

## DERIVATE DES BORABENZOLS

### XVI \*. (BORINATO)(CYCLOBUTADIEN)COBALT-KOMPLEXE MIT TETRAMETHYL- UND TETRAPHENYLCYCLOBUTADIEN-LIGANDEN. SYNTHESE, ELEKTROPHILE AROMATISCHE SUBSTITUTION UND RINGGLIEDSUBSTITUTION AM BORINATO-LIGANDEN

G.E. HERBERICH \* und A.K. NAITHANI

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1, D-5100 Aachen (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Juli 1982)

#### Summary

The preparation of (borinato)(cyclobutadiene)cobalt complexes from the reactions of  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$  with acetylenes  $\text{C}_2\text{R}'_2$ , and of  $[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]\text{Co}(\text{CO})_2\text{I}$  with  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) is described.

In electrophilic substitution reactions  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$  (IVa) is more reactive than ferrocene.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  effects H/D-exchange in the  $\alpha$ -position of the borabenzene ring within a few minutes at ambient temperature and in the  $\gamma$ -position within less than four hours. Friedel-Crafts acetylation with  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AsCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  affords the 2-acetyl and the 2,6-diacetyl derivative of IVa. With the more active catalyst  $\text{AlCl}_3$ , ring-member substitution is effected to give cations  $[\text{Co}(\text{arene})(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]^+$  (arene =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ ). Vilsmeier formylation gives the 2-formyl derivative of IVa. The acyl derivatives  $\text{Co}(2\text{-R}^1\text{CO-6-R}^2\text{C}_5\text{H}_3\text{BCH}_3)[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$  ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3\text{CO}$  and  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ) transform to the corresponding cations  $[\text{Co}(\textit{ortho}\text{-R}^1\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]^+$  in superacidic media. The mechanistic relationship between acylation and ring-member substitution is discussed in detail.

#### Zusammenfassung

Die Darstellung von (Borinato)(cyclobutadien)cobalt-Komplexen aus den Reaktionen von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$  mit Acetylenen  $\text{C}_2\text{R}'_2$  und von  $[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]\text{Co}(\text{CO})_2\text{I}$  mit  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BR})$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) wird beschrieben.

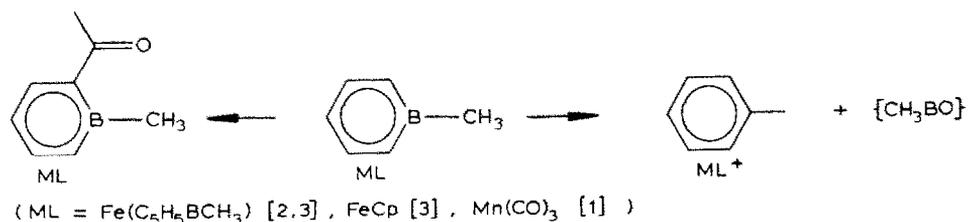
In elektrophilen Substitutionsreaktionen ist  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$  (IVa)

\* Für XV. Mitteilung siehe Lit. 1.

reaktiver als Ferrocen.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  bewirkt bei Raumtemperatur H/D-Austausch in der  $\alpha$ -Position des Borabenzol-Rings innerhalb weniger Minuten und in der  $\gamma$ -Position in weniger als vier Stunden. Friedel-Crafts-Acetylierung mit  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AsCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  liefert das 2-Acetyl- und das 2,6-Diacetyl-Derivat von IVa. Mit dem aktiveren Katalysator  $\text{AlCl}_3$  erhält man unter Ringgliedsstitution die Kationen  $[\text{Co}(\text{aren})(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]^+$  ( $\text{aren} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$ ). Vilsmeier-Formylierung ergibt das 2-Formyl-Derivat von IVa. Die Acyl-Derivate  $\text{Co}(2\text{-R}^1\text{CO-6-R}^2\text{C}_5\text{H}_3\text{BCH}_3)(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)$  ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3\text{CO}$  und  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ) wandeln sich in supersauren Medien in die entsprechenden Kationen  $[\text{Co}(\text{ortho-R}^1\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]^+$  um. Die mechanistische Beziehung zwischen der Acylierung und der Ringgliedsstitution wird ausführlich diskutiert.

Einige (Borinato)metall-Komplexe sind wie die entsprechenden (Cyclopentadienyl)metall-Komplexe der elektrophilen aromatischen Substitution zugänglich [2]. Unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Acetylierung ergeben sich gemäss Schema 1 entweder 2-Acetyl-Derivate [1,2] oder Produkte der Ringgliedsstitution [1,3]. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten ist noch ungeklärt.

SCHEMA 1



(Cyclopentadienyl)(tetraphenylcyclobutadien)cobalt erlaubt ähnlich wie Ferrocen eine Vielfalt elektrophiler aromatischer Substitutionsreaktionen [4]. Aus diesem Grund haben wir Synthesen für die Titelverbindungen gesucht, um an diesen das Verhalten koordinierter Borabenzol-Ringe bei elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen weiter untersuchen zu können.

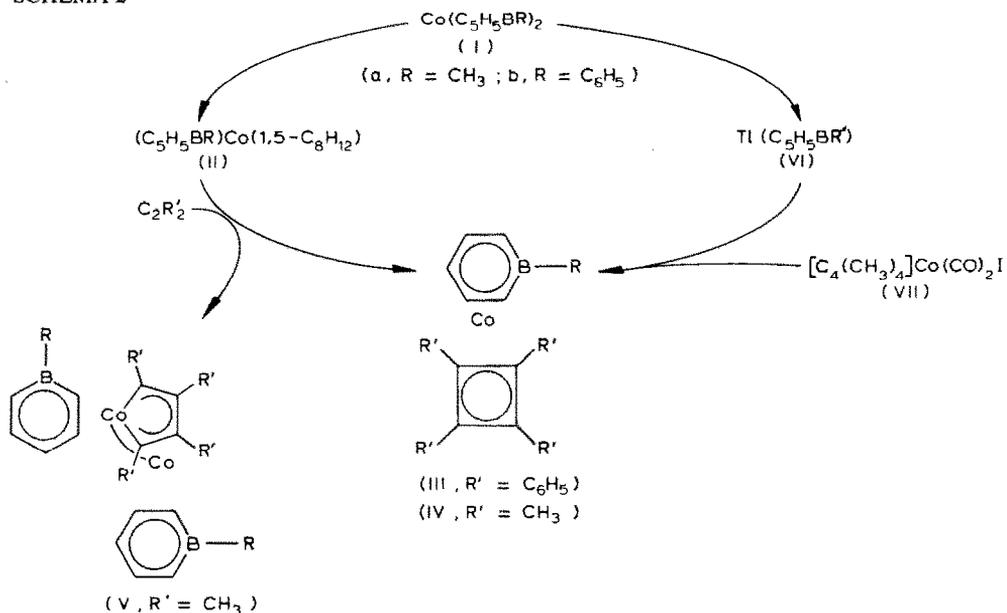
### Die Darstellung der Titelverbindungen

Als Ausgangsmaterial dienen jeweils die Bis(borinato)cobalt-Komplexe (I) [5], die gemäss Schema 2 nach zwei Methoden in (Borinato)(cyclobutadien)cobalt-Derivate überführt werden können.

Unter drastischen Bedingungen reagiert Ia mit Diphenylacetylen langsam ( $150^\circ\text{C}$ , 7 d, 58% Umsatz) zum Tetraphenylcyclobutadien-Komplex IIIa [6], dem einzigen bisher bekannten Vertreter der Titelverbindungsklasse. Es ist zweckmässiger, die Komplexe I durch Reduktion mit Alkalimetallen in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien zunächst in die reaktiveren (1,5-Cyclooctadien)-Komplexe II zu überführen, wie für IIb bereits bekannt [7]. Diese liefern dann beim Erhitzen mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  sehr sauber die Tetraphenylcyclobutadien-Komplexe III.

In analoger Weise wurde versucht, die (1,5-Cyclooctadien)-Komplexe II mit

SCHEMA 2



2-Butin in die Tetramethylcyclobutadien-Komplexe zu überführen. Tatsächlich erhielt man in der Methyl-Reihe hauptsächlich Hexamethylbenzol neben wenig von der tiefgrünen Zweikernverbindung Va; das Zielprodukt IVa konnte nicht nachgewiesen werden. In der Phenyl-Reihe tritt die Cyclotrimerisierung etwas zurück; man erhielt neben Hexamethylbenzol eine mässige Ausbeute an IVb und wenig von der Zweikernverbindung Vb. Die Cyclotrimerisierung von Acetylenen am (Cyclopentadienyl)cobalt-Fragment ist gut untersucht [8–11]. Hier zeigt sich nun, dass sich (Borinato)cobalt-Fragmente ähnlich verhalten; der grosse Einfluss des Substituenten am Bor ist jedoch bemerkenswert.

Eine präparativ gute Alternative zur Darstellung der Tetramethylcyclobutadien-Komplexe IV bietet die Umsetzung der Thallium-borinate VI [12] mit  $[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]\text{Co}(\text{CO})_2\text{I}$  (VII) [13], die wie bei der Umsetzung mit  $\text{TlC}_5\text{H}_5$  [14] mit hohen Ausbeuten abläuft.

## Reaktivität

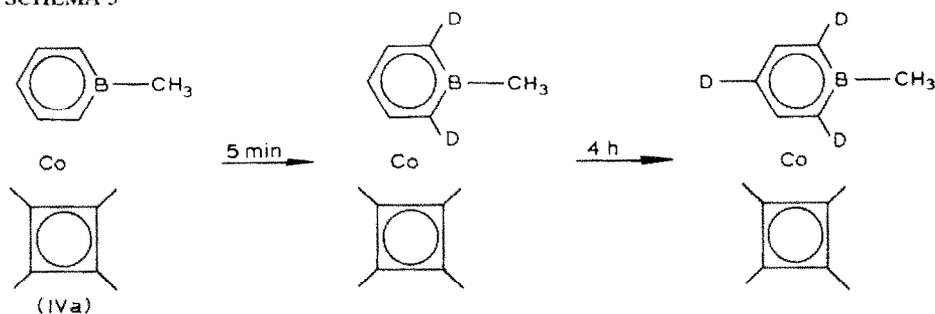
### *H/D-Austausch an IVa*

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Experiment zeigen Lösungen von IVa in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  bei  $23^\circ\text{C}$  schnellen H/D-Austausch der Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Bor und langsameren Austausch des Protons in  $\gamma$ -Stellung gemäss Schema 3. Damit ist erstmals eine elektrophile Substitution in der  $\gamma$ -Stellung eines Borinato-Liganden nachgewiesen worden.

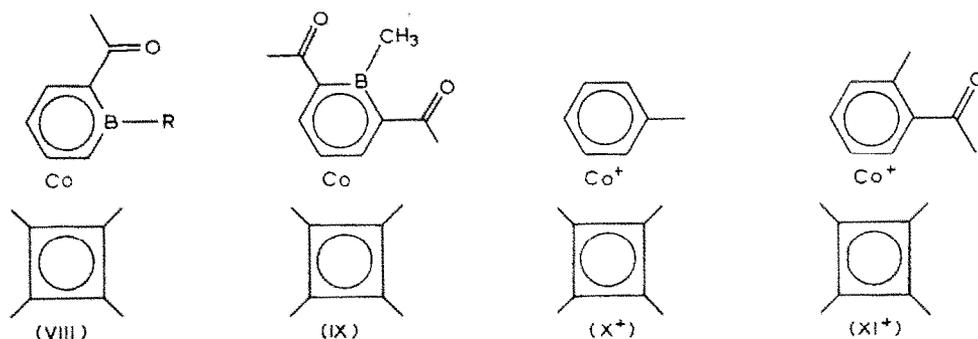
### *Acylierung und Ringgliedsstitution*

Unter den Bedingungen der Friedel–Crafts-Acylierung reagieren die (Borinato)(cyclobutadien)cobalt-Komplexe IV sehr gut und liefern je nach Reaktionsbedingungen Acylierungsprodukte VIII und IXa und/oder Ringglied-

## SCHEMA 3



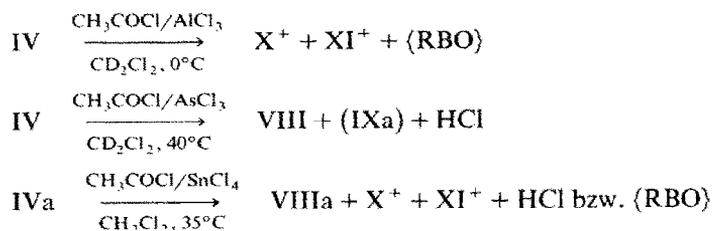
substitutionsprodukte  $X^+$  und  $XI^+$ . Die Reaktion wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Rohr un-



(a, R =  $\text{CH}_3$ ; b, R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

tersucht und in drei typischen Situationen auch präparativ durchgeführt. Das Ergebnis ist in Schema 4 zusammengefasst.

## SCHEMA 4



Mit einem Überschuss des Acetylierungsmittels  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ , d.h. unter stark sauren Bedingungen, entstehen ausschliesslich die kationischen Ringglied-substitutionsprodukte  $X^+$  und  $XI^+$ . Die Methyl-Verbindung IVa reagiert deutlich schneller als die Phenyl-Verbindung IVb und wird beispielsweise bei den hohen Konzentrationen im NMR-Experiment bei  $0^\circ\text{C}$  in 5 min verbraucht.

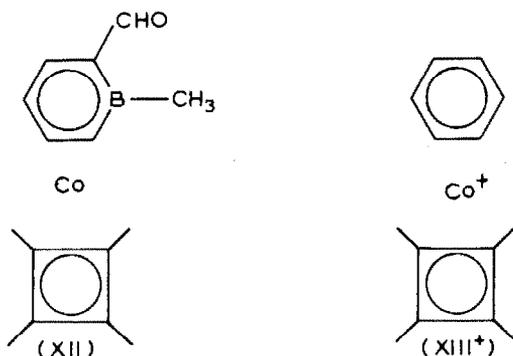
Mit dem sehr schwachen Friedel-Crafts-Katalysator  $\text{AsCl}_3$  beobachtet man dagegen in siedendem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  langsame Acetylierung zu den 2-Acetyl-Derivaten VIII. Im präparativen Ansatz wird zusätzlich in sehr geringer Ausbeute das 2,6-Diacetyl-Derivat IXa gefunden. Bei der Umsetzung eines Gemisches von Methyl-Verbindung IVa und Ferrocen mit  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AsCl}_3$  in siedendem  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wird nur

IVa acetyliert; das als besonders reaktiv geltende Ferrocen [15,16] wird nicht angegriffen.

Mit Katalysatoren mittlerer Aktivität wie  $\text{SnCl}_4$  beobachtet man im NMR-Experiment die Acetylierung und die Ringgliedsstitution als zeitlich aufeinander folgende Reaktionen. Demnach entstehen die Acetyl-Derivate VIIIa und IXa unter kinetischer Kontrolle, die kationischen Ringgliedsstitutionsprodukte dagegen unter thermodynamischer Kontrolle.

Unter geeigneten Bedingungen kann das 2,6-Diacetyl-Derivat IXa als einziges Neutralprodukt (mit z.B. 34% Ausbeute) neben den Kationen  $\text{X}^+$  und  $\text{XI}^+$  erhalten werden. Homoanulare Disubstitution bei der Friedel-Crafts-Acylierung ist bei Ferrocen bekannt [17,18], tritt jedoch bei den Komplexen IV in viel höherem Umfang ein.

Wie die besonders reaktiven Sandwich-Komplexe Ferrocen [19,20], (Cyclopentadienyl)(tetracyclobutadien)cobalt [4] und Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen [21,22] ist die Methyl-Verbindung IVa auch der Vilsmeier-Formylierung zugänglich. Dabei wird das 2-Formyl-Derivat XII in guter Ausbeute erhalten. Das entsprechende blassgelbe Kation  $\text{XIII}^+$  wurde nicht gefunden; wohl aber ist nach der Hydrolyse der Reaktionsmischung in der Wasserphase ein rotes, als schwarzes Hexafluorophosphat fällbares Kation enthalten, welches nicht näher untersucht wurde.

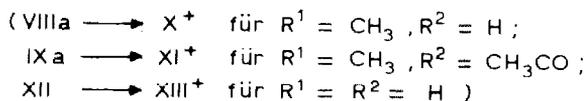
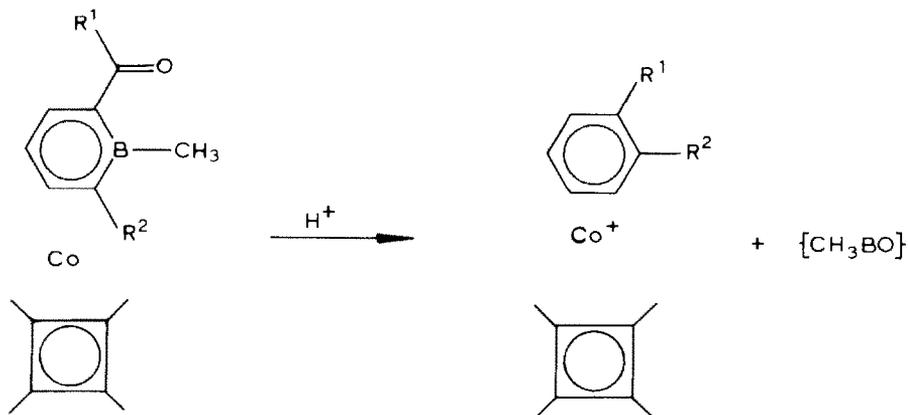


Alle hier behandelten Acyl-Derivate lassen sich gemäss Schema 5 in supersaurem Medium in entsprechende Ringgliedsstitutionsprodukte und ein Boronsäure-Derivat (RBO) überführen, welches als Lösung des Boroxins  $(\text{RBO})_3$  im jeweiligen Medium aufzufassen ist. Beispielsweise wird VIIIa in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  bei  $20^\circ\text{C}$  in 1 d vollständig in das Kation  $\text{X}^+$  überführt. Bei dem weniger reaktiven 2,6-Diacetyl-Derivat wird als Säure z.B.  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{BF}_3$  verwendet. Die Reaktion ist dann nach 3 d beendet; Hauptprodukt ist das Kation  $\text{XI}^+$  mit dem *ortho*-Methylacetophenon-Liganden. Das 2-Formyl-Derivat lässt sich mit der gleichen Säure, wenn auch mit geringer Ausbeute, in das Kation  $\text{XIII}^+$  überführen.

## Diskussion

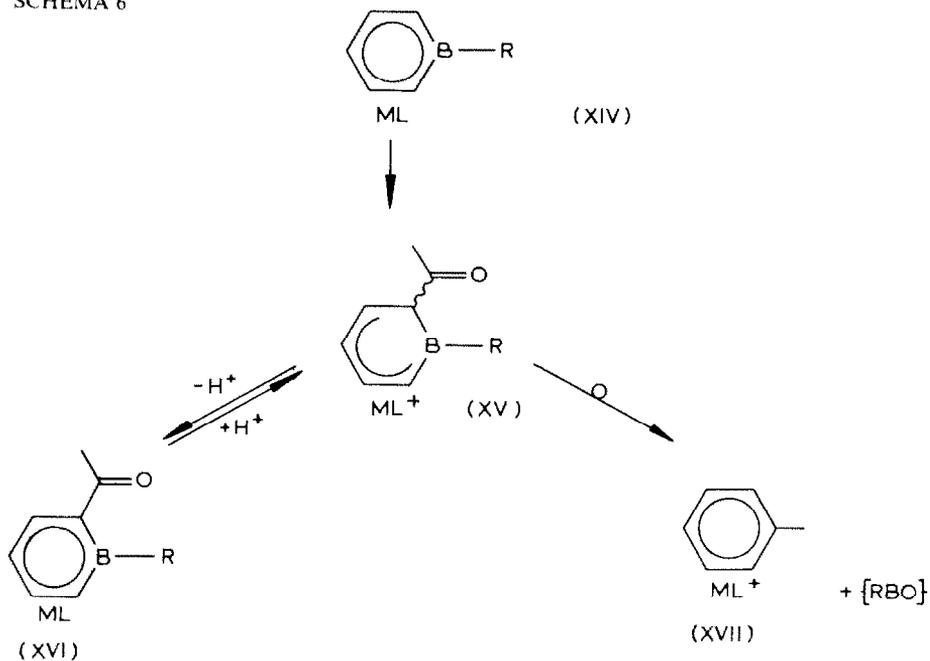
Die zuletzt beschriebenen Umwandlungen (Schema 5) erhellen den Zusammenhang zwischen Acylierung und Ringgliedsstitution. Wir schlagen den in Schema 6 dargestellten Mechanismus vor. Das Substrat XIV wird durch elektrophile Addition

SCHEMA 5



einer Acetyl-Gruppe in die kationische Zwischenstufe XV überführt. Diese kann entweder deprotonieren zum Acetylierungsprodukt XVI oder umlagern zum Ringgliedsstitutionsprodukt XVII und einem Boronsäure-Derivat. Die Stereochemie der kationischen Zwischenstufe XV und der Umlagerung in Ringgliedsstitutionsprodukte bleibt unbestimmt.

SCHEMA 6

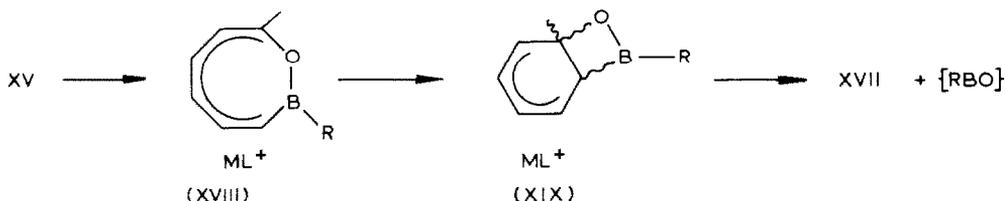


Es sind nun zwei Situationen zu unterscheiden. Schwach basische und zugleich wenig reaktive Substrate XIV reagieren nur unter stark lewis-sauren Bedingungen zur kationischen Zwischenstufe XV. Diese deprotoniert irreversibel, und das Produktverhältnis XVI/XVII ist das Ergebnis rein kinetischer Kontrolle. Dieser Fall liegt bei Tricarbonyl(1-methylborinato)mangan vor [1].

Bei stärker basischen und zugleich reaktiveren Substraten XIV wird die Deprotonierung der Zwischenstufe XV unter stark lewis-sauren Bedingungen reversibel. Der Reaktionsablauf wird dann steuerbar über die Lewis-Acidität des Mediums. In stark lewis-saurem Medium tritt thermodynamische Kontrolle ein, d.h. es werden ausschliesslich Ringgliedsstitutionsprodukte XVII gebildet. Unter schwach lewis-sauren Bedingungen bleibt es natürlich auch hier bei kinetischer Kontrolle, wobei die höhere Basizität des Mediums die Deprotonierung begünstigt. Dieser Fall liegt bei den hier behandelten Cobalt-Komplexen IV und offenbar auch bei den eingangs erwähnten (Borinato)eisen-Komplexen [2,3] vor.

Über den weiteren mechanistischen Ablauf der Ringgliedsstitution sagen unsere Experimente nichts aus. Ein spekulativer Mechanismus ist in Schema 7 dargestellt.

SCHEMA 7



Danach geht die kationische Zwischenstufe XV durch eine 1,3-Boryl-Verschiebung [vgl. Lit. 23] in das Isomer XVIII und weiter in das Isomer XIX über. Die zweite Umlagerung (XVIII  $\rightarrow$  XIX) ist ein Heteroanalogon der bekannten Cyclooctatetraen/Bicyclo[4.2.0]octatrien-Umlagerung [24,25]. Schliesslich muss die labilisierte C-O-Bindung in XIX in saurem Medium heterolysieren, womit die Abspaltung des RBO-Fragments eingeleitet wird. Wenn diese Spekulation im wesentlichen zutreffend ist, kann die Ringgliedsstitution nur an cyclisch konjugierten Bor-Ringliganden eintreten. Die Ringgliedsstitutionsreaktionen an (1,4-Dibora-2,5-cyclohexadien)metall-Komplexen sind hierfür ein weiteres Beispiel [26]. Bei nicht cyclisch konjugierten Liganden muss die Reaktion dagegen bei einer der Spezies XVIII entsprechenden Stufe stehen bleiben. Eine derartige Zwischenstufe konnte in der Tat an einem ( $\eta^5$ -Divinylboran)cobalt-Komplex wahrscheinlich gemacht werden [27].

### Konstitution und Spektren

Die Daten der neuen Verbindungen sind in den Tabellen 1 und 2 und bei den Versuchsbeschreibungen (Experimentelles) zusammengestellt. Die Ableitung der Konstitution der neuen Verbindungen ist im ganzen trivial. Drei Punkte seien jedoch angemerkt.

Für die dunkelgrünen Zweikernkomplexe V nehmen wir den gleichen Strukturtyp an, der von den analogen dunkelgrünen Verbindungen des Typs  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2(\text{C}_4\text{R}_4)$

TABELLE 1

## PRÄPARATIVE DATEN UND C,H-ANALYSEN

Komplex	MS <sup>a</sup>	Molmasse (g/mol)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		Farbe	Schmp. (°C)
			C	H		
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$	258	258.06	65.28 (65.16)	7.80 (7.81)	braunrot	53.5–54.5 (Zers. $\geq$ 185)
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	568	568.41	82.17 (82.41)	5.22 (5.32)	rotorange	236–237
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$	258	258.06	65.10 (65.16)	7.90 (7.81)	orange	116–118
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$	320	320.13	71.20 (71.29)	6.85 (6.93)	orange	72–73
$\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{BCH}_3)_2[\mu\text{-C}_4(\text{CH}_3)_4]$	408	407.93	59.10 (58.89)	6.99 (6.92)	dunkelgrün	109–110
$\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{BC}_6\text{H}_5)_2[\mu\text{-C}_4(\text{CH}_3)_4]$	532	532.07	67.89 (67.72)	6.16 (6.06)	dunkelgrün	134–135
$\text{Co}[2\text{-(CH}_3\text{CO)}\text{C}_5\text{H}_4\text{BCH}_3][\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$	300	300.09	63.86 (64.04)	7.51 (7.39)	orange	82–84
$\text{Co}[2\text{-(CH}_3\text{CO)}\text{C}_5\text{H}_4\text{BC}_6\text{H}_5][\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$	362	362.17	69.38 (69.65)	6.54 (6.68)	orange	69–72
$\text{Co}[2\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{BCH}_3][\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$	342	342.13	63.43 (63.19)	7.28 (7.07)	orange	155–157 (Zers. $\geq$ 220)
$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]\text{PF}_6$	–	404.22	44.59 (44.57)	4.90 (4.99)	blassgelb	– (Zers. $\geq$ 290)
$[\text{Co}(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]\text{PF}_6$	–	446.26	45.59 (45.76)	4.92 (4.97)	gelb	– (Zers. $\geq$ 300)
$\text{Co}[2\text{-(OHC)}\text{C}_5\text{H}_4\text{BCH}_3][\text{C}_4(\text{CH}_3)_4]$	286	286.07	63.20 (62.98)	7.21 (7.05)	orange	183–188
$[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4(\text{CH}_3)_4)]\text{PF}_6$	–	390.20	43.01 (43.09)	4.63 (4.65)	blassgelb	– (Zers. $\geq$ 280)

<sup>a</sup> Massenzahl der häufigsten Isotopenkombination des Molekül-Ions.

(R = H, CH<sub>3</sub>) bekannt ist [10,28]. Im Fall von Va ist das Vorliegen von zwei verschiedenen Methylborinato-Liganden aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ersichtlich; d.h. die Struktur ist bei Raumtemperatur nicht fluktuierend wie bei den Cyclopentadienyl-Analoga. Im Fall von Vb erlaubt das Spektrum keine Aussage zu diesem Punkt.

Bei allen komplexen Borabenzol-Derivaten findet sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das bekannte Muster des Borabenzol-Teils mit  $J_{23} \approx 9$  und  $J_{34} \approx 6$  Hz. Die Kopplungskonstanten werden durch die Einführung von Substituenten kaum beeinflusst. Daher kann man in den Substitutionsprodukten VIIIa, VIIIb, IXa und XII aus den Multiplizitäten der Signale und den Werten der Kopplungskonstanten die verbliebenen Borabenzol-Protonen zwingend zuordnen. Es folgt in Übereinstimmung mit allen früheren Befunden [1,2], dass Acyl-Substituenten bei der elektrophilen Substitution stets in die  $\alpha$ -Stellung zum Bor eintreten.

Sandwich-Kationen des Typs [(Aren)Co(C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)<sup>+</sup> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sind bekannt [29]. Die hier beschriebenen, ebenfalls gelben Kationen X<sup>+</sup>, XI<sup>+</sup> und XIII<sup>+</sup> sind Analoga. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von XI<sup>+</sup> beobachtet man für eines von vier Aren-Ringprotonen eine markante Tieffeldverschiebung. Demnach gibt es nur ein Proton in *ortho*-Stellung zur Acetyl-Gruppe; mit anderen Worten der Ligand ist das *ortho*-Isomer der Methylacetophenone. Einen weiteren Beweis für diesen Sachverhalt bietet die Pyrolyse einer Lösung von XI · PF<sub>6</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Gaschromatographen bei 360°C Ofentemperatur. Einziges flüchtiges Produkt (> 98%) ist *ortho*-Methylacetophenon, wie durch Vergleich der Retentionszeit mit denen authentischer Proben der drei Isomeren bewiesen wurde. Insgesamt sind damit die ermittelten Konstitutionen von IXa und XI<sup>+</sup> konsistent.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss mit Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach üblichen Vorschriften gereinigt, getrocknet und von O<sub>2</sub>-Spuren befreit.

### 1. (1,5-Cyclooctadien)(1-methylborinato)cobalt (IIa)

Bei Raumtemperatur werden 600 mg (2.49 mmol) Co(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [5] in 50 ml THF mit 15 g (2.5-proz., 16.3 mmol) Natriumamalgam 0.5 h gerührt. Dann wird die Lösung zu einem Gemisch von 0.4 ml (3.3 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 30 ml Acetonitril gegossen. Man lässt 12 h bei Raumtemperatur stehen, filtriert dann durch eine 5 cm-Schicht von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, mit 4% H<sub>2</sub>O deaktiviert), engt bis auf ca. 20 ml ein und kühlt allmählich bis -80°C. Dekantieren der Mutterlauge, Nachwaschen mit wenig kaltem Pentan und Trocknen im Vakuum ergibt 510 mg (1.98 mmol, 79%) Kristalle; mässig luftempfindlich.

### 2. (1-Methylborinato)(tetraphenylcyclobutadien)cobalt (IIIa)

In einem kleinen Schlenkrohr erhitzt man ein Gemisch von 370 mg (1.43 mmol) IIa und 535 mg (3.0 mmol) Diphenylacetylen 3 h auf 140°C. Das Reaktionsgemisch wird mit Pentan an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mit 7% H<sub>2</sub>O deaktiviert) chromatographiert. Man eluiert unumgesetztes Diphenylacetylen. Aus der ersten gelblichen Zone isoliert man 40 mg (0.16 mmol) unumgesetztes IIa. Aus der zweiten gelben Zone erhält man durch Einengen und Kristallisation aus Pentan 581 mg (1.15 mmol; 80%, bezogen

TABELLE 2

<sup>1</sup>H- UND <sup>11</sup>B-NMR-DATEN DER BORABENZOL-DERIVATE

Komplex	<sup>1</sup> H-NMR-Daten <sup>a</sup>			
	4-H	3-H, 5-H	2-H, 6-H	Substituenten
IIa <sup>c,d</sup>	3.99t	6.17dd	5.37d	
IIIb <sup>c,d</sup>	5.57t <sup>e</sup>	5.92dd	5.35d	
IVa <sup>c,d</sup>	5.08t	5.48dd	4.48d	
IVb <sup>c</sup>	5.46m <sup>e</sup>	5.84dd	5.30d	
Va <sup>c</sup>		6.15m(2H) <sup>f</sup>	4.70d <sup>g</sup>	
		5.4 m(4H) <sup>f</sup>	4.55d <sup>g</sup>	
Vb <sup>c</sup>		5.9 m(2H) <sup>f</sup>	5.14d	
		5.6 m(4H) <sup>f</sup>		
VIIIa <sup>h</sup>	5.34t	6.17d(3-H) 5.75dd(5-H)	4.82d(6-H)	2.35s(CH <sub>3</sub> CO)
VIIIb <sup>i</sup>	5.38t	6.04d(3-H) 5.83dd(5-H)	5.08d(6-H)	2.12s(CH <sub>3</sub> CO)
IXa <sup>j</sup>	5.33t	6.07d	–	2.36s(2CH <sub>3</sub> CO)
XII <sup>c,d</sup>	5.34t	6.10d(3-H) 5.72dd(5-H)	4.85d(6-H)	10.28s(CHO)

<sup>a</sup> δ-Werte (ppm), 60 MHz, gegen int. TMS. <sup>b</sup> δ-Werte (ppm), gegen ext. BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>. <sup>c</sup> Stets J<sub>23</sub> 9.0 und J<sub>34</sub> 6.0 Hz. <sup>d</sup> J<sub>24</sub> ≈ 1.5 Hz, nur bei guter Spektrenqualität erkennbar. <sup>e</sup> Teilweise verdeckt. <sup>f</sup> Weitergehende Zuordnung aus dem Spektrum nicht ersichtlich. <sup>g</sup> Teilweise überlagert vom Nachbarsignal. <sup>h</sup> J<sub>34</sub> 6.6, J<sub>45</sub> 5.8, J<sub>56</sub> 8.7, J<sub>35</sub> 1.5, J<sub>46</sub> 1.4 Hz. <sup>i</sup> J<sub>34</sub> 6.3, J<sub>45</sub> 6.0, J<sub>56</sub> 8.9, J<sub>35</sub> 1.3, J<sub>46</sub> 1.3 Hz. <sup>j</sup> J<sub>34</sub> 6.4 Hz.

auf eingesetztes IIa, 90%, bezogen auf umgesetztes IIa) Kristalle; Schmp. 183–183.5°C (Lit. 183–184°C [6]).

### 3. (1-Phenylborinato)(tetraphenylcyclobutadien)cobalt (IIIb)

Ein Gemisch von 330 mg (1.03 mmol) IIb und 500 mg (2.81 mmol) Diphenylacetylen wird wie unter 2. 3 h auf 180°C erhitzt und dann aufgearbeitet. Man gewinnt 40 mg (0.13 mmol) IIb zurück. Die zweite gelbe Zone wird mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Gemisch (4/1) eluiert. Einengen und Kristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan ergibt 495 mg (0.87 mmol; 84%, bezogen auf eingesetztes IIb, 96%, bezogen auf umgesetztes IIb) plättchenförmige Kristalle; auch in Lösung praktisch luftbeständig.

### 4. (1-Methylborinato)(tetramethylcyclobutadien)cobalt (IVa)

Man erhitzt 600 mg (1.71 mmol) [C<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Co(CO)<sub>2</sub>I [13] und 525 mg (1.78 mmol) Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BCH<sub>3</sub>) (VIa) [12] in 60 ml THF 17 h unter Rückfluss. Abziehen des Solvens, Chromatographie mit Pentan an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mit 7% H<sub>2</sub>O desaktiviert). Einengen des gelben Eluats und Kristallisation ergibt 382 mg (1.48 mmol, 87%) Kristalle.

### 5. (Tetramethylcyclobutadien)(1-phenylborinato)cobalt (IVb)

Wie unter 4. setzt man 500 mg (1.43 mmol) [C<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Co(CO)<sub>2</sub>I [13] und 510 mg (1.43 mmol) Ti(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (VIa) [12] um. Man erhält 365 mg (1.14 mmol, 80%) nadelige Kristalle.

BR	Gegenligand	Solvens	$\delta(^{11}\text{B})^b$ in $\text{CDCl}_3$
0.13s( $\text{CH}_3$ )	3.65m(4H), 2.3(4H), 1.6m(4H)	$\text{CDCl}_3$	24.3
7.35m br ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{B} + \text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )		$\text{CDCl}_3$	23
0.45s( $\text{CH}_3$ )	1.28s( $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ )	$\text{CDCl}_3$	23.1
7.98m(2H), 7.42m(3H)	1.33s( $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ )	$\text{CDCl}_3$	20.6
0.58s( $\text{CH}_3$ ), 0.56s( $\text{CH}_3$ )	2.57s(2 $\text{CH}_3$ ), 1.80s(2 $\text{CH}_3$ )	$\text{CDCl}_3$	26.9
8.0m(4H), 7.5m(6H)	2.28s(2 $\text{CH}_3$ ), 1.55s(2 $\text{CH}_3$ )	$\text{CDCl}_3$	25
0.77s( $\text{CH}_3$ )	1.37s( $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ )	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	23.7
7.64m(2H), 7.32m(3H)	1.37s( $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ )	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	22.1
0.79s( $\text{CH}_3$ )	1.36s( $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ )	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	25.5
0.79s( $\text{CH}_3$ )	1.37s( $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4$ )	$\text{C}_2\text{Cl}_4$	26.4

### 6. Die Umsetzung von *Ia* mit 2-Butin

In einem Bombenrohr erhitzt man 400 mg (1.55 mmol) *Ia* und 1 ml (12.8 mmol) 2-Butin in 5 ml Mesitylen 7 h auf 150°C. Danach zieht man alles Flüchtige im Vakuum ab und chromatographiert mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mit 7%  $\text{H}_2\text{O}$  desaktiviert; Säule 100 cm  $\times$  2 cm). Aus der ersten, auf der Säule gelben Zone erhält man durch Einengen und Ausfrieren bei  $-40^\circ\text{C}$  Hexamethylbenzol und durch weiteres Einengen und Ausfrieren bei  $-80^\circ\text{C}$  ca. 160 mg (0.62 mmol, 40%) unumgesetztes *Ia*.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch findet man keine Hinweise für die Anwesenheit von *IVa*. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (10/1) eluiert man noch eine grüne Zone, aus der durch Kristallisation aus Pentan 50 mg (0.12 mmol, 16%) Kristalle von *Va* isoliert werden; in Lösung luftempfindlich.

### 7. Die Umsetzung von *Ib* mit 2-Butin

Wie unter 6. werden 420 mg (1.31 mmol) *Ib* mit 1 ml (12.8 mmol) 2-Butin umgesetzt und aufgearbeitet. Mit Pentan wird zunächst Hexamethylbenzol eluiert. Die erste, auf der Säule gelbe Zone liefert 80 mg (0.25 mmol, 19%) unumgesetztes *Ib*. Aus der zweiten rosafarbenen Zone erhält man durch Kristallisation aus Pentan 150 mg (0.47 mmol, 36%) *IVb*. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (2/1) lässt sich die dritte, grüne Zone eluieren, aus der durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus Pentan 30 mg (0.056 mmol, 9%) Kristalle von *Vb* erhalten werden; in Lösung luftempfindlich.

### 8. H/D-Austausch an IVa

Der H/D-Austausch an IVa erfolgt schnell in reiner  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$  (langsamer in Gemischen mit  $\text{C}_6\text{D}_6$  oder  $\text{CDCl}_3$ ):

(a) Multiplizitäten vor dem Austausch (siehe Tabelle 2): dd(3H, 5H); t(4H), zusätzlich  $J_{24} \approx 1.5$  Hz; d(2H, 6H), zusätzlich  $J_{24} \approx 1.5$  Hz.

(b) Multiplizitäten nach 5 min: d(3H, 5H), schwach verbreitert; t(4H), Linienbreite vermindert.

(c) Multiplizitäten nach 4 h: s(3H, 5H), stark verbreitert.

(d) Bei Reaktionszeiten von mehreren Tagen können die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht mehr interpretiert werden wegen Zersetzung (Linienverbreiterung) und ungeklärten Folgereaktionen (neue Signale im Bereich der Methyl-Gruppen). Nach einer Woche wird gegen  $\text{D}_2\text{O}$  (!)/ $\text{Et}_2\text{O}$  getrennt. Das aus der organischen Phase isolierte Material ergibt im Massenspektrum als Molekül-Peak:  $m/e$  ( $I_{\text{rel.}}$ , unkorrigiert für  $^{10}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Isotope) 258 (17;  $M^+$ ), 259 (48;  $M-d_1^+$ ), 260 (95;  $M-d_2^+$ ), 261 (100;  $M-d_3^+$ ), 262 (96;  $M-d_4^+$ ), 263 (57;  $M-d_5^+$ ), 264 (20;  $M-d_6^+$ ).

### 9. (2-Acetyl-1-methylborinato)(tetramethylcyclobutadien)cobalt (VIIIa)

Man löst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren 645 mg (2.50 mmol) IVa, 0.25 ml (3.0 mmol)  $\text{AsCl}_3$  und 0.21 ml (3.0 mmol)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und erhitzt dann 80 h unter Rückfluss. Das tiefbraun verfärbte Reaktionsgemisch wird bei  $0^\circ\text{C}$  vorsichtig mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hydrolysiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und die vereinigte organische Phase mit wenig Wasser neutral gewaschen. Abziehen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mit 7%  $\text{H}_2\text{O}$  desaktiviert, Säule 100 cm  $\times$  2 cm) liefert mit Pentan eine erste, schnell wandernde, gelbe Zone, aus der 105 mg (0.41 mmol, 16%) unumgesetztes IVa isoliert werden. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (2/3) eluiert man eine zweite gelbe Zone, die durch Abziehen des Solvens und Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ / $\text{Pentan}$  470 mg (1.57 mmol, 63%) nadelige Kristalle von VIIIa liefert. Weitere Elution mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (1/2) liefert noch eine dritte Zone, aus der durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$  28 mg (0.082 mmol, 3%) IXa isoliert werden. IR (KBr) von VIIIa: 1642vs, 1370vs, 1246vs  $\text{cm}^{-1}$ .

### 10. (2-Acetyl-1-phenylborinato)(tetramethylcyclobutadien)cobalt (VIIIb)

Man setzt wie unter 9. in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  410 mg (1.28 mmol) IVb, 0.11 ml (1.3 mmol)  $\text{AsCl}_3$  und 0.09 ml (1.3 mmol)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  um. Bei der Chromatographie werden aus der ersten, mit Pentan schnell wandernden, gelben Zone 68 mg (0.21 mmol, 17%) unumgesetztes IVb zurückgewonnen. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (1/2) eluiert man die zweite gelbe Zone, aus der durch Abziehen des Eluens, Lösen des Rückstands in wenig (!)  $\text{Et}_2\text{O}$ , Überschichten mit Pentan und Kühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  322 mg (0.89 mmol, 69%) kristallines VIIIb erhalten wird. IR (KBr): 1648vs, 1367vs, 1240vs  $\text{cm}^{-1}$ .

### 11. (2,6-Diacetyl-1-methylborinato)(tetramethylcyclobutadien)cobalt (IXa)

Man löst in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren 600 mg (2.33 mmol) IVa, 0.57 ml (4.9 mmol)  $\text{SnCl}_4$  und 0.35 ml (4.9 mmol)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  und hält das tiefbraune Gemisch 17 h bei  $35^\circ\text{C}$ . Aufarbeitung und Chromatographie wie unter 9. ergibt mit Pentan ein fast farbloses Eluat. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (1/2) entwickelt man eine einzige gelbe Zone, aus der durch Abziehen des Solvens und Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$

270 mg (0.79 mmol, 34%) kristallines IXa isoliert werden. Aus der Wasserphase kann man ein Gemisch von  $X \cdot PF_6$  und  $XI \cdot PF_6$  fällen, welches laut  $^1H$ -NMR-Spektrum das Molverhältnis 12/88 zeigt. IR(KBr) von IXa: 1660s, 1638vs, 1393s, 1350s, 1317s, 1253s, 1230vs  $cm^{-1}$ .

12. (2-Formyl-1-methylborinato)(tetramethylcyclobutadien)cobalt (XII)

Zu einem Gemisch von 450 mg (1.74 mmol) IVa und 0.75 ml (8.8 mmol)  $POCl_3$  tropft man bei  $70^\circ C$  vorsichtig 0.80 ml (9.1 mmol)  $C_6H_5N(CH_3)CHO$  und hält 5 h bei dieser Temperatur. Das in der Kälte erstarrte Reaktionsgemisch wird mit Eis hydrolysiert. Man extrahiert gründlich mit  $Et_2O$ , wäscht die organische Phase mit Wasser neutral, trocknet und zieht den Ether ab. Chromatographie an  $Al_2O_3$  (mit 7%  $H_2O$  desaktiviert) zeigt, dass das Ausgangsmaterial quantitativ verbraucht ist, wenn mit dem oben spezifizierten Überschuss an Formylierungsmittel gearbeitet wird. Mit Pentan/ $CH_2Cl_2$ -Gemisch (1/1) eluiert man eine gelbe Zone, aus der durch Abziehen des Eluens und Kristallisation aus  $Et_2O$ /Pentan (1/5) 325 mg (1.14 mmol, 65%) kristallines XII isoliert werden. IR (KBr): 1647vs, 1358s, 1212s  $cm^{-1}$ .

13. (Tetramethylcyclobutadien)(toluol)cobalt-hexafluorophosphat ( $X \cdot PF_6$ )

Zu einer Lösung von 200 mg (0.67 mmol) VIIIa in 2 ml  $CH_2Cl_2$  gibt man bei  $0^\circ C$  0.2 ml (3.4 mmol)  $CF_3CO_2H$  und 0.4 ml (3.4 mmol)  $SnCl_4$  und rührt dann 8 h bei  $23^\circ C$ . Man zieht alles Flüchtige im Vakuum ab und fügt bei  $0^\circ C$  10 ml  $Et_2O$  und 15 ml  $H_2O$  zu. Sorgfältige Trennung, Fällung mit  $NH_4PF_6$  (aq) und Kristallisation aus  $CH_2Cl_2$ / $Et_2O$  liefert 241 mg (0.60 mmol, 89%)  $X \cdot PF_6$ .  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $\delta$ -Werte (ppm), Aceton- $d_6$ , 60 MHz, gegen int. TMS): 6.60" s" ( $C_6H_5$ ), 2.48s ( $CH_3$ ), 1.67s ( $C_4(CH_3)_4$ ).

14. (2-Methylacetophenon)(tetramethylcyclobutadien)cobalt-hexafluorophosphat ( $XI \cdot PF_6$ )

Zu 130 mg (0.38 mmol) IXa in 0.3 ml  $CF_3CO_2H$  gibt man 0.4 ml bei  $-10^\circ C$  mit  $BF_3$  gesättigte  $CF_3CO_2H$  und rührt 24 h bei Raumtemperatur. Aufarbeitung wie unter 13. liefert 102 mg (0.23 mmol, 60%)  $XI \cdot PF_6$ . In der organischen Phase lässt sich durch Chromatographie unumgesetztes Ausgangsmaterial neben nicht identifizierten Kondensationsprodukten nachweisen.  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $\delta$ -Werte (ppm), Aceton- $d_6$ , 60 MHz, gegen int. TMS): 7.00m (6-H), 6.72m (3-H, 4-H, 5-H), 2.68s ( $CH_3CO$ ), 2.53s ( $CH_3$ ), 1.62s ( $C_4(CH_3)_4$ ). IR (KBr): 1692vs, 1458s, 1439s, 1362s, 1240vs  $cm^{-1}$ .

15. (Benzol)(tetramethylcyclobutadien)cobalt-hexafluorophosphat ( $XIII \cdot PF_6$ )

Zu 132 mg (0.46 mmol) XII in 0.5 ml  $CF_3CO_2H$  gibt man 0.4 ml bei  $-10^\circ C$  mit  $BF_3$  gesättigte  $CF_3CO_2H$  und rührt 1 d bei Raumtemperatur. Aufarbeitung wie unter 13. liefert 28 mg (0.072 mmol, 16%)  $XIII \cdot PF_6$ . Das übrige Material ist teilweise zu anorganischem  $Co^{2+}$  in der wässrigen Phase und teilweise zu nicht identifizierten organischen Folgeprodukten umgewandelt worden.  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $\delta$ -Werte (ppm), Aceton- $d_6$ , 100 MHz, gegen int. TMS): 6.61s ( $C_6H_6$ ), 1.65s ( $C_4(CH_3)_4$ ).

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Den Herren Dr. E.A. Mintz und Dr. B. Hessner danken wir für wertvolle Ratschläge.

**Literatur**

- 1 G.E. Herberich, B. Hessner und T.T. Kho, *J. Organometal. Chem.*, 197 (1980) 1.
- 2 A.J. Ashe, III, E. Meyers, P. Shu, T. von Lehmann und J. Bastide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6865.
- 3 G.E. Herberich und K. Carsten, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) C1.
- 4 M.D. Rausch und R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 5 G.E. Herberich und G. Greiss, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3413.
- 6 G.E. Herberich und H.J. Becker, *Z. Naturforsch. B*, 28 (1973) 828.
- 7 G.E. Herberich, W. Koch und H. Lueken, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 17.
- 8 H. Yamazaki und Y. Wakatsuki, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 157.
- 9 D.R. McAlister, J.E. Bercaw und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1666.
- 10 W.-S. Lee und H.H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 93.
- 11 K.P.C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 1.
- 12 G.E. Herberich, H.J. Becker und C. Engelke, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 265.
- 13 R. Bruce und P.M. Maitlis, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 2017.
- 14 U. Koelle, *Inorg. Chim. Acta*, 47 (1981) 13.
- 15 M. Rosenblum, J.O. Santer und W.G. Howells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1450.
- 16 E.O. Fischer, M. von Foerster, C.G. Kreiter und K.E. Schwarzhan, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 113.
- 17 M. Rosenblum und R.B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5443.
- 18 A.N. Nesmeyanov, E.V. Leonova, N.S. Kochetkova und A.I. Malkova, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 271.
- 19 G.D. Broadhead, J.M. Osgerby und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 650.
- 20 D.E. Bublitz und K. Rinehart, *Org. React.*, 17 (1969) 1.
- 21 J.D. Fitzpatrick, L. Watts, G.F. Emerson und R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3254.
- 22 E.E. Nunn, *Aust. J. Chem.*, 29 (1976) 2549.
- 23 P. Paetzold und H.-P. Biermann, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3678.
- 24 E. Vogel, H. Kiefer und W.R. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 432; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3 (1964) 442.
- 25 R. Huisgen und F. Mietzsch, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 36; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3 (1964) 83.
- 26 G.E. Herberich und B. Hessner, *Chem. Ber.*, 115 (1982), 3115.
- 27 G.E. Herberich und M. Thönnessen, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 357.
- 28 M. Rosenblum, B. North, D. Wells und W.P. Giering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1239.
- 29 A. Efraty und P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3744.