

4<sup>o</sup> H. nat. 278 (36b, 1

# ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG

TEIL B

Anorganische Chemie, Organische Chemie

Kuratorium

E. BÜNNING, Tübingen  
A. BUTENANDT, München  
M. EIGEN, Göttingen  
W. GENTNER, Heidelberg

Schriftführende Herausgeber

H. P. FRITZ, München  
R. GOMPPER, München  
H. SCHMIDBAUR, München

Beratende Herausgeber

E. O. FISCHER, München  
G. GLIEMANN, Regensburg  
H. NÖTH, München  
D. SCHULTE-FROHLINDE, Mülheim/R.  
F. F. SEELIG, Tübingen  
W. STEGLICH, Bonn  
W. VOELTER, Tübingen  
A. WEISS, München

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER INSTITUTE DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

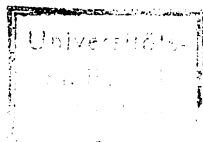
BAND 36b

7 133

1981

---

VERLAG DER ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG  
TÜBINGEN



**Teil a**

enthält Arbeiten aus Physik, physikalischer Chemie, Kosmophysik

**Teil c**

enthält Arbeiten aus Biochemie, Biophysik, Biologie, Virologie

*Handwritten signature or initials*

## Contents

## Contents of Number 1

## Original Communications

- Electrochemical Syntheses, IV. Metal Carbonyl Compounds of the Iron Group Elements (In German)  
J. GROBE and B. H. SCHNEIDER 1
- Electrochemical Syntheses, V. Phosphane Substituted Metal Carbonyls of the Iron Group Elements (In German)  
J. GROBE and B. H. SCHNEIDER 8
- The Crystal Structures of BaSe<sub>2</sub> and BaSe<sub>3</sub>  
F. HULLIGER and T. SIEGRIST 14
- Acyl- and Alkylidene phosphines, XV. 2,2-Dimethylpropylidene phosphine, a Stable Compound with a Phosphorus Atom of Coordination Number 1 (In German)  
G. BECKER, G. GRESSER, and W. UHL 16
- IR, <sup>31</sup>P, <sup>55</sup>Mn and <sup>185,187</sup>Re NMR Spectroscopic Investigations of Some Carbonylmanganese and -rhenium Complexes (In German)  
A. KEÇEÇI and D. REHDER 20
- On Oxidpnictides: Preparation and Crystal Structure of Ba<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O and Ba<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O (In German)  
E. BRECHTEL, G. CORDIER, and H. SCHÄFER 27
- Solutions of Lithium Tetrahydrido Aluminates in Ethers: a <sup>7</sup>Li and <sup>27</sup>Al NMR Study  
H. NÖTH, R. RURLÄNDER, and P. WOLFGARDT 31
- Penta-Coordinated Complexes of Bis(2,4-pentanedionato) Copper(II) with Some Oxygen Donor Organic Solvents  
B. P. BARANWAL, G. K. PARASHAR, and R. C. MEHROTRA 42
- The Reaction between Borontrifluoride and Sodium Diethylphosphite Synthesis and Reactions of Tris(diethylphosphitoborane) (In German)  
H. BINDER and J. PALMTAG 45
- Perfluoromethyl Element Ligands, XXIV; Organotin Compounds as Reagents, III. Cleavage Reactions of the Element-Element-Bond in Compounds of the Type R<sub>n</sub>E-ER<sub>m</sub> (R = CH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>; E = P, As, S, Se, Te; n, m = 1, 2) (In German)  
P. DEHNERT, J. GROBE, and DUC LE VAN 48
- Preparation and Crystal Structure of SbCl<sub>3</sub>·I<sub>2</sub>·1,4-Dithiane (In German)  
G. KIEL 55
- Mössbauer Spectroscopic Studies of Monosubstituted Pentacyano Ferrate(II) Complexes, Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>RNH<sub>2</sub>]·nH<sub>2</sub>O  
A. N. GARG and P. N. SHUKLA 59
- Preparation and Spectroscopical Characterisation of Tetrakis(chloro-iodo)oxalato-osmates(IV) (In German)  
W. PREETZ and H. SCHULZ 62
- Preparation and Characterization of Monoorganobismuth(III) and Bismuth(III) Derivatives of Mercaptocarbonic Acids (In German)  
U. PRÄCKEL and F. HUBER 70
- Collisional Activation Mass Spectra of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>M<sup>+</sup> and C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>M<sup>+</sup> Fragment Ions from Transition Metal π-Complexes (In German)  
J. MÜLLER and F. LÜDEMANN 74
- Crystal and Molecular Structure of (Tetramethylcyclobutadiene)cis-1,2-dicyano-ethene-1,2-dithiolato-nickel(II) (In German)  
R. HEMMER, H. A. BRUNE, and U. THEWALT 78
- Some New 1-D Compounds with Metal-Halide Chain  
D. LAYEK and G. C. PAPAVALASSILOU 83
- Non Deprotonated Metal Complexes of the Bisamide Tetradentate Ligand N,N'-(Dipicolyl)-1,8-naphthylenediamine  
TH. F. ZAFIROPOULOS, S. P. PERLEPES, P. V. IOANNOU, J. M. TSANGARIS, and A. G. GALINOS 87
- Metal-π Complexes of Benzene Derivatives, XIII, Bis(methylthio-η-benzene)chromium(0). Preparation and Function as a Bidentate Chelating Ligand (In German)  
H. BURDORF and CHR. ELSCHENBROICH 94
- The Crystal and Molecular Structure of 2-{8-(2-Aminophenoxy)-3,6-dioxaoctyloxy}benzoic Acid·NaClO<sub>4</sub>, a Linear Polyether with Terminal Amino and Carboxyl Functions  
K. K. CHACKO and W. SAENGER 102
- Synthesis of 6-N-Aryl and Heteroaryl Benzthiazoles as Potential Anthelmintics  
S. ABUZAR and S. SHARMA 108
- New Furanoid Diterpenes from *Teucrium scordium* L.  
G. Y. PAPANOV and P. Y. MALAKOV 112
- On the Diastereoisomerism of Natural and Synthetic α-Bisabolols (In German)  
E. FLASKAMP, G. NONNENMACHER, and O. ISAAC 114

- Studies on Ferrocene Derivatives(VII). Synthesis of Some New Ferrocenyl Dibromides, Benzofuranes and Indoles  
A. M. EL-KHAWAGA, K. M. HASSAN, and A. A. KHALAF 119
- Notes*
- Rhombohedrally Crystallizing Zinc Hexacyano-metalates(III)  $Zn_3[M(CN)_6]_2$  (In German)  
H. SIEBERT and W. JENTSCH 123
- An Unexpected Intramolecular Photoreaction of a Hexachlorooctahydrodimethanonaphthaline (In German)  
H. PARLAR and Y. INANICI 125
- Contents of Number 2
- Original Communications*
- Synthesis of Sodium-Chelates of Methylene-bis-iminodiphenylphosphorane] (In German)  
R. APPEL and K. WAID 127
- Synthesis of Symmetrical Diaminocarbodiphosphoranes  $R_2NPh_2P=C=PPh_2NR_2$  (In German)  
R. APPEL and K. WAID 131
- The Crystal Structure of Methyltriphenylphosphonium Hexachlorotitanate (In German)  
E. HEY and U. MÜLLER 135
- Preparation and Characterization of Tetrabutylammonium Tetraiodooxotchnetate(V), (TBA)[TcOI<sub>4</sub>] (In German)  
G. PETERS and W. PREETZ 138
- Reactions of Thallium(III) Carboxylates with Ketones (In German)  
M. VOLLMERHAUS and F. HUBER 141
- Cyclic Diazastannylenes, X. The Crystal and Molecular Structure of a Molecule with a Distorted Cube-Shaped  $Sn_4N_3O$ -Cage (In German)  
M. VEITH and O. RECKTENWALD 144
- On the Reaction of Aromatic Phosphane Derivatives with Electrons, I. (In German)  
W. KAIM 150
- Diazaborolidyl - a Stable Substituent at Sulfur Nitrogen Compounds (In German)  
W. HAUBOLD, H. G. FEHLINGER, and G. FREY 157
- Structures and Vibrational Spectra of Tetramethylammonium  $\alpha$ -Dodecatungstosilicate and Tetrabutylammonium  $\beta$ -Dodecatungstosilicate (In German)  
J. FUCHS, A. THIELE, and R. PALM 161
- Synthesis and Structure of 1,2,3-Thiadiazol- and 1,2,3-Selenadiazol-Pentacarbonyl Complexes of the Elements Chromium and Tungsten (In German)  
V. BÄTZEL and R. BOESE 172
- On Cyanohalogenomercurates of Alkali Metals (In German)  
G. THIELE, K. BRODERSEN, and H. FROHRING 180
- Metallomethanes, IV. Molecular and Crystal Structure of Bis(chloromercuri)methane  $CH_2(HgCl)_2$  (In German)  
K.-P. JENSEN, D. K. BREITINGER, and W. KRESS 188
- Pt(II), Pd(II) and Cu(II) Complexes with the Ligand 4,4,5,5-Tetramethylimidazoline-1-oxyl-2-m-pyridyl-3-oxide (In German)  
K. E. SCHWARZHANS and A. STUEFER 195
- Transition Metal Sulfur Ylide Complexes, XI. Structure and Reactivity of  $\eta^5$ -Thiacyclohexadienyl-1-oxide Complexes of Chromium (In German)  
L. WEBER, D. VEHRESCHILD-YZERMANN, C. KRÜGER, and G. WOLMERSHÄUSER 198
- Transition Metal Complexes of Diazenes, XVI. Structure and Mössbauer Data of (2,3-Diazanorbornene) $Fe_3(CO)_9$  (In German)  
H. KISCH, C. KRÜGER, and A. TRAUTWEIN 205
- Electret Model for the Collective Behaviour of Biological Systems  
H. BILZ, H. BÜTTNER, and H. FRÖHLICH 208
- The Metal Complexes of Heterocyclic  $\beta$ -Diketones and their Derivatives, Part VIII. Synthesis, Structure, Proton NMR and Infrared Spectral Studies of the Complexes of Al(III), Fe(III), Co(III), Rh(III), In(III), and Zr(IV) with 1-Phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-pyrazolone-5 (HPMTFP)  
E. CH. OKAFOR 213
- (Aminoethynyl)metallations, IX. Reactions of Ynamines with Cyanoketenes (In German)  
G. HIMBERT and L. HENN 218
- Preparation of 1,3-Dimethyl-6-hydroxy-dihydrothymine by Photochemical Addition of Water to 1,3-Dimethyl-thymine (In German)  
E. FAHR and P. FECHER 226
- Kinetic Studies of the Methanolysis Reaction of Chloromethylated Phenols (In German)  
G. STEIN, V. BÖHMER, W. LOTZ, and H. KÄMMERER 231
- Stabilization of a Host-Guest Type Complex by Bifurcated Hydrogen Bonds: 18-crown-6 · (2,4-Dinitrophenylhydrazine)  
R. HILGENFELD and W. SAENGER 242
- Activation of Steroid Systems to Alkylating Agents (In German)  
M. WILK and K. SCHMITT 248
- A New Route to 1H-Pyrido[1,2-a]quinazolines  
F. S. G. SOLIMAN, W. STADLBAUER, and TH. KAPPE 252

- Synthesis of Kaempferol-3-O-(3'',4''-di-O- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyl)- $\beta$ -D-galactopyranoside and its Comparison with the Natural Ascaside Isolated from *Astragalus caucasicus*  
I. RIESS-MAURER, H. WAGNER, and A. LIPTÁK 257
- Isosilychristin, a New Flavonolignan from *Silybum marianum* L. Gaertn. (In German)  
M. KALOGA 262
- Notes*
- Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 89. Cyclization of a 1,3-Dihalogen-1,2,3-triorganyltriphosphane to the Corresponding Triorganylcyclotriphosphane (In German)  
M. BAUDLER and J. HELLMANN 266
- Preparation of Antimony(V)tetrafluoridepentafluorotellurate(VI), SbF<sub>4</sub>OTeF<sub>5</sub> and Antimony(V)trifluoride-bis[pentafluorotellurate(VI)], SbF<sub>3</sub>(OTeF<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (In German)  
O. LEITZKE and F. SLADKY 268
- A New Preparative Method for Cesiumhydroxide (In German)  
H. JACOBS and B. HARBRECHT 270
- Redox Properties of Platinum Uracil "Blues": A New Type of Paramagnetic Species  
M. SEUL, H. NEUBACHER, and W. LOHMANN 272
- High Pressure Reactions, XIII. Synthesis of (—) Cannabidiol at High Pressure (In German)  
H.-J. KURTH, D. BIENIEK, and F. KORTE 275
- Isolation of a New Natural Quinone, 2-Hydroxy-6-methoxy-3,5-dimethyl-1,4-benzoquinone, from the Potato Culture Solution of *Phoma wasabiae* Yokogi  
O. SOGA and H. IWAMOTO 277
- Sulfonamidyls, 4. Ab Initio MO Calculations on Sulfonyl and Carbonyl Substituted Aminyl Radicals  
H. TEENINGA, W. C. NIEUWPOORT, and J. B. F. N. ENGBERTS 279
- Contents of Number 3
- Original Communications*
- Interhalogen Cations: Preparation and Crystal Structures (143 K) of I<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>SbCl<sub>6</sub>, I<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>AlCl<sub>4</sub> and I<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>SbCl<sub>6</sub> (In German)  
S. POHL and W. SAAK 283
- Synthesis and Crystal Structure of Bis(N-methylhydroxylamido(1-)-O,N)(N-methyl-N-oxo-dithiocarbamato-O,S)-oxo-molybdenum(VI) (In German)  
W. HOLZBACH, K. WIEGHARDT, and J. WEISS 289
- S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> and its Derivatives: Molecular and Crystal Structure of S<sub>6</sub>N<sub>4</sub><sup>2+</sup>(FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> (In German)  
U. THEWALT and M. BURGER 293
- Synthesis and Stabilization of (Benzoyl- and Pentafluorobenzoyloxy)diphenylphosphane and Comparison with the Corresponding Isomeric Aroyldiphenylphosphane Oxides (In German)  
E. LINDNER and J. C. WUHRMANN 297
- Electrochemical Syntheses, VI. Electrochemical Substitution of VIB-Hexacarbonyls M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W) (In German)  
J. GROBE and H. ZIMMERMANN 301
- Alkoxohalogenotellurates(IV): Preparation and Structure of Tetraphenylphosphonium Trichloro(dioxo-ethylene-O,O')tellurate(IV) (In German)  
K. BÜSCHER, S. HEUER, and B. KREBS 307
- Opening of the B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> Cage to Give B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>  
H. MONGEOT and H. R. ATCHEKZAI 313
- ( $\eta^3$ -Benzyl)( $\eta^4$ -cyclooctadiene)rhodium(I) Complexes (In German)  
H.-O. STÜHLER and J. PICKARDT 315
- Synthesis and Properties of Bi-, Tri- and Tetranuclear Transition Metal Complexes with the Organometallic Chelate Ligands [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>M{P(OMe)<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> (M = Ni, Pd) (In German)  
H. WERNER, T. NGO-KHAC, C. FRIEBEL, P. KÖHLER, and D. REINEN 322
- <sup>125</sup>Te NMR Shifts and Te-P Coupling Constants of Phosphane Tellurides, Tellurophosphanes, and Tellurophosphane Complexes (In German)  
W.-W. DU MONT and H.-J. KROTH 332
- On the Reaction of [(CO)<sub>4</sub>FeC(O)NMe<sub>2</sub>]-[C(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> with Some Diorganoboron Bromides (In German)  
W. PETZ 335
- Enehydrazines, XXX. Phenylgous Enehydrazines without a Direct N,N-Bond (In German)  
W. SUCROW and W. TURNSCHEK 339
- Thermolysis of 2,2-Dihydro-1,4,2-oxazaphosphol-4-enes, I. Dimerization of Bis(trifluoromethyl) Substituted Nitrile Ylides (In German)  
K. BURGER, H. GOTH, K. EINHELLIG, and A. GIEREN 345
- Thermolysis of 2,2-Dihydro-1,4,2-oxazaphosphol-4-enes, II. A Simple Synthesis for Fluorine Substituted N-Vinylimidoyl Chlorides (In German)  
K. BURGER, H. GOTH, and E. BURGIS 353
- Kinetics of Oxidation of Tryptophan by Sodium Hypochlorite  
TH. RAUSCH, F. HOFMANN, and W. HILGENBERG 359
- 1,4-Cycloaddition of *p*-Benzoquinone; 1,4-Naphthoquinone and N-Phenylmaleimide to 9-Vinylidene-xanthene (or Thioxanthene) Derivatives

S. B. AWAD, A. B. SAKLA, N. F. ABDUL-MALIK, and N. I. SAMAAAN	362	Contents of Number 4	
Reactions of Amino Acids on 2-Methylmercaptohydantoin Derivatives. Synthesis of Imidazoimidazoline and Imidazoquinazoline Derivatives		<i>Original Communications</i>	
H. A. DABOUN, A. M. ABD-ELFATTAH, M. M. HUSSEIN, and A. F. A. SHALABY	366	The Crystal Structure of $\text{Te}_6\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ (In German)	
A Fundamental Study of Quantitative Desulfurization of Sulfur Containing Amino Acids by Raney Nickel and its Character		W. ABRIEL	405
SH. OHMORI, K. TAKAHASHI, M. IKEDA, and T. UBUKA	370	On Bariumthioantimonate(III) $\text{Ba}_8\text{Sb}_6\text{S}_{17}$ (In German)	
First Liquid Crystal Azulene Derivatives (In German)		W. DÖRRSCHEIDT and H. SCHÄFER	410
K. PRAEFCKE and D. SCHMIDT	375	Zintl Phases with Binary Anions: $\text{BaGe}_2\text{P}_2$ and $\text{BaGe}_2\text{As}_2$ (In German)	
Sesquiterpene Esters of Type B from <i>Euonymus europaeus</i> L. (In German)		B. EISENMANN and H. SCHÄFER	415
A. RÖMER, H. THOMAS, B. KREUELS, and H. BUDZIKIEWICZ	379	UV Photoelectron Spectra of Some Bent Bis- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ Niobium and Tantalum Complexes	
7H-Imidazo[1,2-a]- and -[1,5-a]azepine-7-ones (In German)		H. VAN DAM, A. TERPSTRA, A. OSKAM, and J. H. TEUBEN	420
U. WOLF	383	Contributions to the Chemistry of Trifluoromethylseleninic Acid, Redox Processes in the $\text{F}_3\text{CSe}(\text{O})\text{OSCF}_n\text{Cl}_{3-n}$ System (In German)	
Electrochemical Properties of Pyridine and Dihydropyridine Derivatives (In German)		A. DARMADI, A. HAAS, and K. TEBBE	426
G. ABOU-ELENIEN, J. RIESER, N. ISMAIL, and K. WALLENFELS	386	Reactions of $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ and $(\eta\text{-EtMe}_4\text{C}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ with Iodine and Cyanogen Halides, $\text{XCN}$ ( $\text{X} = \text{Br OR I}$ )	
Kinetic Investigation on the Hydrogen Transfer from Dihydropyridines to Hydrazyls (In German)		M. MORÁN	431
G. ABOU-ELENIEN, J. RIESER, N. ISMAIL, and K. WALLENFELS	391	Reactions of Biscyclopentadienyl Vanadium with NO and $\text{XNO}$ ( $\text{X} = \text{Cl OR Br}$ )	
<i>Notes</i>		M. MORÁN and M. GAYOSO	434
A Method for the Preparation of Anhydrous Ruthenium(VIII) Oxide (In German)		5-Chloro-5-phenyl-1-oxa-4,6-dithia-5-stannocane, a Diplanar Transition State for the Racemisation of the Boat-Chair Conformation in an Eight-Membered Ring (In German)	
R. LÖSSBERG and U. MÜLLER	395	M. DRÄGER	437
Photoproduction of Hydrogen from Water Catalysed by Metal Sulfur Chelates		Polymeric Dimethyl- and Diphenylglyoximate Complexes of Cobalt and Iron with Pyrazine as a Bridging Ligand. The Crystal Structure of Bis-(dimethylglyoximate)pyrazine Cobalt(II) <sup>+</sup> (In German)	
R. BATTAGLIA, R. HENNING, and H. KISCH	396	F. KUBEL and J. STRÄHLE	441
$^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ Spin-Spin Coupling Constants, VIII. 2-Methyl- and 3,5-Dimethyladamantane (In German)		Isolable Chloro[(thio)alkoxy]triorganylphosphoniumchlorides as Intermediates of the Oxirane (Thiirane)-Halogenation with Dichlorophosphoranes (In German)	
R. AYDIN and H. GÜNTHER	398	R. APPEL and V. I. GLÄSEL	447
A Spin Trap Investigation of Azolyl Radicals		Carbonylvandium, -manganese and -molybdenum Complexes of the Ligands $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{EPh}_2(\text{E}'\text{Ph}_2)$ ( $\text{E}, \text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) and <i>cis</i> - $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPH}_2$ (In German)	
V. N. BABIN, V. V. GUMENYUK, S. P. SOLODOVNIKOV, and YU. A. BELOUSOV	400	R. TALAY and D. REHDER	451
Methoxymercuration-Demercuration of Pheromones for Double Bond Position Determination (In German)		On the Rare-Earth Pnictochalcogenides $\text{LnAsSe}$	
O. VOSTROWSKY and K. MICHAELIS	402	R. SCHMELCZER, D. SCHWARZENBACH, and F. HULLIGER	463
		Cyclic Boron Derivatives of Biurets	
		J. BIELAWSKI, K. NIEDENZU, A. WEBER, and W. WEBER	470

- Organometallic Lewis Acids, V. Reactions of Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl Molybdenum Tetrafluoroborates ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(L)FBF<sub>3</sub> (L = CO, PR<sub>3</sub>) with Phosphanes and Alkenes (In German)  
K. SÜNKELE, H. ERNST, and W. BECK 474
- Electrochemical Syntheses, VII. Electrochemical Substitution Reactions of M(CO)<sub>6-n</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>n</sub> Complexes (M = Cr, Mo, W) (In German)  
J. GROBE and H. ZIMMERMANN 482
- A Novel Isomerization of an Electron-Rich Alkene  
E. L. WEINBERG, J. TH. BURTON, M. C. BAIRD, and M. HERBERHOLD 485
- Two-Dimensional (2D-J) NMR Spectroscopy for Analysis of Isomers and Heterocouplings  
R. BENN and W. RIEMER 488
- The Structures of S<sub>4</sub>N<sup>6</sup>, S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>4</sub>N<sub>3</sub><sup>6</sup>  
R. GLEITER and R. BARTETZKO 492
- The Fluxional Behaviour of the P<sub>7</sub> Trianion – A Molecular Orbital Study  
M. C. BÖHM and R. GLEITER 498
- Cyclisation of 1-Phenyl-4-carboxymethylmercapto-5-arylaazo-hydantoin  
A. F. A. SHALABY, M. A. ABDEL AZIZ, and S. S. M. BOGHDAI 501
- Photodimerisation of 6-*trans*-Styryl-4-methoxy-2-pyrone (= 5,6-Dehydrokawain) (In German)  
M. KALOGA and I. CHRISTIANSEN 505
- Contributions to the Synthesis of Cystine Peptides Illustrated by the Total Synthesis of Human Insulin (In German)  
B. KAMBER 508
- Notes
- New Phospha(III)azenes (In German)  
O. J. SCHERER and H. CONRAD 515
- Reaction of ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) Palladium with 2,3-Bis(diphenylphosphino)-maleic Anhydride (In German)  
D. FENSKE and A. CHRISTIDIS 518
- Tl<sub>4</sub>Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>, a Thallium(I) Selenogermanate with the Adamantane-Like Anion [Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>]<sup>4-</sup> (In German)  
G. EULENBERGER 521
- Isolation of Dihydrokaempferol from *Silybum marianum* L. Gaertn. (In German)  
M. KALOGA 524
- Contents of Number 5
- Original Communications
- Contributions to the Chemistry of Phosphorus, 103. Tri-*tert*-butyl-diphosphaarsa-cyclopropane, (*t*-BuP)<sub>2</sub>(*t*-BuAs) (In German)  
M. BAUDLER and S. KLAUTKE 527
- On Aluminium Sulfide:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(tetr.) (In German)  
H. HAEUSELER, A. CANSIZ, and H. D. LUTZ 532
- NMR Spectroscopic Studies on Chalcogen Compounds, II. <sup>125</sup>Te, <sup>77</sup>Se, <sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C Chemical Shifts of CF<sub>3</sub> Substituted Selenium and Tellurium Compounds (In German)  
W. GOMBLER 535
- Structure and Vibrational Spectrum of the  $\alpha$ -Undecatungstophosphate  
Na<sub>2</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>HPW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (In German)  
J. FUCHS, A. THIELE, and R. PALM 544
- Sulfur-Nitrogen-Compounds, VIII. Synthesis and Characterization of Some Aromatic Sulfur-imines (In German)  
G. BRANDS and A. GOLLOCH 551
- Addition Compounds of Trimethylstibine Dihalogenides and Antimony(III) Halogenides (In German)  
J. WERNER, W. SCHWARZ, and A. SCHMIDT 556
- (MePNMe)<sub>4</sub> · MeI and (MePNMe)<sub>4</sub> · 2 MeI, a Cyclo-tetra( $\lambda^3, \lambda^3, \lambda^3, \lambda^5$ -) and a Cyclo-tetra( $\lambda^3, \lambda^5, \lambda^3, \lambda^5$ -phosphazane) (In German)  
W. ZEISS, T. KUHN, D. LUX, W. SCHWARZ, and H. HESS 561
- Separation of Calcium Isotopes with Cryptand Complexes (In German)  
K. G. HEUMANN and H.-P. SCHIEFER 566
- Chemistry of Polyfunctional Ligands, 64.  
On Hydrido-iridium(III) Complexes of N,N-Bis-(diphenylphosphino)-*p*-tolylamine (In German)  
J. ELLERMANN, L. MADER, and K. GEIBEL 571
- Rhodium(I) Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of  $\alpha$ -Acetamido Cinnamic Acid with Monomeric and Polymeric Aminophosphines (In German)  
U. NAGEL, H. MENZEL, P. W. LEDNOR, W. BECK, A. GUYOT, and M. BARTHOLIN 578
- Solvent Effects on the Carbon – 13 NMR Chemical Shifts and Rotational Barriers of N,N-Dimethylbenzamide – Solvent Enhanced  $\pi$  Polarization  
C. W. FONG and H. G. GRANT 585
- On the One and Two-Electron Oxidations of Water-Soluble Zinc Porphyrins in Aqueous Media  
M. NEUMANN-SPALLART and K. KALYANASUNDARAM 596
- Energy Turnover of a Reaction between Radical Cation and Radical Anion (In German)  
A. STANIENDA 601
- Reactions of Mesoionic Five-Membered Heterocycles with *o*-Quinonoid Compounds, IV. Mono- and Tricyclic 1,3-Thiazolium-4-olates, 1,3-Dithiolium-4-olates (In German)

- W. FRIEDRICHSEN, W.-D. SCHRÖER, I. SCHWARZ, and A. BÖTTCHER 609  
 Reactions of Five-Membered Mesoionic Heterocycles with *o*-Quinonoid Compounds, V. 1,3-Oxazolium-5-olates and 1,3-Thiazolium-5-olates (In German)  
 W. FRIEDRICHSEN, I. SCHWARZ, B. EPE, and K.-F. HESSE 622  
 Cycloadditions with *o*-Benzoquinone-diimines, VI. Reactions of 1,3-Diarylbenzo[*c*]furans with *o*-Benzoquinone-diimines. Stable Chair and Boat Conformers in the 5,6,11,12-Tetrahydridibenzo-[*b,f*][1,4]diazocin Series (In German)  
 W. FRIEDRICHSEN, M. RÖHE, and T. DEBAERDE-MAEKER 632
- Notes*
- On the Crystal Structure of Mixed Phosphate/Sulfate Fluoroapatites (In German)  
 M. C. APPELLA and E. J. BARAN 644  
 Preparation and Crystal Structure of Na<sub>3</sub>FeSe<sub>3</sub> (In German)  
 P. MÜLLER and W. BRONGER 646  
 The Crystal Structure of Potassium-bis(hexamethylenetetramine)-tris-(isothiocyanato)-cuprate(II)-dihydrate, K[Cu(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O, a Trigonal Bipyramidal Cupric Complex (In German)  
 J. PICKARDT 649  
 Temperature Dependent ESR Studies on Platinum Pyrimidine "Blues": Evidence for a Structural Instability?  
 M. SEUL, H. NEUBACHER, and W. LOHMANN 651  
 Could Hydrogen Peroxide Photolysis Occur in the Absence of Transition Metals?  
 ST. LUŇÁK and J. VEPŘEK-ŠÍŠKA 654  
 On the Hydration of *N*-Isomeric 5-Tetrazolecarb-aldehydes  
 D. MODERHACK 656  
 Direct Photochemical *cis-trans* Isomerization with 185 nm Radiation: A Facile Preparation of *cis*-Di-tert-butylethylene  
 W. ADAM and F. YANY 658
- Contents of Number 6
- Original Communications*
- The Stabilisation of Tris(hydrazino)phosphane by Complex Formation (In German)  
 H. NÖTH and V. THORN 659  
 Nitrido Azido Complexes of Molybdenum(VI). Synthesis and Crystal Structure of MoN(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (In German)  
 E. SCHWEDA and J. STRÄHLE 662
- Perfluoromethyl-Element Ligands, XXV. Organotin Compounds as Reagents, IV: Cleavage Reactions of the Element-Element Bond in Complexes of the Type M(CO)<sub>5</sub>ER<sub>2</sub>ER'<sub>2</sub> and M(CO)<sub>5</sub>ER<sub>2</sub>E'R', Respectively, with Trimethylstannane (R, R' = CH<sub>3</sub>; E = P, As; E' = S, Se, Te; M = Cr, Mo) (In German)  
 J. GROBE and D. LE VAN 666  
 Oligophosphine Ligands, III. Bis(3-diphenylphosphinopropyl)phenylphosphinechloroiridium(I) and its Carbonyl and Hydride Derivatives (In German)  
 E. ARPAC and L. DAHLENBURG 672  
 Coordination Complexes of Reduced Pyrazine and Alkyl Derivatives of Boron, Aluminum, Gallium, and Indium (In German)  
 W. KAIM 677  
 On the Mechanism of the Formation of Nitrosyl-vanadium Complexes from Hydroxylamine: Reversible, Intramolecular Conversion of Coordinated Nitric Oxide to a Hydroxylamido(1—) Ligand (In German)  
 K. WIEGHARDT and U. QUILTZSCH 683  
 Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, a Thallium(I) Thiostannate(IV) with Five-fold Coordinated Tin (In German)  
 G. EULENBERGER 687  
 Investigations on the Course of the Hydrolysis of Some Tris(alkoxy)boranes and the Identification of Intermediates (In German)  
 K.-P. STEINFELDT, G. HELLER, and R. BAUMERT 691  
 Lanthanide(III) Complexes of Oxamic Acid  
 S. P. PERLEPES, TH. F. ZAFIROPOULOS, J. K. KOUINIS, and A. G. GALINOS 697  
<sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C NMR Studies of *closo*-Pentaalkyl-1,5-dicarbapentaboranes(5) (In German)  
 R. KÖSTER and B. WRACKMEYER 704  
 Organometalphosphine-Substituted Transition Metal Complexes, XXVII. Reactions of Pentacarbonylmanganese- and Pentacarbonylrhenium-bromide with Organoelement(IVb) Phosphines (In German)  
 H. SCHUMANN and H. NEUMANN 708  
 Investigation on Autoxidation of Metallic Copper and Copper(I) Compounds by Different Methods (In German)  
 L. HORNER and E. PLIEFKE 713  
 Stereoisomerism of 5-Benzylidenetetramic Acids (In German)  
 H.-D. STACHEL and H. POSCHENRIEDER 721  
 Crystal Structure and the Radiation-Induced Free-Radical Chain Reaction of 2-Deoxy-β-D-erythro-pentopyranose in the Solid State  
 M. N. SCHUCHMANN, C. VON SONNTAG, YI-H. TSAY, and C. KRÜGER 726



- W. FRIEDRICHSEN, W.-D. SCHRÖER, I. SCHWARZ, and A. BÖTTCHER 609  
 Reactions of Five-Membered Mesoionic Heterocycles with *o*-Quinonoid Compounds, V. 1,3-Oxazolium-5-olates and 1,3-Thiazolium-5-olates (In German)  
 W. FRIEDRICHSEN, I. SCHWARZ, B. EPE, and K.-F. HESSE 622  
 Cycloadditions with *o*-Benzoquinone-diimines, VI. Reactions of 1,3-Diarylbenzo[*c*]furans with *o*-Benzoquinone-diimines. Stable Chair and Boat Conformers in the 5,6,11,12-Tetrahydridibenzo-[*b,f*][1,4]diazocin Series (In German)  
 W. FRIEDRICHSEN, M. RÖHE, and T. DEBAERDE-MAEKER 632
- Notes*
- On the Crystal Structure of Mixed Phosphate/Sulfate Fluoroapatites (In German)  
 M. C. APPELLA and E. J. BARAN 644  
 Preparation and Crystal Structure of Na<sub>3</sub>FeSe<sub>3</sub> (In German)  
 P. MÜLLER and W. BRONGER 646  
 The Crystal Structure of Potassium-bis(hexamethylenetetramine)-tris-(isothiocyanato)-cuprate(II)-dihydrate, K[Cu(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub>] · 2 H<sub>2</sub>O, a Trigonal Bipyramidal Cupric Complex (In German)  
 J. PICKARDT 649  
 Temperature Dependent ESR Studies on Platinum Pyrimidine "Blues": Evidence for a Structural Instability?  
 M. SEUL, H. NEUBACHER, and W. LOHMANN 651  
 Could Hydrogen Peroxide Photolysis Occur in the Absence of Transition Metals?  
 ST. LUŇÁK and J. VEPŘEK-ŠÍŠKA 654  
 On the Hydration of *N*-Isomeric 5-Tetrazolecarb-aldehydes  
 D. MODERHACK 656  
 Direct Photochemical *cis-trans* Isomerization with 185 nm Radiation: A Facile Preparation of *cis*-Di-*tert*-butylethylene  
 W. ADAM and F. YANY 658
- Contents of Number 6
- Original Communications*
- The Stabilisation of Tris(hydrazino)phosphane by Complex Formation (In German)  
 H. NÖTH and V. THORN 659  
 Nitrido Azido Complexes of Molybdenum(VI). Synthesis and Crystal Structure of MoN(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (In German)  
 E. SCHWEDA and J. STRÄHLE 662
- Perfluoromethyl-Element Ligands, XXV. Organotin Compounds as Reagents, IV: Cleavage Reactions of the Element-Element Bond in Complexes of the Type M(CO)<sub>5</sub>ER<sub>2</sub>ER'<sub>2</sub> and M(CO)<sub>5</sub>ER<sub>2</sub>E'R', Respectively, with Trimethylstannane (R, R' = CH<sub>3</sub>; E = P, As; E' = S, Se, Te; M = Cr, Mo) (In German)  
 J. GROBE and D. LE VAN 666  
 Oligophosphine Ligands, III. Bis(3-diphenylphosphinopropyl)phenylphosphinechloroiridium(I) and its Carbonyl and Hydride Derivatives (In German)  
 E. ARPAC and L. DAHLENBURG 672  
 Coordination Complexes of Reduced Pyrazine and Alkyl Derivatives of Boron, Aluminum, Gallium, and Indium (In German)  
 W. KAIM 677  
 On the Mechanism of the Formation of Nitrosylvanadium Complexes from Hydroxylamine: Reversible, Intramolecular Conversion of Coordinated Nitric Oxide to a Hydroxylamido(1—) Ligand (In German)  
 K. WIEGHARDT and U. QUILTZSCH 683  
 Tl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, a Thallium(I) Thiostannate(IV) with Fivefold Coordinated Tin (In German)  
 G. EULENBERGER 687  
 Investigations on the Course of the Hydrolysis of Some Tris(alkoxy)boranes and the Identification of Intermediates (In German)  
 K.-P. STEINFELDT, G. HELLER, and R. BAUMERT 691  
 Lanthanide(III) Complexes of Oxamic Acid  
 S. P. PERLEPES, TH. F. ZAFIROPOULOS, J. K. KOUINIS, and A. G. GALINOS 697  
<sup>10</sup>B, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C NMR Studies of *closo*-Pentaalkyl-1,5-dicarbapentaboranes(5) (In German)  
 R. KÖSTER and B. WRACKMEYER 704  
 Organometalphosphine-Substituted Transition Metal Complexes, XXVII. Reactions of Pentacarbonylmanganese- and Pentacarbonylrheniumbromide with Organoelement(IVb) Phosphines (In German)  
 H. SCHUMANN and H. NEUMANN 708  
 Investigation on Autoxidation of Metallic Copper and Copper(I) Compounds by Different Methods (In German)  
 L. HORNER and E. PLIEFKE 713  
 Stereoisomerism of 5-Benzylidenetetramic Acids (In German)  
 H.-D. STACHEL and H. POSCHENRIEDER 721  
 Crystal Structure and the Radiation-Induced Free-Radical Chain Reaction of 2-Deoxy-β-D-erythro-pentopyranose in the Solid State  
 M. N. SCHUCHMANN, C. VON SONNTAG, YI-H. TSAY, and C. KRÜGER 726

- Phosphate Production and Analysis in the Non-Enzymatic Activation of Amino Acids by ATP when Using Hydroxylamine as a Trapping Agent  
D. W. MULLINS (JR.) and J. C. LACEY (JR.) 732
- Solvent Induced Circular Dichroism in Conformational Analysis: Bile Pigments  
H. LEHNER, C. KRAUSS, and H. SCHEER 735
- Benzoylation of 3-Substituted 4-Hydroxy-2-quinolones and 4-Hydroxycoumarines (In German)  
W. STADLBAUER and TH. KAPPE 739
- Pseudobases from Quinolinium-Salts and Alcoxides (In German)  
W.-H. GÜNDEL and H. BERENBOLD 745
- Selective Succinylation of Adenosine Catalyzed by 4-Morpholine-N,N'-dicyclohexylcarboxamidine  
C. SAUER and U. SCHWABE 750
- Occurrence of *trans*-3-Hexenal in *Thea sinensis* Leaves  
A. HATANAKA and T. KAJIWARA 755
- Studies on Wasp Venom, I. Low Molecular Weight Constituents of Venom Sac Extracts from *Paravespula vulgaris* (In German)  
H. KLEIN, W. FRANCKE, and W. A. KÖNIG 757
- Notes*
- Solvent Effects on the IR Spectra of N-Methylacetamide  
J. MANZUR and G. GONZÁLEZ 763
- The X-ray Structure of gem-N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(NPPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Conformation of the NPPH<sub>3</sub> Groups  
M. KRISHNAIAH, L. RAMAMURTHY, P. RAMABRAHMAM, and H. MANOHAR 765
- Unusual Reaction of ( $\sigma$ -Allyl)manganesepentacarbonyl with Bis(diphenylphosphino)-N-methyl Maleic Anhydride (In German)  
D. FLENSKE, K. BRANDT, and P. STOCK 768
- Silyl-Assisted Ether Cleavage in Radical Cations of Hydroxylamine Derivatives (In German)  
B. CIOMMER, H. SCHWARZ, A. MAAROUFI, M. T. REETZ, and K. LEVSEN 771
- Contents of Number 7
- Original Communications*
- N-Chloro Alkaneammonium Hexachloroantimonates(V). Spectra and Structure (In German)  
N. THIEL, W. SCHWARZ, and A. SCHMIDT 775
- Transition Metal Carbene Complexes, CXIX. Carbonyl[ethoxy(triphenylsilyl)carbene](dinitrosyl)iron (In German)  
E. O. FISCHER and P. STADLER 781
- Preparation and Some Reactions of Phenylmercury Thio- and Dithiocarboxylates  
SH. KATO, E. HATTORI, H. SATO, M. MIZUTA, and M. ISHIDA 783
- Complexes of Divalent Transition Metals with Hydrazido Thiophosphoric Acid Esters (In German)  
U. ENGELHARDT, B. FRIEDRICH, and I. KIRNER 791
- Frontier Orbitals and 1,2-Hydrogen Shifts in Carbenium Ions (In German)  
G. FRENKING and H. SCHWARZ 797
- Complexes of 1,2,4-Triazoles, Part XVI. Binuclear Complexes of Transition Metal(II)thiocyanates with 4-Ethyl-1,2,4-triazole  
G. Vos, J. G. HAASNOOT, and W. L. GROENEVELD 802
- Complexes of 1,2,4-Triazoles, Part XVII. The Crystal Structure of Tris- $\mu$ -(4-ethyl-1,2,4-triazole-N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>)-(4-ethyl-1,2,4-triazole-N<sup>1</sup>)-aquo-bis[bis(thiocyanato-N)-nickel(II)]hydrate,  
Ni<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>N<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)(NCS)<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O ( $x \simeq 2.5$ )  
G. Vos, A. J. DE KOK, and G. C. VERSCHOOR 809
- Bis(diazadien)metal(O) Complexes, III. Nickel(O)-bis(chelates) with Aliphatic N-Substituents (In German)  
M. SVOBODA, H. TOM DIECK, C. KRÜGER, and YI-HUNG TSAY 814
- Bis(diazadiene)metal(O) Complexes, IV. Nickel(O)-bis(chelates) with Aromatic N-Substituents (In German)  
H. TOM DIECK, M. SVOBODA, and TH. GREISER 823
- Rb<sub>4</sub>Au<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>, an Intermetallic Phase with Seven-atomic Gold-Clusters (In German)  
H.-D. SINNEN and H.-U. SCHUSTER 833
- About Compounds in Systems MeO:M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V. New Metastable Compounds:  
BaSr<sub>2</sub>Y<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, BaSr<sub>2</sub>Er<sub>6</sub>O<sub>12</sub> and BaSr<sub>2</sub>Tm<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (In German)  
A.-R. SCHULZE and HK. MÜLLER-BUSCHBAUM 837
- Electrochemical Behavior of the Nitrophenols and Their Reduction Products at Graphite Electrodes (In German)  
E. THEODORIDOU and D. JANNAKOUDAKIS 840
- Photochemical Reactions of Bromoanthracenes with N,N-Dimethylaniline in Solution  
J. FULARA and T. LATOWSKI 846
- Azulene-Naphthalene Rearrangement, Thermolysis of [4,7-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>] Azulene (In German)  
K.-P. ZELLER and C. WENTRUP 852
- Preparation and Spectroscopic Characterisation of [4,7-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>] Azulene (In German)  
K.-P. ZELLER and ST. BERGER 858
- On the McLafferty Rearrangement of Ionized Phenyl Pyridyl Alkanones (In German)  
B. RICHTER and H. SCHWARZ 865

- On the Chemistry of Ingenol, I. Ingenol and Some of its Derivatives (In German)  
H. J. OPFERKUCH, W. ADOLF, B. SORG, S. KUSUMOTO, and E. HECKER 878
- In the Search for New Anticancer Drugs, I. Antitumor Activity of Various Nitroxyl- and Aziridine-Containing Phosphorus Compounds  
M. KONIECZNY, G. SOSNOVSKY, and P. GUTIERREZ 888
- Notes*
- Oxogallates of Alkaline Earth Metals, IX. The Structure of  $\beta$ -SrGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (In German)  
A.-R. SCHULZE and H.K. MÜLLER-BUSCHBAUM 892
- Isolation of the Geminal Bis(amido) Derivative, N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, from the Reaction of N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> with Ammonia  
P. RAMABRAHMAN, S. S. KRISHNAMURTHY, and M. WOODS 894
- The Structure of a 2:1 Host Guest Complex between *p*-Nitroaniline and 18-Crown-6  
G. WEBER 896
- Reaction between *cis*-Crotonic Acid Derivatives and Cyclopentadiene in the Heterogeneous Phase (In German)  
H. PARLAR, R. BAUMANN, and F. KORTE 898
- Contents of Number 8
- Original Communications*
- N-Bromo-N-chlorosulfonamides. Preparation and Reactions with Phenylmetallics (In German)  
St. MOHR, J. JANDER †, and H. P. LATSCHA 901
- NMR Studies on Organoelement(IVb)-phosphines, VII. <sup>119</sup>Sn NMR Spectroscopic Investigations on Trimethylstannylphosphine Substituted Compounds of the Pseudonickelcarbonyl Series (In German)  
M. MEISSNER, H.-J. KROTH, K.-H. KÖHRICHT, and H. SCHUMANN 904
- A New Form of Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with Three-Dimensional Al-O-P Crosslinking (In German)  
D. BRODALLA, R. KNIEP, and D. MOOTZ 907
- Carbonic Ester Phosphides - Synthesis and Chemical Behaviour (In German)  
R. THAMM and E. FLUCK 910
- Structure and Phase Transition Investigations on  $\beta$ -Li<sub>2</sub>ZnGe (In German)  
H.-O. CULLMANN, H.-W. HINTERKEUSER, and H.-U. SCHUSTER 917
- Crystal and Molecular Structures of Benzoatopyridine-iodine(I) and Phthalato-bis(pyridine-iodine(I)) (In German)  
H. HARTL and M. HEDRICH 922
- Dialkylallenylidene Complexes with Pentacarbonyl Fragments of VI b Metals (In German)  
H. BERKE, P. HÄRTER, G. HUTTNER, and L. ZSOLNAI 929
- Substitution Reactions of Tetracarbonyl(dihydro)-iron with Trimethylphosphite (In German)  
H. BERKE, G. HUTTNER, and L. ZSOLNAI 938
- Preparation and Characterization of Triphenyllead Derivatives of Some Amino Acids (In German)  
G. ROGE and F. HUBER 945
- Stability Constants of Metal Ion Complexes of Cyclopentadienyltris(diethylphosphito-P)-cobaltate(1-), [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Co{P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, an Oxygen Tripod Ligand  
G. ANDEREGG and W. KLÄUI 949
- The Crystal and Molecular Structure of the 1:2 5,10-Dihydro-5,10-diethylphenazine-(E<sub>2</sub>P)-2,2'-(2,5-Cyclohexadiene-1,4-diylidene)bispropanedinitrile (TCNQ) Complex  
K. DIETZ, H. ENDRES, H. J. KELLER, and W. MORONI 952
- The Structure of the Cyclopentathiazanium Cation (S<sub>5</sub>N<sub>5</sub><sup>+</sup>) - a MNDO Investigation  
R. GLEITER and R. BARTETZKO 956
- cis*-Bis(2-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphane)-platinum(II) Synthesis, Crystal and Molecular Structure and Thermal Stability (In German)  
T. DEBAERDEMAEKER, H.-P. KLEIN, M. WIEGE, and H. A. BRUNE 958
- Identification of Protected Deoxyribonucleotides by Field Desorption Mass Spectrometry in Fractions from High Performance Liquid Chromatography †  
H. M. SCHIEBEL and H.-R. SCHULTEN 967
- The Dynamic Behaviour of the 1-Methyl-1-benzothiepinium Ring System (In German)  
H. HOFMANN and F. DICKERT 974
- Conformational Studies of R-(+)-2-Alkylidene- and R-(-)-2-Benzylidene-5-methylcyclohexanones  
D. K. ANAND, M. K. HARGREAVES, and M. A. KHAN 978
- Corrosion Inhibitors 26. The Structure of the Protecting Coating Formed During the Corrosion of Copper (Oxygen, NaCl, pH 4.1, 22 °C) in the Presence of 2-Aminopyrimidine (In German)  
L. HORNER and E. PLIEFKE 989
- The Configuration of Isomers of Methyl 4-O-Acetyl-2,3-O-(1-phenylethylidene)- $\alpha$ -L-rhamnopyranoside (In German)  
H. LOTTER and A. LIPTÁK 997
- Conformations of Chlorophylls a and a' and their Magnesium-Free Derivatives as Revealed by Circular Dichroism and Proton Magnetic Resonance  
P. H. HYNINEN and G. SIEVERS 1000

- Mechanism of the Allomerization of Chlorophyll: Inhibition of the Allomerization by Carotenoid Pigments  
P. H. HYNINEN 1010
- Nuclear Magnetic Resonance of 1,2,3-Selenadiazoles (In German)  
H. MEIER, J. ZOUNTSAS, and O. ZIMMER 1017
- On the Stereochemistry of the Bisaboloids from *Matricaria chamomilla* L. (In German)  
E. FLASKAMP, G. NONNENMACHER, G. ZIMMERMANN, and O. ISAAC 1023
- Investigations of Quaternary Pyridinium Salts, XIV. Dihydropyridyl-oxime-ethers (In German)  
W.-H. GÜNDEL 1031
- Phenazines from Pseudomonads (In German)  
A. RÖMER, H. SCHOLL, H. BUDZIKIEWICZ, H. KORTH, and G. PULVERER 1037
- Notes*
- The Reaction of Dithiocarboxylic Acids with Imines  
M. ISHIDA, SH. KATO, and M. MIZUTA 1047
- Preparation and Crystal Structure of Di-gold(III)-bis(selenite) Diselenite,  $Au_2(SeO_3)_2(Se_2O_5)$  (In German)  
P. G. JONES, E. SCHWARZMANN, G. M. SHELDRIK, and H. TIMPE 1050
- Contents of Number 9
- Original Communications*
- Synthesis and Molecular Structure of the Trinuclear Cluster Compound  $(\eta^5-C_5Me_5)IrFe_2(CO)_9$  (In German)  
E. GUGGOLZ, M. L. ZIEGLER, W. KALCHER, J. PLANK, D. RIEDEL, and W. A. HERRMANN 1053
- Photochemical Reactions of  $Re_2(CO)_{10}$  in the Presence of Cyclooctatriene and 1,3-Butadiene (In German)  
E. GUGGOLZ, F. OBERDORFER, and M. L. ZIEGLER 1060
- Preparation and Characterisation of Cyclotri(silaselane)  $(H_2Si-Se)_3$  (In German)  
A. HAAS and R. HITZE 1069
- Synthesis of 2-Amino-1,3,2 $\lambda^3$ ( $\lambda^5$ )-dioxaphospholanes (In German)  
W. STORZER, D. SCHOMBURG, and G.-V. RÖSCHENTHALER 1071
- Acyl- and Alkylidenearsines, V. (Dimethylamino-methylidene)-phenylarsine, an Acyclic Alkylidenearsine (In German)  
G. BECKER, A. MÜNCH, and H.-J. WESSELY 1080
- Detection of  $Se_6$ ,  $Se_7$  and  $Se_8$  in Selenium Solutions by High-Pressure Liquid Chromatography (In German)  
R. STEUDEL and E.-M. STRAUSS 1085
- On the Inhibition Effect of Surfactants on the Polarographic Reduction of  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Co^{2+}$  Ions in Aqueous Methanolic and Methanolic Solutions (In German)  
J. MARKOPOULOS and D. JANNAKOUDAKIS 1089
- Sulfur(VI)-oxide-chloride-imides and Sulfur(VI)-oxide-fluoride-imides (In German)  
R. MEWS, P. KRICKE, and I. STAHL 1093
- New Compounds with the  $Ca_9Mn_4Bi_9$  Structure:  $Ca_9Cd_4Bi_9$ ,  $Sr_9Cd_4Bi_9$ , and  $Ca_9Zn_4Sb_9$  (In German)  
E. BRECHTEL, G. CORDIER, and H. SCHÄFER 1099
- Anhydrides and Thioanhydrides of *tert*-Butylstibinous- and Stibonous Acids (In German)  
H. J. BREUNIG and H. KISCHKEL 1105
- Coordination Chemistry of Reduced N-Heterocycles. Complexes of Pyrazine Anion Radical with Phenyl Metal Cations +MPH of Beryllium, Magnesium and Zinc (In German)  
W. KAIM 1110
- Phosphine Substituted Chelate Ligands, II. Thio-carbamoylphosphine Sulfide and Oxide Complexes of Manganese and Rhenium (In German)  
U. KUNZE and A. ANTONIADIS 1117
- cis*-Dichloro-(1,5-bisdiphenylphosphanopentane)-platinum(II). Synthesis, Crystal and Molecular Structure (In German)  
H.-P. KLEIN, U. THEWALT, H. ZETTLMEISSL, and H. A. BRUNE 1125
- Synthesis and Properties of *tert*-Butyliminovanadium(V) Compounds  $C_4H_9N = VX_3$  (X = Cl, RCOO) (In German)  
F. PREUSS and W. TOWAE 1130
- Electron Spin Resonance Studies on Conformational Changes of the Sarcoplasmic Reticulum  $Ca^{2+}$ -ATPase Induced by Synergistic Action of Calcium and ATP  
P. LAGGNER, J. SUKO, CH. PUNZENGRUBER, and R. PRAGER 1136
- On the Structure of Tris-[norbornyl-2]methanol (In German)  
K. ROTH 1144
- Condensation of 3-Aryl-2,4-dicarboethoxy-5-hydroxy-5-methylcyclohexanones with *o*-Phenylenediamine, Thiourea,  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones and Hydrazines  
M.A. METWALLY, E.-S. AFSAH, and F.A. AMER 1147
- Polymer Anchored Sulfonylazide for Deformylating Diazo Group Transfer and the Synthesis of Diazo-cyclopolymers (In German)  
H. DÜRR, G. HAUCK, W. BRÜCK, and H. KOBER 1149

- Alkaloids from *Catharanthus roseus* Tissue Cultures, II (In German)  
W. KOHL, B. WITTE, and G. HÖFLE 1153
- Isolation and Structure Investigations on the Ribonuclease T<sub>2</sub> from *Aspergillus oryzae*, I. (In German)  
A. KLEMER, H.-M. KÜNEMEYER, and H. MATERN 1163
- Taifine, a New Alkaloid from *Ruta chalepensis* L.  
B. A. H. EL-TAWIL, F. K. A. EL-BEIH, H. BUDZIKIEWICZ and N. MOHR 1169
- Confirmation of the Structure of an Extractive from *Helichrysum graveolens* as 3,5-Dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone (In German)  
R. HÄNSEL, F. KHALIEFI, and A. PELTER 1171
- The 2,2,2-Trichloro-*tert*-butoxycarbonyl Group, an N-Protecting Group in Oligonucleotide Synthesis (In German)  
R. G. K. SCHNEIDERWIND and I. UGI 1173
- Synthesis of Khaplofoline, Dihydrofindersine and Related Alkaloids (In German)  
J. REISCH, M. MÜLLER, and I. MESTER 1176
- New Anthraquinones and Anthraquinone Glycosides from *Morinda lucida*  
G. P. DEMAGOS, W. BALTUS, and G. HÖFLE 1180
- Notes*
- Reactions of N-Bromo-N-sodiocarbamidates with Metalorganic Compounds. Syntheses of N-Bromo-N-metallo Compounds of Tin and Lead (In German)  
E. WAGNER, V. MÜNCH, J. JANDER, and H. P. LATSCHA 1185
- Crystal and Molecular Structure of 4-Oxo-6-iodoquinolinium(OIQn)-2,2'-(2,5-cyclohexadiene-1,4-diylidene)-bispropanedinitrile (TCNQ)  
H. J. KELLER, W. STEIGER, and M. WERNER 1187
- Investigation on the Symmetric Phosphate Stretching Vibration in Mixed Calcium-Strontium-Apatites (In German)  
M. C. APPELLA, S. B. ETCHEVERRY, and E. J. BARAN 1190
- ABX-Compounds with a Modified Ni<sub>2</sub>In Structure (In German)  
CH. TOMUSCHAT, and H.-U. SCHUSTER 1193
- Magnetic Properties of AB<sub>2</sub>X<sub>2</sub> Compounds with the CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> Structure (In German)  
G. ZWIENER, H. NEUMANN, and H.-U. SCHUSTER 1195
- $\eta^1, \eta^3$ -Octadienediyl-palladium Complexes  
A. DÖHRING, P. W. JOLLY, R. MYNOTT, K.-P. SCHICK, and G. WILKE 1198
- The Tetrabutylammonium Salt of 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolate as a Starting Material for Preparation of Organometallic Conductors  
G. C. PAPAVALASSIOU 1200
- Solid Phase Peptide Synthesis by Four Component Condensation: Peptide Formation on an Isocyanate Polymer Support  
R. ARSHADY and I. UGI 1202
- Contents of Number 10
- Original Communications*
- A Triarsanato(1,3) Chelate of Titanium (In German)  
H. KÖPF and U. GÖRGES 1205
- Molecular and Crystal Structure of 1,1'-Dimethylsilylene Titanocene Dichloride, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (In German)  
H. KÖPF and J. PICKARDT 1208
- Instability of NiTiO<sub>3</sub> in an Oxygen-Potential Gradient (In German)  
W. LAQUA 1211
- Chlorostannylenes and Chlorogermenylenes Stabilised and Substituted by Organoarsanes (In German)  
W.-W. DU MONT and G. RUDOLPH 1215
- $\pi$ -Olefin Iridium Complexes, VII. Complex Formation of Iridium with Fulvenes (In German)  
J. MÜLLER, R. STOCK, and J. PICKARDT 1219
- Metal Complexes with Hexamethylenetetramine as Ligand: Crystal Structure of the Cadmium Iodide Adduct 3CdI<sub>2</sub> · 2C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O (In German)  
J. PICKARDT 1225
- Distribution and Valence of the Cations in Spinel Systems with Iron and Vanadium, III. X-ray Investigation and Mössbauer Spectra of the Spinel System ZnFeVO<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (In German)  
E. RIEDEL, H. ANIK, and T. DÜTZMANN 1228
- A Simple and High Yielding Synthesis for Bis(trimethylsilyl)- and Bis(trimethylgermyl)mercury (In German)  
L. RÖSCH, G. ALTNAU, E. HAHN, and H. HAVEMANN 1234
- Transition Metal Benzyne Complexes. Fluxional Behaviour of [Ta(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Li · OC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>3</sub>] (In German)  
B. SARRY and R. SCHAFFERNICHT 1238
- Organometallic Compounds of the Lanthanides, XII. Dicyclopentadienyl(diorganophosphine) Derivatives of Terbium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, and Lutetium (In German)  
H. SCHUMANN and G.-M. FRISCH 1244

- Reactions of 3,4-Dichloro-1,2,5-thiadiazol  
(In German)  
H. W. ROESKY and E. WEHNER 1247
- The  $^{51}\text{V}$  NMR Spectra of Some Oxo-, Peroxo-,  
Nitrosyl- and Hydroxylamidovanadium Com-  
plexes  
D. REHDER and K. WIEGHARDT 1251
- High Pressure Polymorphism of  $\text{BaI}_2$   
(In German)  
H. P. BECK 1255
- Preparation and Characterization of Selenophosgene  
(In German)  
A. DARMADI, A. HAAS, H. WILLNER, and H.  
SCHNÖCKEL 1261
- Organoboration of Alkynylstannanes, XI. Synthesis  
of Substituted Alkenes from 9-Borabicyclo[3,3,1]-  
nonane Derivatives (In German)  
CHR. BIHLMAYER and B. WRACKMEYER 1265
- New Stable Manganese(III) Chelates of Some  
Pyridine Carboxylic Acids  
S. GHOSH, P. K. RAY, T. K. BANDYOPADHYAY,  
and K. DEB 1270
- 4,5-Dicyano-1,3,2 $\lambda^3$ -diazaphospholate – an Anionic  
1,3,2-Diazaphosphole, Stable as a Monomer  
(In German)  
A. SCHMIDPETER and K. KARAGHIOFF 1273
- Structure and Reactivity of Carbonylcyclopenta-  
dienylallenylidene Complexes (In German)  
H. BERKE, G. HUTTNER, and J. V. SEYERL 1277
- Non-Statistical Label Distribution in Biosynthetic  
 $^{13}\text{C}$  Enriched Amino Acids  
E. BENGSCHE, J.-PH. GRIVET, and H.-R. SCHUL-  
TEN 1289
- Structure and Formation of the Coloured Simon-  
Awe Complex (In German)  
W. WIEGREBE and M. VILBIG 1297
- Lanthanide Induced Shifts in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Nuclear  
Magnetic Resonance Spectroscopy for Structure  
Elucidations of Thiadiazole Oxides  
(In German)  
U. PLÜCKEN and H. MEIER 1305
- Eleven Stable  $\text{C}_5\text{H}_9^+$  Cations in the Gas Phase. On  
the Dissociative Ionization of 31 Isomeric  
 $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$  Compounds (In German)  
W. FRANKE, H. SCHWARZ, and CHR. WESDEMIO-  
TIS 1315
- Intradiol Aromatic Ring Cleavage in a Dioxygenase  
Model System  
D. G. BROWN and W. J. HUGHES 1324
- Radical-Induced Dephosphorylation of Fructose  
Phosphates in Aqueous Solution  
H. ZEGOTA and C. VON SONNTAG 1331
- Studies on Vitamin  $\text{B}_{12}$  and Related Compounds, 54.  
Synthesis of 2-Hydroxyethylcobalamin from  
Ethylene and Vitamin  $\text{B}_{12}\text{r}$  under "Oxidizing-  
Reducing" Conditions  
G. N. SCHRAUZER, J. W. GRATE, A. MAIHUB, and  
H. BI XU 1338
- Notes*
- Nonenzymatic Catalysis by Metal Ions and Phos-  
phoric Acid Esters of Hydroxamic Acid Forma-  
tion. Erratum: Transacylation *via* Acyl Phos-  
phate not Excluded  
O. SAYGIN and P. DECKER 1340
- $\text{Ba}_5\text{Sb}_4$  – The First Alkaline Earth Pnictide with the  
 $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  Structure Type (In German)  
E. BRECHTEL, G. CORDIER, and H. SCHÄFER 1341
- Difluorooxosulfurimidato-metallates,  
[ $\text{Ag}(\text{NSOF}_2)_2$ ] $^-$  and [ $\text{M}(\text{NSOF}_2)_4$ ] $^{2-}$ , ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn},$   
 $\text{Mn}$ ) (In German)  
R. EISENBARTH and W. SUNDERMEYER 1343
- Solid-Phase Synthesis of Peptides *via*  $\alpha,\beta$ -Un-  
saturated Amino Acids. Incorporation of the  
Amide Group in *endo*-Positions  
K. NODA and E. GROSS 1345
- Contents of Number 11
- Original Communications*
- Preparation of Triorgano- and Dialkylamino-Sub-  
stituted Fluorophosphonium Salts (In German)  
R. BARTSCH, O. STELZER, and R. SCHMUTZLER  
1349
- Rearrangement Reactions of Lithiated Silylhydro-  
xylamines with Fluorosilanes (In German)  
D. BENTMANN and U. KLINGEBIEL 1356
- ( $\text{MeSn}$ ) $_4\text{Se}_6$ , Geometry and Vibrational Modes of an  
Adamantane Framework Formed by Tin-Selenium  
Bonds (In German)  
A. BLECHER, M. DRÄGER, and B. MATHIASCH 1361
- Trigonal Prismatic or Octahedral Surrounding in  
Sheet Oxides?  
C. DELMAS, J.-J. BRACONNIER, C. FOUASSIER, and  
P. HAGENMULLER 1368
- The Reduction of  $\text{CBr}_2\text{F}_2$  by Lead – a Novel  
Pathway to Difluorocarbene (In German)  
H. P. FRITZ and W. KORNRUMPF 1375
- The Kinetics and the Mechanism of the Thermal  
Reaction between Sulfur tetrafluoride and Fluorine  
(In German)  
A. C. GONZALEZ and H. J. SCHUMACHER 1381

- Crystal Structure and Spectroscopic Investigations of  $\text{H}_2\text{C}(\text{CS}-\text{NH}_2)_2$ : An Example for an Helix Structure (In German)  
H. HLAWATSCHKE, G. KIEL, and G. GATTOW 1386
- Synthesis of 1-Aminoalkane Phosphonic Acids *via* Benzhydrylic Schiff Bases (In German)  
K. ISSLEIB, K.-P. DÖPFER, and A. BALSZUWEIT 1392
- $\text{Na}_6[\text{Au}_2\text{O}_6]$  - a "Soro-Aurate" (In German)  
H. KLASSEN und R. HOPPE 1395
- Thio-hydroxo Anions of Germanium: Preparation, Structure and Properties of  $\text{Na}_2\text{GeS}_2(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (In German)  
B. KREBS and H.-J. WALLSTAB 1400
- On the Reactions of  $\text{CF}_3\text{SF}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{SF}_2$ ,  $\text{SF}_4$ , and  $\text{OSCl}_2$  with Trimethylsilyl Cyanide  
R. C. KUMAR and J. M. SHREEVE 1407
- Reactions of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XXXIV. Synthesis of Sulfinamidoboranes (In German)  
A. MELLER, W. MARINGGELE, and M. ARMBRECHT 1411
- The Crystal Structure of Solvated Molybdenum Oxide Tetrachloride  
M. MERCER, K. W. MUIR, and D. W. A. SHARP 1416
- Ternary Intercalation Compound of Graphite with Aluminium Fluoride and Fluorine (In German)  
T. NAKAJIMA, M. KAWAGUCHI, and N. WATANABE 1419
- Stabilisation of Ligands by Complex Formation: P,P',P''-Triaminocyclotriphosphazane and an Adamantane-Analogous Tetraphosphorus Hexamide (In German)  
H. NÖTH and V. THORN 1424
- Thiohalides of Germanium: Preparation and Structures of  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{Br}_4$  and  $\text{Ge}_4\text{S}_6\text{I}_4$  (In German)  
S. POHL, U. SEYER, and B. KREBS 1432
- Synthesis, Crystal Structure and Reaction Kinetic of Bis(dimethylamino)tetrasulfurtetranitride (In German)  
H. W. ROESKY, C. PELZ, A. GIEREN, and E. HÄDICKE 1437
- Synthesis and Properties of Alkoxi and Aryloxi Substituted Trithiadiborolanes (In German)  
M. SCHMIDT and E. SAMETSCHKE 1444
- Synthesis of Sugars and Sugar-Like Products by UV Irradiation of Formaldehyde Absorbed on Zeolites (In German)  
F. SEEL, W. SCHAUM, and G. SIMON 1451
- Reactions of Some Ammonium Fluorometalates with  $\text{XeF}_2$   
J. SLIVNIK, B. DRUŽINA, and B. ŽEMVA 1457
- Quantitative Synthesis of  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_2^+ + \text{AsF}_6^-$  and  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsF}_3$  *via* Interaction of Benzene with Arsenic Pentafluoride  
F. L. TANZELLA and N. BARTLETT 1461
- Cyclodiaza- $\lambda^6$ -thianes (In German)  
F.-M. TESKY, R. MEWS, and B. KREBS 1465
- Synthesis of Some Silazane Frameworks (In German)  
U. WANNAGAT, TH. BLUMENTHAL, G. EISELE, A. KÖNIG, and R. SCHÄCHTER 1479
- Contents of Number 12
- Original Communications*
- Preparation and Properties of, and Reactions with, Metal-Containing Heterocycles, XXIII. Investigations on P=S-Heteroanalogous Cyclocotrimerization of Alkynes with Nitriles and Isocyanides, Respectively (In German)  
E. LINDNER, C.-P. KRIEG, S. HOEHNE, and A. RAU 1487
- Cage Compounds in the System  $\text{P}_4\text{S}_3-\text{As}_4\text{S}_3$  (In German)  
R. BLACHNIK, A. HOPPE, U. RABE, and U. WICKEL 1493
- $\text{Tl}_6\text{X}_4\text{S}$  - A New Chalcogeno Halide Type in Thallous Sulphide-Thallous Halide Systems (In German)  
R. BLACHNIK and H. A. DREISBACH 1500
- Synthesis and Crystal Structure of  $\text{Cs}_3(\text{AuBr}_4)_2\text{Br}_3$  (In German)  
B. LEHNIS and J. STRÄHLE 1504
- Contributions to the Chemistry of Boron, 124. Tris(trimethylsilyl)silyl Boranes and Tris(trimethylsilyl)silyl Borates (In German)  
W. BIFFAR and H. NÖTH 1509
- Phase Relations in the System Se-SeCl<sub>4</sub> and the Crystal Structure of a Metastable Modification of SeCl<sub>4</sub> (In German)  
P. BORN, R. KNIEP, D. MOOTZ, M. HEIN, and B. KREBS 1516
- Phase Relations in Systems  $\text{In}_2\text{X}_3-\text{InY}_3$  and Structural Relations, Crystal Growth and Optical Absorption of Compounds  $\text{InXY}$  [X = Se, Te; Y = Cl, Br, I] (In German)  
R. KNIEP, A. WILMS, H. J. BEISTER, and K. SYASSEN 1520
- Organometalloidal Compounds with *o*-Phenylene Substituents, VII. Crystal and Molecular Structure of 10,15-Dihydro-5*H*-5,10,15-trioxa-tribenzo [a,d,g]-cyclononene (Trimeric *o*-Phenylene Oxide) and its Implications Concerning Preferred Conformations of Compounds  $(\text{Arylene})_3\text{X}_3$   
K. v. DEUTEN and G. KLAR 1526

- Chemistry of Polyfunctional Ligands, 69. Three Organo-Arsenic Cage Compounds with Noradamantane Structure (In German)  
J. ELLERMANN und M. LIETZ 1532
- $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{Te}_6$  - A New Tellurohypodisilicate (In German)  
B. EISENMANN, H. SCHWERER, and H. SCHÄFER 1538
- Trimethylsilyl Tetrafluorotellurates(VI) (In German)  
B. BILDSTEIN, W. TÖTSCH, and F. SLADKY 1542
- Tetrakis(trifluoromethylthiyl)hydrazin - an Unusually Thermolabile Hydrazine Derivative (In German)  
K. SCHLOSSER 1544
- Structural Studies in the Systems  $\text{ZrZn}_{2-x}\text{Al}_x$  and  $\text{HfZn}_{2-x}\text{Al}_x$   
A. DRAŠNER and Ž. BLAŽINA 1547
- $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$ , the So-called Basic Tin(II) Chloride (In German)  
H. G. VON SCHNERING, R. NESPER, and H. PELS-HENKE 1551
- NMR Spectroscopic Studies on Chalcogen Compounds, III.  $^{77}\text{Se}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Data of Compounds Containing C=S and C=Se Double Bonds (In German)  
W. GOMBLER 1561
- 1,2,2',3,3,3'-Azadiphosphiridines - Synthesis, Crystal Structure and Properties (In German)  
E. NIECKE, A. NICKLOWEIT-LÜKE, R. RÜGER, B. KREBS, and H. GREWE 1566
- Transition Metal Carbene Complexes, CXXI. Fluorocarbene Complexes of Manganese (In German)  
E. O. FISCHER, W. KLEINE, W. SCHAMBECK, and U. SCHUBERT 1575
- Transition-Metal Substituted Phosphanes, Arsanes and Stibanes, XXVII. Tungsten Complexes with Di(*tert*-butyl)arsino, *mono*- or *dihapto*-Di(*tert*-butyl)thioarsinyl Ligands (In German)  
W. MALISCH, M. LUKSZA, and W. S. SHELDRIK 1580
- Phosphine Substituted Chelate Ligands, III.  $\eta^5$ -Cyclopentadienyliron Carbonyl Complexes with Thiocarbamoyl-Phosphine, -Phosphine Sulfide and -Phosphine Oxide Ligands (In German)  
U. KUNZE and A. ANTONIADIS 1588
- High Field NMR Spectroscopy.  $^1\text{H}$  NMR Spectra Analysis of  $\eta^1, \eta^2$ -Alkenyl- and  $\eta^3$ -Cycloalkenyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylnickel Complexes (In German)  
R. BENN, J. KLEIN, A. RUFINŠKA, and G. SCHROTH 1595
- Reaction Ways to 3-Acyl-2-oxo-cholest-5-enes (In German)  
H. BERBALK, K. EICHINGER, G. HEISLER, and R. BAUER 1607
- In the Search for New Anticancer Drugs, II. Antitumor Activity, Toxicity and Electron Spin Resonance of Spin Labeled Thio-TEPA Derivatives  
P. L. GUTIERREZ, M. KONIECZNY, and G. SOSONOVSKY 1612
- Molecular Complexes, V.  $^1\text{H}$  NMR Investigation of the Caffeine Benzene Complex Followed by AUS Correction of Experimental Data Structural Requirements for Substances to Serve as Internal Reference in Investigations of Weak Complexes  
H. STAMM and J. STAFE 1618
- Photolysis of Thiopurines in the Presence of Oxygen  
G. WENSKA and ST. PASZYC 1628
- Pyridine-4-on Nucleoside: Stabilisation of the Structure in the Crystal and in Aqueous Solution (In German)  
P. M. KAISER, R. NESPER, K.-F. TEBBE, and H. WITZEL 1632
- Phosphoramides, XIX. Phosphorus Pentoxide Amine Hydrochloride Reagents in the Synthesis of 3-Amino-1,2-benzisothiazole-1,1-dioxides and 3-Aminothieno[3,4-d]isothiazole-1,1-dioxides  
K. G. JENSEN and E. B. PEDERSEN 1640
- The Allopolarization Principle and its Applications, VI. The Alkylation of Enolate Anions: Polarity and Regioselectivity (In German)  
R. GOMPPER, H.-H. VOGT, and H.-U. WAGNER 1644
- 3,3-Dimethyl-4[2-methyl-1-propenyl]-1,2-dioxetane: Its Thermal Stability and Chemiluminescent Properties  
W. ADAM and O. CUETO 1653
- The Photoaddition of Bromotrichloromethane to Acroleindiethylacetal and the Synthesis of 4,4,4-Trichloro- $\Delta^2$ -butenal (In German)  
P. SEIDEL and I. UGI 1655
- Notes*
- $\text{GaTeCl}$  - a Tetrahedral Layer Structure with Ga-Te Linking of the Black Phosphorus Type (In German)  
A. WILMS and R. KNIEP 1658
- Crystal Structure of the Stable Modification of  $\text{SeCl}_4$  (In German)  
R. KNIEP, L. KORTE, and D. MOOTZ 1660
- Phosphorus Ylide Complexes of Platinum (In German)  
O. J. SCHERER and H. JUNGSMANN 1663



$K_2PdP_2$ and $K_2PtAs_2$ , two Further Compounds with a $MP_2(As_2)$ -Chain-Structure (In German) S. RÓZSA and H.-U. SCHUSTER	1666	M. BOLDHAUS, C. BLIEFERT, K. BRINK, and R. MATTES	1673
Crystal Structure of $KFe_2As_2$ , $KCo_2As_2$ , $KRh_2As_2$ and $KRh_2P_2$ (In German) S. RÓZSA and H.-U. SCHUSTER	1668	Errata in this Volume	
Partially Oxidised Products of Magnus Green Salt and Similar Conducting Solids G. C. PAPAVALASSILOU and D. LAYEK	1671	To A. Maihub <i>et al.</i> (35b, 1435 (1980))	282
Mesylhydroxylamines, V. Polysubstituted N-Mesyl- hydroxylamines (In German)		To E. Flaskamp <i>et al.</i> (36b, 114 (1981))	526
		To W. Stadlbauer <i>et al.</i> (36b, 739 (1981))	1204
		To O. Saygin <i>et al.</i> (35b, 727 (1980))	1340

## Metallorganische Lewissäuren, V [1]

### Reaktionen von Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienylmolybdäntetrafluorboraten ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(L)FBF<sub>3</sub> (L = CO, PR<sub>3</sub>) mit Phosphanen und Alkenen

Organometallic Lewis Acids, V [1]

Reactions of Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl Molybdenum Tetrafluoroborates ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(L)FBF<sub>3</sub> (L = CO, PR<sub>3</sub>) with Phosphanes and Alkenes

Karlheinz Sünkel, Herbert Ernst und Wolfgang Beck\*

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

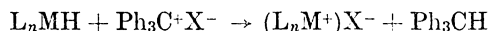
Z. Naturforsch. **36b**, 474–481 (1981); eingegangen am 5. Dezember 1980

Carbonyl- $\eta^5$ -Cyclopentadienyl Molybdenum Complexes, Tetrafluoroborate Complexes, Cationic Organometallic Lewis Acids

Tetrafluoroborate complexes ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)FBF<sub>3</sub> have been prepared by hydride abstraction from the corresponding hydrido compounds using Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub>. The tetrafluoroborate ligand in ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(L)FBF<sub>3</sub> (L = CO, PR<sub>3</sub>) is easily substituted by phosphanes, *cis*- and *trans*-butene(2), *a*-acetamidocinnamic acid and butadiene. Nucleophilic addition of HNMe<sub>2</sub> to the butadiene complex [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>butadiene)]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> gives the  $\beta$ -aminoacyl chelate compound **7**.

## Einleitung

Durch Umsetzung von Übergangsmetallhydriden mit Triphenylcarbeniumionen [1] entstehen formale 16-Elektronen-Systeme, die aufgrund ihres elektronisch und koordinativ ungesättigten Charakters starke metallorganische Lewissäuren sind.



Die Reaktivität der Kationkomponente hängt davon ab, inwieweit sich die (L<sub>n</sub>M<sup>+</sup>)-Systeme stabilisieren können:

a) durch sterische Hinderung der Phosphanliganden ist das von Sanders [2] erstmalig auf diesem Weg erhaltene [HRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> stabil;

b) bei der Umsetzung in gut koordinierenden Lösungsmitteln oder in Gegenwart von Wasser entstehen stabile 18-Elektronen-Systeme, wie bei der Reaktion von ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(NO)<sub>2</sub>H [3] oder (CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)MnH [4];

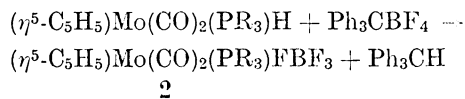
c) das 16-Elektronensystem kann sich schließlich auch durch Wechselwirkung mit dem Anion X<sup>-</sup> stabilisieren. Vor kurzem berichteten wir über Tetrafluorborat- und Hexafluorophosphat-Komplexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(OC)<sub>3</sub>MX (M = Mo, W; X = BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>) [1, 5, 6], die in verschiedener Hinsicht für die präparative metallorganische Chemie eingesetzt werden können.

Es erschien von Interesse, den Einfluß der Substitution eines Carbonylliganden in

( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>FBF<sub>3</sub> (**1**) durch Phosphane auf die Reaktivität dieser Verbindungen zu untersuchen. Ferner wird in der vorliegenden Arbeit über die Umsetzung der Verbindungen ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(L)FBF<sub>3</sub> (L = CO, PR<sub>3</sub>) mit verschiedenen Phosphanen und Alkenen berichtet.

## 1. Darstellung und Eigenschaften der Tetrafluorborato-Komplexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)FBF<sub>3</sub> (**2**)

Bei der Umsetzung der Hydride ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)H (R = Ph, Et, OPh) [7] mit Triphenylmethyltetrafluorborat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -55 bis -40 °C entstehen die violetten Verbindungen **2**:



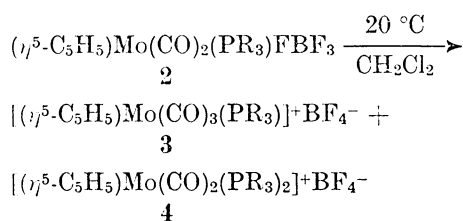
**2a** R = Ph

**2b** R = OPh

**2c** R = Et

Die festen Verbindungen **2** sind bei -78 °C unter Argon mehrere Wochen unzersetzt haltbar. In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bilden sich jedoch allmählich unter Ligandenübertragung stabile Salze, deren Kationen 18-Elektronensysteme sind.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck.  
0340-5087/81/0400-0474/\$ 01.00/0



Die durch Carbonylübertragung entstehenden Verbindungen **3** bilden sich dabei rascher als **4**. Solche Ligandenübertragungsreaktionen wurden auch mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{LBF}_4$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) [8],  $[\text{Fe}(\text{NO})\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$  [9] und **1** [5] beobachtet.

Die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **2** zeigt die erwartete Abstufung (vgl. Tab. I)

$$\nu(\text{CO}): \mathbf{2b} > \mathbf{2a} > \mathbf{2c}$$

und entspricht dem Gang der Cyclopentadienylsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. II). Dies ist

aus der in dieser Reihenfolge abnehmenden  $\pi$ -Acidität und dem zunehmenden  $\sigma$ -Donorvermögen der Phosphanliganden  $\text{PR}_3$  zu erwarten.

Die IR-Spektren belegen eindeutig, daß die Verbindungen **2a-c** koordiniertes Tetrafluorborat enthalten (vgl. [5, 10]).

Die tiefer liegenden  $\nu(\text{BF}_4)$ -Banden von **2b** sind durch Absorption des  $\text{P}(\text{OPh})_3$ -Liganden überdeckt. Die hier zu beobachtende Abstufung in der Lage der  $\nu(\text{BF}_4)$ -Schwingungen von **2a** und **2c** im Vergleich zu den  $\nu(\text{CO})$ -Banden deutet darauf hin, daß nicht nur elektronische, sondern auch sterische Effekte für die Stärke der Koordination des  $\text{BF}_4^-$ -Anions verantwortlich sind: der sterisch anspruchsvolle Triphenylphosphanligand führt zu einer schwächeren Bindung von  $\text{BF}_4^-$  als Triethylphosphan, obwohl  $\text{PPh}_3$  der schwächere  $\sigma$ -Donor ist und daher das Metall in **2a** stärker lewissauer sein sollte als

Tab. I. IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen **1-7** und einige Vergleichsverbindungen.

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Nujol	Sonstiges
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ [5]	2057, 1977	2044, 1974, 1935	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Cl}$	1971 vs, 1882 vs	1950 vs, 1858 vs	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{Cl}$	1962 vs, 1870 vs	1949 vs, 1860 vs, 1836 sh	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{Cl}$ [1, 20]	1996, 1919 ( $\text{CHCl}_3$ )		
<b>1</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ [5]	2071, 1988	2068, 1977	1130, 884, 722 (in Nujol)
<b>2a</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{F}^+\text{BF}_4^-$	1991 vs, 1903 vs	1981 vs, 1903 vs	1119, 901, 732 (in Nujol)
<b>2b</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{FBF}_3$	2018 m, 1936 vs	2018 vs, 1942 vs, 1932 vs	1143, . . . , 723 (in Nujol)
<b>2c</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{FBF}_3$	1977 vs, 1893 vs		1137 br, 891, 730 (in Nujol)
<b>3a</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+\text{BF}_4^-$ [5]	2062, 2001, 1975	2056, 1998, 1955	
<b>3b</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3]^+\text{BF}_4^-$	2077 s, 2017 w, 1993 vs	2083 vs, 2026 m, 1987 sh, 1979 vs, 1975 sh	
<b>3c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]^+\text{BF}_4^-$	2056 s, 1993 m, 1966 vs		
<b>4a</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$	1978 s, 1901 vs	1970 s, 1893 vs	
<b>4b</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$	1963 s, 1884 vs	1947 s, 1859 vs, br	
<b>4c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OPh})_3]^+\text{BF}_4^-$	1996 s, 1922 vs		
<b>4d</b> $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\}^+\text{BF}_4^-$	2021 m, 1941 vs	1999 m, 1918 vs, 1896 w	
<b>5</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Z}]^+\text{BF}_4^-$		2066 s, 2022 s, 1678 vs	1595 ( $\nu_{\text{CC}}$ ), 3285 ( $\nu_{\text{NH}}$ ) (Nujol)
<b>6a</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{cis-2-C}_4\text{H}_8)]^+\text{BF}_4^-$		2084, 2025, 1975	1462 sh ( $\nu_{\text{CC}}$ ) (Nujol)
<b>6b</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{trans-2-C}_4\text{H}_8)]^+\text{BF}_4^-$		2094, 2030, 1995	1462 sh ( $\nu_{\text{CC}}$ ) (Nujol)
<b>6c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(1\text{-C}_4\text{H}_8)]^+\text{BF}_4^-$ [21]	2100 w, 2050 s, 1990 s		
<b>6c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]^+\text{BF}_4^-$	2107, 2057, 1990	2100, 2042, 2002	1618 ( $\nu_{\text{CC}}$ ) (Nujol)
<b>7</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoCOC}_4\text{H}_8\text{NMe}_2$		1945/1933, 1824/1816	1602/1590 ms, 1582 sh ( $\nu_{\text{CC}}$ in Nujol)

Z =  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure.

Tab. II. NMR-Daten der Verbindungen 1-11 und einige Vergleichsverbindungen.

Verbindungen*	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$	$\text{d}_6$ - Aceton	$\text{CDCl}_3$	Sonstige
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ [5]	5,70			
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Cl}$			5,38 s	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{Cl}$			5,43 s	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{Cl}$ [12]			4,96 s	
<b>1</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ [5]	6,00 s			
<b>2a</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{FBF}_3$	5,64 s			
<b>2b</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3\text{FBF}_3$	5,37 s			
<b>2c</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{FBF}_3$	5,69 s			
<b>3a</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+\text{BF}_4^-$ [4]	5,77 s	6,13 s		
<b>3b</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OPh})_3]^+\text{BF}_4^-$			5,62 s	
<b>3c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{PEt}_3]^+\text{BF}_4^-$			5,91 s	
<b>4a</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$	5,03 t	5,31 t		
<b>4b</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ [22]			5,51 t	
<b>4c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{P}(\text{OPh})_3]^+\text{BF}_4^-$			5,07 s	
<b>4d</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2]^+\text{BF}_4^-$			5,08 s	
<b>5</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Z}]^+\text{BF}_4^-$		6,03		5,44 (C-H <sub>01er</sub> ) ( $\text{d}_6$ -Aceton)
<b>6a</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{cis-2-C}_4\text{H}_8)]^+\text{BF}_4^-$	5,97 s ( $-60^\circ$ )			2,02 d (CH <sub>3</sub> ) ( $-60^\circ$ ) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
<b>6b</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{trans-2-C}_4\text{H}_8)]^+\text{BF}_4^-$	5,91 s ( $-20^\circ$ )			1,94 d (CH <sub>3</sub> ), 4,67 m (=CH) $-20^\circ$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )
<b>6c</b> $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(1\text{-C}_4\text{H}_8)]^+$ [21]		6,12		
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_4\text{H}_6)]^+\text{BF}_4^-$	5,80 ( $-30^\circ$ )	6,13 ( $-30^\circ$ )		5,70 m (2H), 5,25 m (1H), 5,16 t (1H)
<b>7</b> $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MoCOC}_4\text{H}_6\text{NMe}_2$			5,39 s + 5,33 s	3,76 (1H), 3,60 (1H) [ $-30^\circ$ $\text{d}_6$ -Aceton] 2,85 m + 2,80 m (N-CH <sub>3</sub> ) [ $\text{d}_6$ -Aceton]

\* Abkürzungen: Z =  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure.Tab. III.  $\nu(\text{BF}_4)$ -Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) (in Nujol).

<b>2a</b>	1119, 901, 732
<b>2b</b>	1143, 723
<b>2c</b>	1137 br, 891, 730

in **2c**. Dieser sterische Einfluß der Liganden wird auch bei der Reaktivität der Komplexe festgestellt (vgl. Abschnitt 3).

Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden CO-Banden läßt sich der Winkel zwischen den CO-Gruppen in den Verbindungen **2** abschätzen [11]. Während bei allen Ausgangshydriden die *cis*-Isomeren überwiegen [12], bildet sich **2b** bevorzugt als *trans*-Komplex. **2a** und **2c** liegen dagegen ebenfalls in der *cis*-Form vor. Beim Abkühlen von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen von **2** wird im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein

Tab. IV. Analysendaten\* der Verbindungen 2-7.

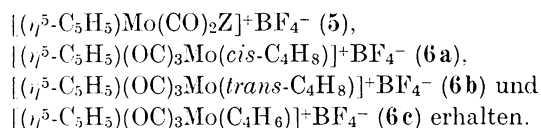
Verbindung		C [%]		H [%]		N [%]	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
<b>2a</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_2\text{P}$ , 2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	44,06	44,95	3,29	3,32		
<b>2b</b>	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_5\text{P}$	48,89	48,60	3,28	3,95		
<b>2c</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_2\text{P}$	37,00	35,85	4,78	5,18		
<b>3b</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{BF}_4\text{MoO}_6\text{P}$	48,63	47,86	3,14	3,61		
<b>4c</b>	$\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{MoO}_5\text{P}_2$	58,93	57,35	4,03	4,12		
<b>4d</b>	$\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{MoO}_8\text{P}_2$	55,87	54,01	3,82	3,62		
<b>5</b>	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BF}_4\text{MoNO}_5$	42,46	41,98	3,17	3,17	2,75	2,62
<b>6a</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{MoO}_3$	37,15	35,98	3,38	3,40		
<b>6b</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{MoO}_3$	37,15	35,08	3,38	3,46		
<b>6c</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{MoO}_3$	37,34	36,34	2,87	2,63		
<b>7</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{MoNO}_3$	48,99	48,66	4,99	4,66	4,08	3,98

\* **3a**, **3c**, **4a**, **4b** wurden bereits in der Literatur beschrieben [5, 18]. Ihre Analysendaten sind deshalb im experimentellen Teil angegeben.

neuer Satz von  $C_5H_5$ -Signalen beobachtet, was vermutlich auf eine temperaturabhängige *cis-trans*-Isomerisierung zurückzuführen ist.

## 2. Reaktionen von 1 mit Alkenen

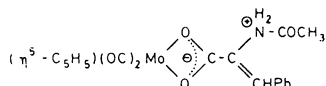
Durch Umsetzungen von  $(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3FBF_3$  mit den Alkenen *a*-Acetamidozimtsäure (im folgenden als „Z“ abgekürzt), *cis*- und *trans*-Buten (2) und Butadien bei tiefen Temperaturen ( $< -40^\circ C$ ) in  $CH_2Cl_2$  werden die gelben feinkristallinen Komplexe



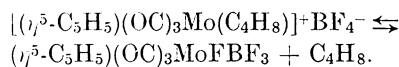
Die ersten kationischen Olefinkomplexe des Typs  $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3(olefin)]^+$  wurden von E. O. Fischer *et al.* erhalten [13].

Die Koordination von *a*-Acetamidozimtsäure ist im Zusammenhang mit der asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Olefinen von Interesse. In einem Rhodiumkomplex wurde die Bindung von *a*-Acetamidozimtsäure über die CC-Doppelbindung und das Amid-CO nachgewiesen [14].

Aus der Stöchiometrie von 5 geht hervor, daß die Acetamidozimtsäure als Chelatligand fungiert. Aus dem IR-Spektrum der Substanz, das keine  $\nu(OH)$ -Bande einer freien Carbonsäure zeigt und bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  eine schwache Bande enthält, die als  $\nu(C=C)$ -Schwingung gedeutet werden kann, wird für 5 folgende Struktur vorgeschlagen:

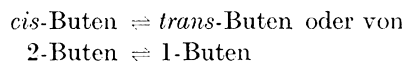


Die beiden Butenkomplexe 6a und 6b sind im festen Zustand bei Raumtemperatur mäßig stabil (6b ist weniger stabil als 6a); in Lösung verlieren sie schon bei tiefen Temperaturen allmählich den Olefinliganden unter Rückbildung der Ausgangssubstanzen. Nach dem NMR-Spektrum ist diese Reaktion reversibel, entsprechend dem Gleichgewicht:



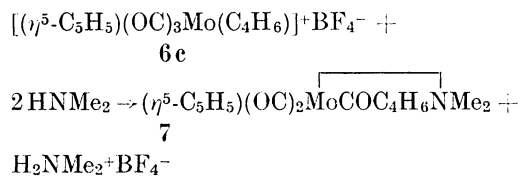
Mit 6a beginnt der Zerfall in die Ausgangsverbindungen bei  $-30^\circ C$ . Bei  $0^\circ C$  liegt nur noch 20% 6a neben 80% 1 vor, bei Raumtemperatur ist die

Dissoziation fast vollständig. Isomerisierungen, etwa von

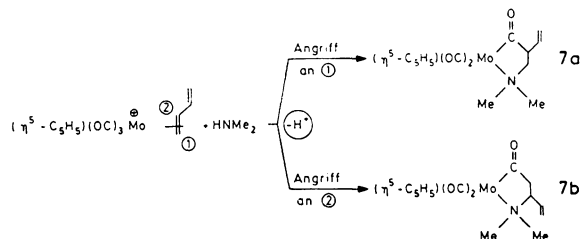


konnten nicht beobachtet werden. Die im Vergleich zu Ethylen schwächere Komplexbildungstendenz von *cis*- und besonders *trans*-Buten ist bekannt und für Olefinkomplexe von Ag(I) quantitativ untersucht worden [15]. Der Butadienkomplex 6e enthält nach den IR- und NMR-Daten das Diolefin nur über eine Doppelbindung koordiniert. Die  $\nu(C=C)$ -Bande der unkoordinierten Doppelbindung erscheint bei  $1618\text{ cm}^{-1}$  und liegt damit um  $26\text{ cm}^{-1}$  höher als im freien Butadien ( $\nu(C=C) = 1592\text{ cm}^{-1}$ ), was durch den Verlust der Konjugation der Doppelbindungen in 6e im Vergleich zum freien Liganden bedingt ist. 6e ist im festen Zustand bei Raumtemperatur mäßig stabil, in Lösung dissoziiert der Ligand wie bei 6a und 6b schon bei tiefen Temperaturen ab ( $-20^\circ C$  in  $CD_2Cl_2$ ). Butadien wird durch Aceton reversibel verdrängt unter Bildung des Acetonkomplexes  $[(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3Mo(Me_2CO)]^+BF_4^-$ .

Die Umsetzungen von kationischen Olefinkomplexen mit Aminen wurden von Rosenblum und Knoth untersucht [16]. Entsprechend setzt sich der Butadienkomplex 6e bei  $-40^\circ C$  mit Dimethylamin um. Durch nucleophilen Angriff desamins an einer Doppelbindung bildet sich unter CO-Insertion der Metallacyclus  $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2MoCOC_4H_6NMe_2$  (7):



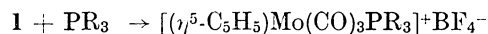
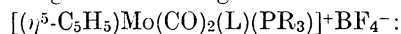
Prinzipiell sind in 6e zwei Angriffsmöglichkeiten für das Nucleophil denkbar, nämlich am unsubstituierten wie auch am vinylsubstituierten Kohlenstoffatom der koordinierten Doppelbindung:



Die Verbindungen **7** enthalten ein asymmetrisches Molybdänatom. Verbindungen dieses Typs wurden erstmals von Brunner untersucht [17]. Da in **7** auch der Chelatligand ein chirales Kohlenstoffatom enthält, sollte jedes der Strukturisomeren **7a** und **7b** als Diastereomerenpaar vorliegen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** wurden auch 2  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale und 2  $\text{N-CH}_3$ -Signale gefunden, die jedoch wohl den Strukturisomeren **7a** und **7b** zuzuordnen sind und nicht den zwei Diastereomeren eines einzelnen Strukturisomeren.

### 3. Reaktionen von **1** und **2** mit Phosphanen

Die Umsetzung von **1** bzw. **2**, mit verschiedenen Phosphanen liefert unter Substitution des  $\text{BF}_4^-$ -Liganden die dunkel- bis hellgelben stabilen salzartigen Verbindungen

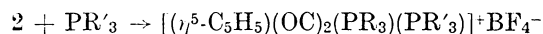


**3**

**3a** R = Ph

**3b** R = OPh

**3c** R = Et



**4**

**4a** R = R' = Ph

**4b** R = R' = Et

**4c** R = Ph, R' = OPh

**4d** R = R' = OPh

Die Verbindungen **3** und **4** wurden mit Ausnahme von **4c** und **4d** bereits früher auf anderem Weg und z. T. mit anderen Anionen erhalten [5, 18]. Ebenso setzen sich die Cycloheptadienylkomplexe  $\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9\text{M}(\text{CO})_3\text{BF}_4$  mit Phosphanen zu den Salzen  $[\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9\text{M}(\text{CO})_3\text{PR}_3]^+\text{BF}_4^-$  um [19]. In der Reaktivität der Verbindungen **1** und **2** gegenüber Phosphanen zeigt sich eine deutliche Abstufung, wobei sich **1** schon bei  $-30^\circ\text{C}$  rasch umsetzt. Die Verbindungen **2** reagieren erst bei höherer Temperatur, und zwar werden für **2a** und **2b** wesentlich längere Reaktionszeiten als für **2c** benötigt. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß für die Reaktivität der Verbindungen **1** und **2** nicht nur elektronische, sondern auch sterische Effekte maßgebend sind: Obwohl bei **2c** der Elektronenmangel am Metall sicherlich geringer ist als bei **2a**, reagiert der Triethylphosphankomplex **2c** deutlich schneller mit den Phosphanen  $\text{PR}_3$ . Dies kann nur dadurch er-

klärt werden, daß in **2a** durch den sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphanliganden das lewis-saure Metallzentrum besser abgeschirmt wird als in **2c**, was ja auch in der besseren Koordination des  $\text{BF}_4^-$ -Ions in **2c** im Vergleich zu **2a** zum Ausdruck kommt.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt und nur argongesättigte absolute Lösungsmittel verwendet [1]. Triphenylmethyltetrafluorborat wurde von der Fa. Fluka Feinchemikalien, Neu-Ulm bezogen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert. Alle übrigen Chemikalien waren Handelsprodukte und wurden, soweit nicht anders beschrieben, ohne weitere Vorreinigung eingesetzt.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$  wurde in leicht modifizierter Weise nach R. B. King [23],  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{H}$  aus  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$  und  $\text{PR}_3$  in Toluol (R = Ph) bzw. Hexan (R = OPh, Et) entsprechend dem Verfahren von M. Green [7a] bzw. R. Poilblanc [7b] dargestellt. Der Triethylphosphankomplex wurde bisher noch nicht beschrieben:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)\text{H}$ :  $\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1928\text{ cm}^{-1}$ ,  $1844\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 0^\circ) = 5,23\text{ s}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{MoO}_2\text{P}$

Ber. C 46,44 H 6,30,

Gef. C 45,32 H 6,04.

Die zu Vergleichszwecken benötigten Chlorokomplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{LCl}$  (L = CO,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ) wurden aus den Hydriden und  $\text{CCl}_4$  erhalten.  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{Cl}$  wurde bisher noch nicht beschrieben (IR- und NMR-Daten vgl. Tabn. I und II).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ClMoO}_2\text{P}$

Ber. C 42,12 H 5,44,

Gef. C 41,99 H 5,31.

#### *Dicarbonylcyclopentadienyltetrafluorboratotriphenylphosphanmolybdän (2a)*

1,0 mmol  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf  $-45^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann wird das  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{H}$  spatelweise bis zum Farbumschlag von dunkelrot nach violett zugegeben. Nach etwa 30 min ist ein feinpulvriger violetter Niederschlag ausgefallen, der abzentrifugiert und dreimal bei  $-60^\circ\text{C}$  mit je 10 ml Hexan gewaschen wird. Es wird 2 h im Hochvakuum ( $10^{-3}$  Torr, bei  $-20^\circ\text{C}$ ) getrocknet.

#### *Dicarbonylcyclopentadienyltetrafluorboratotriphenylphosphitmolybdän (2b)*

Etwa 1 mmol  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  werden in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei  $-53^\circ\text{C}$  spatelspitzenweise mit  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_5\text{H}$  bis zum plötzlichen Farbumschlag nach violett versetzt. Nach weiteren 15 min bei  $-45^\circ\text{C}$  wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und

20 ml Hexan zugefügt. Nach 25 min hat sich ein dunkles Öl abgeschieden. Anschließend wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  eingengt ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verflüchtigt sich eher als Hexan), von dem violetten Niederschlag abdekantiert und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zweimal mit je 20 ml Hexan gewaschen. Anschließend wird 7 h im HV bei  $-30^{\circ}\text{C}$  getrocknet.

*Dicarbonylcyclopentadienyltriethylphosphantetrafluorobatomolybdän (2e)*

Auf etwa 1 mmol  $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$  werden bei  $-196^{\circ}\text{C}$  ca. 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufkondensiert; anschließend wird  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3\text{H}$  bis zum Farbumschlag nach violett bei  $-60^{\circ}\text{C}$  zugesetzt und drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Hexan wird eine Stunde bei  $-70$  bis  $-55^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann auf die Hälfte eingengt und nochmals 10 ml Hexan bei  $-45^{\circ}\text{C}$  zugesetzt. Von dem dabei entstandenen Öl wird bei  $-60^{\circ}\text{C}$  abdekantiert; dieses wird 75 min bei  $-50$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  mit 10 ml Hexan verrührt und der entstandene feinkristalline violette Niederschlag abzentrifugiert. Anschließend wird 14 h bei  $-40$  bis  $-18^{\circ}\text{C}$  im HV getrocknet.

*Tricarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphit-molybdäntetrafluoroborat (3b) und Tricarbonylcyclopentadienyltriethylphosphantetrafluoroborat (3c)*

Zu der violetten Lösung von ca. 1 mmol **1** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  Triphenylphosphit bzw. Triethylphosphan in geringem molarem Überschuß gegeben. Es tritt sofort eine Rotfärbung auf, die im Falle des Triethylphosphans bald in gelb übergeht. Bei Versetzen der hellroten Lösung von **3b** bei  $-23^{\circ}\text{C}$  mit etwa 10 ml Hexan entsteht ein gelber Niederschlag, der aber bald ölt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird mit einem Gemisch von 10 ml Ether und 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt, worauf ein feinkristalliner schwachgelber Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird abdekantiert, der Niederschlag mit Ether gewaschen und 2 h bei  $+5$  bis  $+25^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Aus der gelben Lösung von **3c** läßt sich mit 6 ml Pentan ein feinkristalliner gelber Niederschlag fällen, der nach Abdekantieren der Lösung mit Pentan gewaschen und 2 h bei RT und  $10^{-2}$  Torr getrocknet wird.

*Dicarbonylcyclopentadienylbis(triphenylphosphan)-molybdäntetrafluoroborat (4a)*

Bei  $-55^{\circ}\text{C}$  wird etwa 0,5 mmol **2a** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0,75 mmol Triphenylphosphan versetzt und im Laufe von 10 h auf RT gebracht. Nach Zugabe von 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  läßt sich ein purpurfarbener Niederschlag fällen, der nach mehrmaligem Extrahieren mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ein gelbes Produkt zurückließ. Das gelbe Produkt wurde zweimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1:1,2) umkristallisiert und bei  $+25^{\circ}\text{C}$  im HV getrocknet. Trotz IR- und NMR-spektroskopischer Reinheit konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden.

*Dicarbonylcyclopentadienylbis(triethylphosphan)-molybdäntetrafluoroborat (4b)*

Etwa 0,5 mmol **2e** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0,8 mmol Triethylphosphan versetzt. Innerhalb 15 min verfärbt sich die violette Lösung nach weinrot. Nach 4 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird mit 10 ml Hexan gefällt. Vom ausgefallenen schwarzen Öl wird abdekantiert und das Öl mit 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zur Kristallisation gebracht. Der hellgelbe Niederschlag wird mit Ether gewaschen und aus Aceton/Hexan/Ether (2:1:2) umkristallisiert und das gelbe Produkt 1 h bei  $10^{-2}$  Torr getrocknet.



Ber.	C 42,25	H 6,53,
Gef.	C 42,44	H 6,62.

*Dicarbonylcyclopentadienyltriphenylphosphittriphenylphosphit-molybdäntetrafluoroborat (4c)*

a) Etwa 0,25 mmol **2a** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden mit 0,27 mmol Triphenylphosphit bei  $-37^{\circ}\text{C}$  umgesetzt und im Laufe von 2,5 h auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gebracht. Nach Einengen auf etwa ein Zehntel wird mit 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Der feinkristalline gelbe Niederschlag wird nach einer Stunde abzentrifugiert, mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und nach Zusatz von 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  auf  $-60^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das so erhaltene gelbe Produkt wird isoliert, mit Ether gewaschen und 8 h bei  $30^{\circ}\text{C}$  im HV getrocknet.

b) Überschüssiges Triphenylphosphan wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von etwa 0,8 mmol **2b** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und langsam auf RT gebracht. Nach einer Woche wird mit 10 ml Pentan versetzt und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt, wobei ein gelbes Pulver und ein oranges Öl ausfallen. Nach dem Abgießen der Lösung wird der Niederschlag mit Hexan gewaschen und getrocknet. Beim Eindunsten der Mutterlauge hinterbleiben orangefarbene Kristalle, die einen starken Geruch nach Phenol (Phenol entsteht bei langsamer Hydrolyse von Triphenylphosphit an Luft) aufweisen. Der getrocknete Niederschlag zeigt im IR 4 Banden im CO-Gebiet auf, die durch Vergleich **4a** und **4c** zugeordnet werden können.

*Dicarbonylcyclopentadienylbis(triphenylphosphit)-molybdäntetrafluoroborat (4d)*

Etwa 0,4 mmol **2b** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  mit 0,45 mmol Triphenylphosphit versetzt und innerhalb 5 h auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gebracht. Dabei verfärbt sich die Lösung von violett nach rot. Durch Zugabe von 20 ml Hexan bei  $-70^{\circ}\text{C}$  läßt sich ein dunkles Öl unter einer roten Lösung ausfällen. Es wird zur Trockene abgezogen, bei  $-60^{\circ}\text{C}$  mit 20 ml Ether und 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verrührt und der orangefarbene Niederschlag isoliert. Er wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (2:11) umkristallisiert, wobei rötlichgelbe kleine Kristalle erhalten werden, die 4 h bei  $10^{-2}$  Torr und RT getrocknet werden.

*( $\alpha$ -Acetamidozimtsäure)dicarbonylcyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (5)*

Zu der violetten Reaktionslösung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{FBF}_3$  (2,56 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird eine äquimolare Menge  $\alpha$ -Acetamidozimtsäure bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Während die dunkelviolette Lösung auf RT gebracht wird, verfärbt sie sich rot, wobei ein hellroter Niederschlag ausfällt, der bei Zusatz von 25 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  verölt. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird mit 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, aus dem nach 15 min ein heller Niederschlag ausfällt, der abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen (3-mal 15 ml) und getrocknet (3 h im HV) wird.

*cis-Buten(2)-tricarbonylcyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (6a)*

Auf die violette Lösung von *ca.* 3 mmol **1** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird trockenes *cis*-Buten-(2) (Molekularsieb 4A) bei  $-40^\circ\text{C}$  kondensiert. Im Lauf einer halben Stunde ist eine Verfärbung der Lösung nach hellrot zu beobachten, während ein flockiger gelber Niederschlag ausfällt. Nach Abzentrifugieren und Waschen mit Pentan wird 3 h im HV bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet.

*trans-Buten(2)-tricarbonylcyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (6b)*

Bei  $-50^\circ\text{C}$  wird auf eine Lösung von *ca.* 3 mmol **1** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getrocknetes *trans*-Buten-(2) im Überschuß kondensiert. Beim Auftauen bis  $-30^\circ\text{C}$  fällt ein dunkelvioletter Niederschlag von **1** aus, der sich bei  $+5^\circ\text{C}$  wieder auflöst, wobei dann ein gelber Niederschlag fällt. Dieser wird abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und 3 h im HV bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet.

*Butadien-tricarbonylcyclopentadienylmolybdäntetrafluoroborat (6c)*

Butadien wird im Überschuß bei  $-55^\circ\text{C}$  zur Lösung von *ca.* 2 mmol **1** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einkondensiert. Beim langsamen Auftauen auf  $-40^\circ\text{C}$  fallen nach 1,5 h gelbe Kristalle aus, die abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und 2 h im HV bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet werden.

*Tricarbonylcyclopentadienyl-(2)-vinyl-(3)-N,N-dimethylaminopropionylmolybdäntetrafluoroborat (7a) und Tricarbonylcyclopentadienyl(3,3-vinyl-N,N-dimethylaminopropionyl)molybdäntetrafluoroborat (7b)*

Zur aufgeführten Suspension von *ca.* 2 mmol **6c** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird über KOH getrocknetes Dimethylamin bei  $-40^\circ\text{C}$  eingeleitet. Schlagartig löst sich die Suspension, während sich die Lösung rot färbt. Nach Einengen auf *ca.* 5 ml wird das Reaktionsprodukt viermal mit 25 ml Toluol extrahiert. Der eingengte Toluolextrakt wird abzentrifugiert, das gelbe feinkristalline Produkt mit Pentan gewaschen und 2 h im HV bei  $+20^\circ\text{C}$  getrocknet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. Schloter danken wir für wertvolle Diskussionen, Fräulein cand. chem. S. v. Norman, Herrn cand. chem. J. Geisenberger und Herrn cand. chem. E. Ambach für experimentelle Mitarbeit und Frau G. Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren.

- [1] III. Mitteilung: K. Schloter und W. Beck, *Z. Naturforsch.* **35b**, 985 (1980); IV. Mitteilung: B. Olgemöller und W. Beck, *Angew. Chem.* **92**, 863 (1980).
- [2] J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 743.
- [3] P. Legzdins und D. T. Martin, *Inorg. Chem.* **18**, 1250 (1979).
- [4] P. J. Harris, S. A. R. Knox, R. J. McKinney und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton* **1978**, 1009.
- [5] W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1214 (1978).
- [6] K. Schloter, U. Nagel und W. Beck, *Chem. Ber.* **113** (1980), im Druck.
- [7] a) A. Bainbridge, R. J. Craig und M. Green, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2715;  
b) P. Kalck, R. Pinceo, R. Poilblanc und J. Rousel, *J. Organomet. Chem.* **24**, 445 (1970).
- [8] a) D. L. Reger, C. J. Coleman und P. J. McElligott, *J. Organomet. Chem.* **171**, 73 (1979);  
b) D. L. Reger und C. J. Coleman, *Inorg. Chem.* **18**, 3155 (1979).
- [9] J. L. A. Roustau, J. Y. Merour und A. Forgues, *J. Organomet. Chem.* **186**, C 23 (1980).
- [10] K. Richter, E. O. Fischer und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **122**, 187 (1976).
- [11] W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
- [12] J. W. Faller und A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970).
- [13] a) E. O. Fischer und K. Fichtel, *Chem. Ber.* **94**, 1200 (1961);  
b) E. O. Fischer, K. Fichtel und K. Öfele, *Chem. Ber.* **95**, 249 (1962).
- [14] A. S. C. Chan, J. J. Pluth und J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5952 (1980).
- [15] M. A. Muhs und F. T. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4697 (1962).
- [16] a) M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.* **7**, 122 (1974);  
b) W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **14**, 1566 (1975).
- [17] Vgl. z. B. H. Brunner und R. Lukas, *Chem. Ber.* **112**, 2528 (1979) und die dort zitierte Literatur.



- [18] a) P. M. Treichel, K. W. Barnett und R. L. Shubkin, *J. Organomet. Chem.* **7**, 449 (1967);  
b) R. J. Haines, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 43;  
c) M. J. Nolte und R. H. Reimann, *J. Chem. Soc. Dalton* **1978**, 932.
- [19] a) A. Salzer und H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **418**, 88 (1975);  
b) A. Salzer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **87**, 101 (1975).
- [20] M. J. Mays und S. M. Pearson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2291.
- [21] S. Fadel, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 98 (1979).
- [22] A. R. Manning, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1984.
- [23] R. B. King, *Organomet. Synth.* **1**, 156 (1965).