

REDOX-UNTERSUCHUNGEN AN JODBORANEN X.* DIJODOBORYLIERUNG VON AROMATEN

WALTER SIEBERT, FALK R. RITTIG UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Juli 1970)

SUMMARY

Redox reactions between aryl iodides and triiodoborane lead to the formation of elemental iodine and aryldiiodoboranes in high yields. When the tolyl iodide isomers react with BI_3 , only diiodo-*p*-tolyl- and diiodo-*m*-tolylborane are obtained, since the *o*-product undergoes rearrangement. Prolonged heating of the reaction products results in decreasing yields and increasing isomerisation. The latter is caused by the catalyst pair HI/BI_3 . The redox reaction may be regarded as a Friedel-Crafts type of reaction.

ZUSAMMENFASSUNG

Redox-Reaktionen zwischen Aryljodiden und Trijodboran führen zur Bildung von elementarem Jod und Aryldijodboranen in hohen Ausbeuten. Durch Umsetzung der isomeren Tolyljodide mit BJ_3 werden nur Dijod-*p*-tolyl- und Dijod-*m*-tolylboran erhalten, da das *o*-Produkt sich umlagert. Längeres Erhitzen der Reaktionsprodukte bewirkt eine Abnahme der Ausbeuten und Zunahme der Isomerisierung, wobei letztere durch das Katalysator-Paar HI/BJ_3 hervorgerufen wird. Die Redox-Reaktion kann als eine Friedel-Crafts-ähnliche Reaktion aufgefasst werden.

EINLEITUNG

Die Dijodoborylierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs wurde erstmals von Muettertius¹ am Beispiel der Umsetzung von Benzol mit BJ_3 in Gegenwart von feinverteilter Aluminium durchgeführt. Jedoch bereitet die Isolierung des gebildeten Dijodphenylborans Schwierigkeiten, da das gleichzeitig entstandene AlI_3 bei der destillativen Aufarbeitung Zersetzung des Reaktionsprodukts hervorruft². Eine weitere Möglichkeit zur Einführung der BJ_2 -Gruppe in einen Aromaten stellt die photochemische Umsetzung³ von Benzol und BJ_3 dar. Günstiger lässt sich Dijodphenylboran durch Arylierung von BJ_3 mittels Tetraphenylzinn synthetisieren^{2,4,5}. Über die Dijodoborylierung eines Aromaten durch die Redox-Reaktion zwischen BJ_3 und Jodbenzol ist erstmals 1968 im Zusammenhang mit Synthesen für

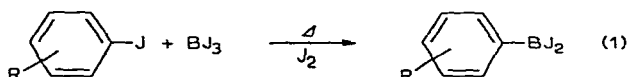
* Für IX. Mitteilung siehe Ref. 9.

Dijodphenylboran berichtet worden². Um einen Einblick in den Reaktionsablauf zu erhalten, wurden Umsetzungen mit den isomeren Tolyljodiden durchgeführt. Im folgenden wird über die mechanistischen Aspekte dieser neuartigen Knüpfung von Bor-Kohlenstoff-Bindungen sowie über die Isomerenbildung berichtet.

ERGEBNISSE

Darstellung von Aryldijodboranen

Die Umsetzung von BJ_3 mit Jodbenzol (5 Stdn. bei 120°) ergibt in 80 proz. Ausbeute Dijodphenylboran, das nach Absublimieren des gebildeten Jods durch Destillation isoliert wird.



Erwartungsgemäss reagieren auch die isomeren Tolyljodide mit BJ_3 zu Dijodtolylboranen, jedoch wird eine starke Abnahme der Reaktionsbereitschaft vom *p*- über das *m*- zum *o*-Tolyljodid festgestellt.

A. Dijod-p-tolylboran. In Tabelle 1 sind einige Umsetzungen von *p*-Tolyljodid

TABELLE 1

UMSETZUNG VON *p*-TOLYLIODID MIT TRIJODBORAN

Dauer (Stdn.)	Temp. (°C)	Ausb. (%) $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2$	<i>p</i> - $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2^a$ (%)	<i>m</i> - $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2^a$ (%)
0.5	110	91.5	100	0
5.0	110	89.8	70	30
1.3	120	70.6	78	22
5.0	130	69.5	73	27
8.0	130	49.6	58	42

^a ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt.

mit BJ_3 unter Variation der Reaktionsparameter aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass innerhalb 30 Min bei 90° oder 110° quantitative Umsetzung zu Dijod-*p*-tolylboran erfolgt. ^1H -NMR-spektroskopisch lassen sich keine Isomeren feststellen. Wird jedoch das Reaktionsgemisch unter sonst gleichen Bedingungen 5 Stdn. lang erhitzt, dann enthält das isolierte Produkt etwa 70% *p*- und 30% *m*-Isomeres. Höhere Reaktionstemperaturen lassen die Ausbeuten rasch unter gleichzeitiger Zunahme der Isomerisierung absinken.

B. Dijod-m-tolylboran. *M*-Tolyljodid reagiert mit BJ_3 bei 90° wesentlich langsamer zu Dijod-*m*-tolylboran und Jod als *p*-Tolyljodid. Ausserdem zeigen die ^1H -NMR-Spektren die Bildung von Dijod-*p*-tolylboran an, noch bevor das gesamte *m*-Tolyljodid verbraucht ist. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst.

C. Dijod-o-tolylboran. Die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse beweisen den sterischen Einfluss der *ortho*-ständigen Methylgruppe auf die Geschwindigkeit der

TABELLE 2

 UMSETZUNG VON *m*-TOLYLJODID MIT TRIJODBORAN BEI 90°

Dauer (Std.n.)	Aus. (%) <i>m</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂	<i>m</i> -C ₇ H ₇ J ^a (%)	<i>m</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)	<i>p</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)
1.5		40	60	
1.5 ^b		40	60	
4.5		9	81	10
24			86	14
5.0	86.2 ^c	7.5	92.5	

^a ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. ^b Zweistündiges Stehen bei Raumtemp. verändert die Zusammensetzung nicht. ^c Nach destillativer Aufarbeitung.

TABELLE 3

 UMSETZUNG VON *o*-TOLYLJODID MIT TRIJODBORAN BEI 90°

Dauer (Std.n.)	<i>o</i> -C ₇ H ₇ J ^a (%)	<i>o</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)	<i>p</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)	<i>m</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)	Toluol ^a (%)
0.5	82	12			6
2.0	80	12			8
18	30	29	19	22	
26	12	15	42	31	
43			70	30	
43			68 ^b	32 ^b	

^a ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. ^b Nach Destillation der Reaktionsprodukte.

Umsetzung. Es treten alle drei isomeren Dijodtolylborane nebeneinander auf, jedoch lagert sich das *o*-Isomere bei langen Reaktionszeiten quantitativ in das *m*- und *p*-Produkt um. Anfangs kann auch Toluol identifiziert werden.

D. Umsetzung von BJ₃ mit einem Gemisch der Tolylijodide. Mit Hilfe der Umsetzung eines 1/1/1-Gemisches aus *p*-, *m*- und *o*-Tolylijodid mit BJ₃ sollten die unter A, B und C erhaltenen Ergebnisse kontrolliert werden. Die während der bei 110° durchgeführten Umsetzung entnommenen Proben zeigen ¹H-NMR-spektroskopisch die Abstufung der Reaktivität in der Reihe der Isomeren *p* > *m* > *o*. Nach 26-stündiger Reaktion liegen 53 % *p*- und 47 % *m*-Dijodtolylboran vor (Tabelle 4).

TABELLE 4

 UMSETZUNG EINES 1/1/1-GEMISCHES VON *p*-, *m*- UND *o*-TOLYLJODID MIT TRIJODBORAN BEI 110°

Dauer (Std.n.)	<i>p</i> -C ₇ H ₇ J ^a (%)	<i>m</i> -C ₇ H ₇ J ^a (%)	<i>o</i> -C ₇ H ₇ J ^a (%)	<i>m</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)	<i>p</i> -C ₇ H ₇ BJ ₂ ^a (%)
0.5		26	29	19	29
1.2			29	35	36
2.0			22	39	39
6.0			10	40	50
26				47	53

^a ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

Erst durch die irreversible Umsetzung von HX bzw. des Intermediats $[\text{ArHBX}_2]^+$ mit Aluminium zu AlX_3 und Wasserstoff wird das Gleichgewicht zugunsten der ArBX_2 -Bildung verschoben.

Die bei dieser Reaktion [Gl. (3), $\text{X}=\text{Cl}$] beobachtete Isomerenbildung ist typisch für eine "Friedel-Crafts-Synthese in Gegenwart von AlCl_3 ", welche Muettertief auf die katalytische Wirkung des HX/AlX_3 -Paares zurückführt. Im Gegensatz dazu steht die Annahme von Eggers und Kettle⁷, dass nicht die gebildeten Aryldichlorborane isomerisieren, sondern dass während ihrer Bildung im Intermediat die Isomerisierung des Aromaten erfolgt. Wenn wir die von Muettertief skizzierte Isomerenbildung auf die Redox-Reaktion übertragen, dann sollte auch hier das Paar HJ/BJ_3 als Katalysator wirken; d.h. bei vollkommen HJ-freien Umsetzungen sollte keine Isomerisierung auftreten. Wir setzten deshalb BJ_3 mit *p*-Tolyljodid bei 110° um und leiteten trockenen Stickstoff über die Reaktionslösung, damit Spuren von HJ sofort aus dem Reaktionsgefäß herausgespült werden konnten. Aus der Reaktionslösung entnommene NMR-Proben zeigten folgende Zusammensetzung (Tabelle 6).

TABELLE 6

THERMISCHE BELASTUNG VON DIJOD-*p*-TOLYLBORAN UNTER ÜBERLEITEN VON STICKSTOFF

Dauer (Std.)	Temp. (°C)	Isomeren (%) ^a			
		<i>p</i>	<i>m</i>	<i>o</i>	X
0.5	110	100			
1.2	110	97			3
2.5	110	88			12
5.0	110	88			12

^a ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

Alle unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluss aufgenommenen Proben enthalten weder *o*- noch *m*-Isomeres. Nach 1.2 Stunden taucht eine neue Substanz (X) unbekannter Struktur auf, deren Konzentration jedoch nicht wesentlich ansteigt. Ob es sich hier um eine Verbindung mit mehreren Methyl- oder Borylgruppen handelt, ist nicht geklärt. Muettertief erhielt auch bei der Dichloroborylierung (BCl_3/Al) aromatischer Kohlenwasserstoffe Verbindungen unbekannter Struktur ('viskose Öle')⁶.

Aus den in Tabelle 6 aufgeführten Ergebnissen darf geschlossen werden, dass die Bildung von Isomeren bei der Redox-Reaktion im wesentlichen vom Jodwasserstoff abhängen muss, der durch Hydrolyse oder Kondensation zweier ArBJ_2 -Moleküle entstanden sein kann.

Eigenschaften der Dijodtolylborane

Dijod-*p*-tolylboran stellt eine farblose Verbindung dar, die aus Hexan in tafelförmigen Kristallen erhalten wird (Schmp. 47–49°), während Dijod-*m*-tolylboran bei Raumtemperatur flüssig ist. Eine Trennung des Isomerenmischs durch Destillation gelingt nicht, doch lassen sich kleinere Mengen *m*- vom *p*-Produkt durch Umkristallisieren aus Hexan abtrennen. Durch Lichteinwirkung färben sich die Verbindungen infolge Jodausscheidung rotviolett. Gegenüber nucleophilen Agentien erweisen sich die Dijodtolylborane reaktiv, wie die Hydrolyse, Alkoholyse und Ad-

duktbildung⁸ zeigen. Auch Redox-Reaktionen mit Schwefel⁹, Selen⁹, Disulfanen¹⁰ und Brom⁹ verlaufen ohne Schwierigkeiten:



DISKUSSION

1. Zum Mechanismus der Reaktion

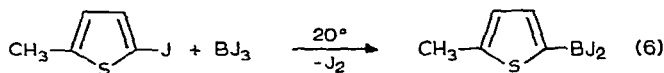
Für den Ablauf der Reaktion zwischen BJ_3 und Aryljodid nehmen wir einen Friedel-Crafts-ähnlichen Mechanismus an, wobei der elektrophile Angriff des BJ_3 an dem Jod-tragenden Kohlenstoffatom erfolgt. Dieser Kohlenstoff besitzt infolge Polarisierung der C-J-Bindung eine höhere Elektronendichte als die übrigen Kohlenstoffatome im Jodbenzol. Durch den induktiven Effekt der *p*-ständigen Methylgruppe im *p*-Tolyljodid wird die Elektronendichte weiterhin erhöht, so dass die Redox-Reaktion begünstigt ablaufen kann. Aus dem Übergangszustand erfolgt durch synchrone Elektronenverschiebung die Ablösung von elementarem Jod unter Rückbildung des aromatischen Systems:



Bei Umsetzungen, die nach einem Friedel-Crafts-Mechanismus ablaufen, hat die Elektronendichte am Benzolkern grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Im vorliegenden Fall der isomeren Tolyljodide ergibt sich eine Abstufung in der Reaktivität $p > m > o$. Neben der allgemeinen Reaktionsförderung durch den induktiven Effekt der Methylgruppe macht sich aber eine beträchtliche Reaktionshemmung im *o*-Tolyljodid bemerkbar, was aufgrund der Grösse der Methylgruppe auch zu erwarten ist. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass *o*-Dijodbenzol selbst bei 160° keine Redox-Reaktion eingeht.

Aus der unterschiedlichen Reaktivität von *p*- und *m*-Tolyljodid, in denen für den elektrophilen Angriff des BJ_3 keine sterische Hinderung vorhanden sein sollte, geht die induktive Wirkung der Methylgruppe in *p*-Stellung klar hervor. Dieser Befund wird auch durch eine Konkurrenzumsetzung von Jodbenzol/*p*-Tolyljodid mit BJ_3 bestätigt.

Eine ausserordentliche Begünstigung erfährt die Redox-Reaktion durch die Anwesenheit eines Heteroatoms im aromatischen System. 2-Jodthiophene reagieren schon bei Raumtemperatur exotherm mit BJ_3 zu Mono-, Di- und Trithienylboranen¹¹:

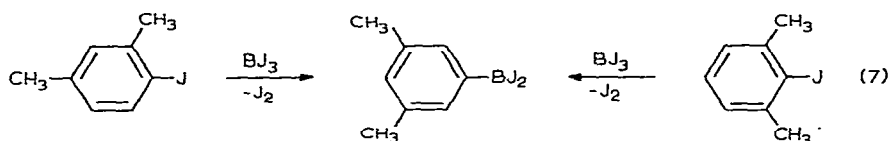


2. Zur Isomerisierung von Dijodtolylboranen

Die beobachtete Isomerisierung der Dijodtolylborane kann durch eine Wanderung der BJ_2 - oder durch einen Platzwechsel der Methylgruppe hervorgerufen werden. Muetterties¹ fand, dass *p*-Xylol mit BCl_3/Al bei 30° 1-(Dichloroboryl)-2,5-

dimethylbenzol ergibt, während bei einer Reaktionstemperatur von 150° das 1-(Dichloroboryl)-3,5-dimethylbenzol entsteht^{6,7}. Auch die Dijodoborylierung von *p*-Xylol mit Hilfe von BJ_3/Al bei 140° führt zum 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol¹². In beiden Fällen tritt bei erhöhter Temperatur eine Wanderung der Methylgruppe von der 2- in die 3-Position auf. Derart vergleichbare Umlagerungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von HCl/AlCl_3 sind schon lange bekannt¹³.

Auch bei der Redox-Reaktion von 1-Jod-2,4-dimethyl- und 1-Jod-2,6-dimethylbenzol mit BJ_3 erfolgt Umlagerung zum 1-(Dijodoboryl)-3,5-dimethylbenzol¹⁴:



Im Gegensatz dazu tritt bei der Umsetzung von 1-Jod-2,5-dimethylbenzol zum 1-(Dijodoboryl)-2,5-dimethylbenzol nur geringe Isomerenbildung auf. Aufgrund dieser Ergebnisse darf für die Isomerisierung der Dijodtolylborane eher eine Boryl- als eine Methylwanderung angenommen werden, die durch das Katalysatorpaar HJ/BJ_3 hervorgerufen wird. BJ_3 allein zeigt praktisch keine Wirkung. Der benötigte Jodwasserstoff entsteht entweder durch Hydrolyse oder durch Kondensation zweier Dijodtolylborane bei erhöhter Temperatur. Für letztere Annahme spricht das beträchtliche Absinken der Ausbeute an Dijodtolylboran von etwa 90% (0.5 Stdn, 110°) auf etwa 50% (8 Stdn., 130°) bei Steigerung von Temperatur und Reaktionszeit, sowie das Auftreten dunkler Produkte im Destillationsrückstand. Mit der Abnahme der Ausbeute wird gleichzeitig eine Zunahme der Isomerisierung von 0 auf 40% beobachtet (s. Tabelle 1).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Substanzen wurden auf einem Varian A-60 Spektrometer in etwa 10 Vol. proz. CS_2 -Lösung gegen ext. TMS vermessen. Die Ausgangsverbindungen BJ_3 ¹⁵, *p*-, *m*- und *o*-Tolyljodid¹⁶ konnten nach Literaturvorschrift hergestellt werden. Alle Versuche wurden unter einer Stickstoffatmosphäre und unter Feuchtigkeitsabschluss durchgeführt.

1. Dijod-*p*-tolylboran, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BJ}_2$

(a). *Umsetzung von Toluol mit BJ_3 in Gegenwart von Al-Pulver.* Eine Suspension von 46.0 g (0.5 Mol) Toluol, 11.7 g (30 mMol) BJ_3 und 2.0 g (70 mMol) Aluminium wurden mit 0.1 g CH_3J versetzt und auf 90° erwärmt. Nach 30 Min war die Gasentwicklung abgeklungen. Es wurde noch 1 Std. auf 130° erhitzt, danach vom unumgesetzten Aluminium abfiltriert und bei 0° 15 Stdn. belassen. Das ausgefallene AlJ_3 (4.2 g) wurde abgetrennt, überschüssiges Toluol abgezogen und der Rückstand destilliert, wobei 3.3 g (32.0%) farbl. Flüssigkeit vom Sdp. 89–91°/0.1 mm anfielen. δ –2.50 (S) (72% *p*-Isom.), –2.62 (S) (28% *m*-Isom.), –7.40 (M), –8.28 (M) ppm.

(b). *Umsetzung von *p*-Tolyljodid mit BJ_3 .* 3.56 g *p*-Tolyljodid (13.6 mMol) und

6.4 g (13.6 mMol) BJ_3 wurden 30 Min unter Rühren auf 110° erhitzt. Nach Absublimieren des Jods bei $60\text{--}70^\circ/0.1$ mm wurden 5.3 g (91.5 %) $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2$ vom Sdp. $90\text{--}91^\circ/0.1$ mm erhalten. Das Destillat erstarrte in der Vorlage, Schmp. $46\text{--}48^\circ$. δ -2.55 (S), -7.60 (D), -8.37 ppm (D); J 8.0 Hz, Flächenverh. 3/4. (Gef.: C, 23.35; H, 1.73; B, 3.9; J, 71.3; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 333. $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2$ ber.: C, 23.63; H, 1.98; B, 3.0; J, 71.3 %; Mol.-Gew., 355.7.)

(c). Die übrigen Versuche wurden jeweils mit 20–30 mMol Ausgangsverbindungen durchgeführt und entsprechend (b) aufgearbeitet. Reaktionszeiten, Ausbeuten und Isomerenverhältnis sind in Tabelle 1 aufgeführt.

2. Dijod-*m*-tolylboran, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BJ}_2$

6.35 g (29.1 mMol) *m*-Tolyljodid und 11.2 g (28.7 mMol) BJ_3 wurden im Stickstoffstrom 5 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach Sublimation des Jods wurden 0.9 g Vorlauf, Sdp. $64\text{--}67^\circ/0.1$ mm, und 8.8 g (86.2 %) farbl. Flüssigkeit vom Sdp. $67^\circ/0.1$ mm erhalten. δ -2.62 (S), -7.48 (M), -8.18 ppm (M). (Gef.: C, 23.80; H, 2.23; J, 71.1. $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2$ ber.: C, 23.63; H, 1.98; J, 71.3 %.) Wird die Umsetzung ohne Stickstoffstrom (um HJ zu entfernen) oder bei längeren Reaktionszeiten durchgeführt, so bildet sich *p*-Isomeres (s. Tabelle 2).

3. Dijod-*o*-tolylboran, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BJ}_2$

4.3 g (19.7 mMol) *o*-Tolyljodid und 7.64 g (19.5 mMol) BJ_3 wurden 43 Stdn. auf 90° erhitzt und in Abständen Proben für ^1H -NMR-Messungen entnommen (s. Tabelle 3). Es konnten *p*-, *m*- und *o*-Tolylboran identifiziert werden, jedoch lagerte sich das gebildete *o*-Produkt um. Das Destillat (3.6 g, Sdp. $80\text{--}83^\circ/0.1$ mm) enthielt *m*- und *p*-Isomere. δ -2.55 (S) (*p*-Isom.), -2.62 ppm (S) (*m*-Isom.).

4. Spaltung der Toly-Bor-Bindung mit HJ

(a). Über 1.7 g (4.78 mMol) Dijod-*p*-tolylboran wurde unter Rühren bei 110° zwei Stdn. HJ geleitet. Danach war NMR-spektroskopisch kein Dijodtolylboran mehr festzustellen. Nach Abdestillieren des Toluols (Sdp. $110\text{--}115^\circ$) wurde der dunkle Rückstand mit Hexan extrahiert und die Lösung mit $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ versetzt, worauf $\text{J}_3\text{B}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$ ausfiel (2.0 g, 74.4 %).

(b). Ebenso wurde 2.6 g (7.3 mMol) Dijod-*m*-tolylboran gespalten. Es wurden 0.4 g (50.5 %) Toluol sowie 2.74 g (89.2 %) $\text{J}_3\text{B}\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$, Schmp. 133° (Lit.¹⁷ $134\text{--}136^\circ$) erhalten.

5. Dijodphenylboran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$

25.0 g (64.6 mMol) BJ_3 und 13.0 g (65.0 mMol) Jodbenzol wurden 5 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Absublimieren des Jods bei $50\text{--}60^\circ/0.5$ mm konnten 30.3 g (80 %) Dijodphenylboran vom Sdp. $70\text{--}72^\circ/0.5$ mm erhalten werden. Bei längeren Reaktionszeiten² sinkt die Ausbeute.

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4164.
- 2 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND F. R. RITTIG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 281.
- 3 R. A. BOWIE UND O. C. MUSGRAVE, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 15.
- 4 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 399.
- 5 H. NÖTH UND W. PELTZ, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 35.
- 6 E. L. MUETTERTIES UND F. N. TEBBE, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2663.
- 7 C. A. EGGERS UND S. F. A. KETTLE, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1975.
- 8 M. SCHMIDT UND F. R. RITTIG, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 M. SCHMIDT, F. R. RITTIG UND W. SIEBERT, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 10 W. SIEBERT, F. R. RITTIG UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 511.
- 11 W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2308.
- 12 F. R. RITTIG, Diplomarbeit Universität Würzburg 1967.
- 13 C. A. THOMAS, *Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry*, Reinhold, New York, N.Y., 1941, p. 717.
- 14 W. SIEBERT, K.-J. SCHAPER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 315.
- 15 T. RENNER, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 478.
- 16 P. P. T. SAH UND C. L. HSU, *Cond. Rend.*, 59 (1940) 351.
- 17 H. BLOCK, Dissertation Universität Würzburg 1968.

J. Organometal. Chem., 25 (1970) 305–313