die früher [4] von uns angegebenen Werte, die mit einem wesentlich schlechter auflösenden IR.-Gerät erhalten wurden, sind damit um einige Wellenzahlen zu korrigieren.

Die Ähnlichkeit zwischen den Hexaalkylborazin-molybdän- und Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonylen in bezug auf Lage und Intensität der IR.-Banden gilt nicht nur für den Bereich zwischen 2000 und 1700  $cm^{-1}$ , sondern auch für denjenigen zwischen 1500 und 700  $cm^{-1}$ , speziell für die BN-, NC- und BC-Valenzschwingungen (Tab. 2). Wichtig ist vor allem, dass die Erniedrigung der BN-Bande um ca. 40–50  $cm^{-1}$  in I und II gegenüber den freien Borazin-Derivaten recht genau der Erniedrigung der CC(Ring)-Valenzschwingung der aromatischen Liganden  $C_6R_6$  in den Komplexen  $C_6R_6Mo(CO)_3$  entspricht [10] [11]. Die schon früher von uns geäußerte Ansicht [4], dieser Befund könne im Sinne einer Analogie der Bindungsverhältnisse in den Verbindungen  $R_3B_3N_3R_3'M(CO)_3$  und  $C_6R_6M(CO)_3$  gedeutet werden (d. h. das Borazin würde in den dargestellten Halbsandwich-Komplexen als  $\pi$ -Donator fungieren), ist kürzlich durch die Röntgen-Strukturanalyse von  $B_3N_3(C_2H_5)_6Cr(CO)_3$  [12] nachdrücklich bestätigt worden.

Eine Analyse der Massenspektren von I und II war bisher nicht möglich. Trotz aller erdenklichen Vorsichtsmassnahmen konnten in den Spektren lediglich vom freien Liganden  $R_3B_3N_3R_3'$  herrührende Ionen beobachtet werden. Man muss daraus schliessen, dass die Verbindungen nicht ohne thermische Zersetzung zu verflüchtigen sind, was auch mit den vergeblichen Sublimationsversuchen übereinstimmt. Dass in den massenspektroskopisch vermessenen Proben tatsächlich die Hexaalkylborazin-molybdäntricarbonyle vorlagen, wurde durch folgenden Versuch belegt: Ein Teil der auch in die Ionenquelle eingeführten Substanz wurde in einem Schlenk-Rohr einige Minuten mit etwas Mesitylen gerührt und danach der überschüssige Aromat im Vakuum entfernt. Das Massenspektrum des Rückstandes zeigte sehr deutlich den Molekelpik von  $s-C_6H_3(CH_3)_3Mo(CO)_3$  bei  $m/e$  302 sowie die daraus entstehenden Fragment-Ionen.

Herrn Doz. Dr. J. Müller, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München, und Herrn N. Bild, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, danken wir sehr herzlich für die Aufnahme der Massenspektren; Frau M. Mahrer und Herrn M. Barth für die Durchführung der C-, H- und N-Analysen. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützte in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

**Experimentelles.** – Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff und in stickstoffgesättigten, über  $CaH_2$  getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen *cis*- $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$  [7],  $[(CH_3CN)_3Mo(CO)_3]_2 \cdot C_4H_8O_2$  [7],  $(CH_3)_3B_3N_3(C_2H_5)_3$  [13]

und  $(C_2H_5)_3B_3N_3(CH_3)_3$  [14] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die IR.-Spektren wurden mit einem Spektrometer *Beckman* IR-12 aufgenommen.

*Komplexe I und II. – Methode 1.* In einem 100-ml-Kölbchen mit seitlichem Hahnansatz und aufgesetzter G4-Stickstoff-Fritte werden 15 ml (58,5 mMol) Borazin vorgelegt. 500 mg (1,65 mMol) *cis*- $(CH_3CN)_3Mo(CO)_3$ , die sich auf der Frittenplatte befinden, werden mit insgesamt 250 ml 1,2-Dichloräthan nach und nach gelöst und im Laufe von ca. 3 Std. zum Borazin getropft. Das 1,2-Dichloräthan wird durch das ständig angelegte Vakuum von ca.  $10^{-2}$  Torr sehr rasch aus dem Kölbchen entfernt, das in ein Wasserbad von ca. 20° taucht. Nach dem Zutropfen werden noch vorhandenes Lösungsmittel sowie überschüssiges Borazin im Hochvakuum bei ca. 60° in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert. Der im Kölbchen verbleibende feste Rückstand wird mit wenig kaltem Pentan gewaschen, auf eine Extraktionsfritte gebracht und der Komplex  $R_3B_3N_3R_3Mo(CO)_3$  bei Raumtemperatur mit Cyclohexan (UV.-rein) extrahiert. Nach dem sofortigen Abziehen des Cyclohexans bleibt I bzw. II als gelbes Pulver zurück. Ausbeute: 25 mg (4% d. Th.). Zers.-Pkt. unter  $N_2$  bei 110-120°.

*Methode 2.* 500 mg (0,72 mMol)  $[(CH_3CN)_3Mo(CO)_3]_2 \cdot C_4H_8O_2$  werden in einem bauchigen, ca. 50 ml fassenden *Schlenk*-Rohr *sorgfältig zerrieben* und danach in 10 ml (39 mMol) Borazin suspendiert. Nach Anlegen eines Vakuums von ca.  $10^{-2}$  Torr wird die Mischung 24 Std. im Bad von ca. 40° gerührt und dann wie bei Methode 1 aufgearbeitet. Ausbeute: 30 mg (4,7%).

*Methode 3.* In eine *Woulfe*'sche Flasche mit eingesetzter Quecksilberdampf Lampe (*Philips* HPK 125 W; K9), die von einem Quarzkühlmantel umgeben ist, werden 1,3 g (4,95 mMol) frisch sublimiertes  $Mo(CO)_6$ , 25 ml (97,5 mMol) Borazin sowie 400 ml Cyclohexan (UV.-rein) gegeben und bei ca. 10-15° gerührt. Nach Anlegen des Wasserstrahlvakuums wird die Lösung 2 Std. bestrahlt. Danach werden Cyclohexan und nicht umgesetztes Borazin im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit 5 ml Pentan aufgeschlämmt und auf eine Extraktionsfritte übergeführt. Nach nochmaligem Waschen mit wenig Pentan wird der Komplex  $R_3B_3N_3R_3Mo(CO)_3$  bei Raumtemperatur mit Cyclohexan extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und der gelbe Rückstand im Hochvakuum von restlichem  $Mo(CO)_6$  befreit. Ausbeute: 80 mg (4,2%).

$C_{12}H_{24}B_3MoN_3O_3$	Ber. C 37,27	H 6,26	N 10,86%
Komplex I	Gef. „ 37,89	„ 6,37	„ 10,99%
Komplex II	Gef. „ 37,99	„ 6,29	„ 10,88%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Werner & K. Deckelmann*, Proceedings of the XIII. International Conference on Coordination Chemistry, Cracow-Zakopane, 1970, p. 153.
- [2] *K. Deckelmann & H. Werner*, *Helv.* 53, 139 (1970).
- [3] *R. Prinz & H. Werner*, *Angew. Chem.* 79, 63 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 91 (1967).
- [4] *H. Werner, R. Prinz & E. Deckelmann*, *Chem. Ber.* 102, 95 (1969).
- [5] *E. Deckelmann & H. Werner*, *Helv.* 52, 897 (1969).
- [6] *H. Werner, E. Deckelmann & K. Deckelmann*, Vortragsberichte zum Symposium «Koordinationschemie der Übergangselemente», Sektion C, S. 202-208, Jena 1969.
- [7] *H. Werner, K. Deckelmann & U. Schönenberger*, *Helv.* 53, 2002 (1970).
- [8] *K. Deckelmann*, Dissertation Univ. Zürich, 1971.
- [9] *R. D. Fischer*, *Chem. Ber.* 93, 165 (1960); *H. J. Buttery, G. Keeling, S. F. A. Kettle, I. Paul & P. J. Stampfer*, *J. chem. Soc. (A)* 1969, 2077, 2224; 1970, 471.
- [10] *H. P. Fritz*, Habilitationsschrift Technische Hochschule München, 1962.
- [11] *J. P. Mortensen*, Dissertation Technische Hochschule München, 1960.
- [12] *G. Huttner & B. Krieg*, *Angew. Chem.* 83, 541 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 512 (1971).
- [13] *K. Ito, H. Watanabe & M. Kubo*, *J. chem. Physics* 34, 1043 (1961).
- [14] *D. T. Haworth & L. F. Hohnstedt*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3860 (1960).