

mit entsprechender Linienbreite (2.7 Hz bei 190 K, 41 Hz bei 350 K). Suszeptibilitätsmessungen an festen Proben von **1**^[16] ergaben ein im relevanten Temperaturbereich nahezu *konstantes* effektives magnetisches Moment (2.24 μ_B bei 295 K, 2.22 μ_B bei 95 K). Somit bleibt als Ursache für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung entweder eine Dissoziation in paramagnetische Monomere oder ein temperaturabhängiges Gleichgewicht der Deformationsisomere **1a**/**1b**. Da wir keine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in der durch eine Dissoziation geforderten Größenordnung^[20] feststellen konnten, dürfte zumindest im Temperaturbereich bis Raumtemperatur der zweite Grund ausschlaggebend sein, wobei **1a** die energieärmere Form ist^[21]. Dies bedeutet, daß die Isomere auch in Lösung vorliegen. Gleicher gilt auch für **2**, dessen vier ^1H -NMR-Signale in CD_2Cl_2 eine analoge Temperaturabhängigkeit zeigen, obwohl im Kristall nur eine Form vorliegt. Offenbar verhindert die oft günstigere Packung des Tetramethylthylethyl-Liganden, daß beide Isomere auskristallisieren. Für **3** deutet sich oberhalb der Raumtemperatur ein entsprechendes Verhalten an (Abb. 3). Die Bromverbindung erscheint im NMR-Spektrum bei Raumtemperatur diamagnetisch; eine paramagnetische Form ist wesentlich energiereicher.

Die in den Kristallen von **1** beobachtete Deformationsisomerie entspricht dem Übergang vom wechselwirkenden zum wechselwirkungsfreien Gerüst kantenverknüpfter oktaedrischer Komplexe. Die Metall-Metall-Abstände in einer großen Anzahl strukturell untersuchter Komplexe dieses Typs^[22] liegen um 2.8 Å für den wechselwirkenden (d^1 - d^5) und um 3.7 Å für den nicht wechselwirkenden ($>d^6$) Fall. Die d^5 - d^5 -Low-spin-Konfiguration in **1** läßt eine nur schwache Wechselwirkung der beiden ungepaarten Elektronen an jedem Ru-Atom erwarten. Dadurch können beide Molekülgeometrien, die durch die schwache Ru-Ru-Bindung dominierte und die durch die Abstoßung zwischen den Cl-Liganden bestimmte, nebeneinander auftreten.

Eingegangen am 8. Oktober 1990 [Z 4234]

CAS-Registry-Nummern:

1, 130273-60-8; **2**, 133191-77-2; **3**, 133227-84-6; $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 14898-67-0; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtH}$, 57693-77-3.

- [1] T. Don Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* 3 (1984) 274.
- [2] N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, *Chem. Lett.* 1984, 1161.
- [3] a) M. Hidai, K. Imagawa, G. Cheng, Y. Mizobe, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Chem. Lett.* 1986, 1299; b) N. Oshima, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, H. Nagashima, K. Itoh, *J. Organomet. Chem.* 314 (1988) C46; c) H. Suzuki, H. Omoro, Y. Moro-Oka, *Organometallics* 7 (1988) 2579.
- [4] a) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 278; b) S. D. Loren, B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, B. E. Bursten, K. W. Luth, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4712; c) B. K. Campion, R. H. Heyn, T. Don Tilley, *Organometallics* 9 (1990) 1106.
- [5] a) P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1698; b) M. D. Ward, P. J. Fagan, J. C. Calabrese, D. C. Johnson, *ibid.* 111 (1989) 1719; c) P. J. Fagan, W. S. Mahoney, J. C. Calabrese, *Organometallics* 9 (1990) 1843.
- [6] a) U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 459; b) U. Kölle, J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 383; c) U. Kölle, J. Kossakowski, R. Boese, *ibid.* 378 (1989) 449; d) U. Kölle, M. H. Wang, *Organometallics* 9 (1990) 195; e) U. Kölle, B.-S. Kang, G. Raabe, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 386 (1990) 261; f) U. Kölle, B.-S. Kang, U. Thewalt, *ibid.* 386 (1990) 267; g) U. Kölle, J. Kossakowski, G. Raabe, *Angew. Chem.* 102 (1990) 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 773.
- [7] B. Chaudret, F. A. Jalón, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 711.
- [8] vgl. *Aldrichimica Acta* 23 (1990) 26, zit. Lit.
- [9] Siehe auch: U. Kölle, N. Klaff, L. Wesemann, G. E. Herberich, *Abstr. 22. Hauptversammlung GDCh*, Bonn 1989.
- [10] Die Verbindung **2** entsteht analog zu **1** aus $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_5\text{Me}_4\text{EtH}$ in Methanol. ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 6.52(30)$ (CH_3), 6.11(30) (CH_3), 4.65(12) (CH_2CH_3), 3.60(35) (CH_2CH_3). Die Zahlenangaben in Klammern sind $\Delta\tau$ -Werte in Hz.
- [11] Bei schneller Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ tritt neben den rautenförmigen, auf dem Diffraktometer untersuchten Kristallen noch eine nadelige Form auf, die nur schwache Reflexe lieferte. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Substanz dimorph ist.

- [12] Kieselgel (Merck-60) wird in CH_2Cl_2 mit Me_3SiCl behandelt, abgesaugt, gewaschen und getrocknet.
- [13] **1**: Raumgruppe $P2_1$, c , $Z = 8$; $a = 16.754(4)$, $b = 9.192(4)$, $c = 15.828(4)$ Å, $\beta = 109.59(2)$, $V = 2296.4(3)$ Å 3 , $\mu = 17.654 \text{ cm}^{-1}$; ENRAF-Nomius-CAD4, Mo_KK -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å, Graphitmonochromator), 4896 Reflexe, ω -Scan mit $0 < 2\theta < 30$; empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome, H-Atome als „riding atoms“; $R = 0.036$, $R_w = 0.044$ mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 235 Variable bei 3027 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ [15 b].
- [14] **2**: Raumgruppe $P2_1$, n , 1 , $Z = 2$; $a = 14.816(3)$, $b = 11.123(3)$ Å, $\beta = 109.64(3)$, $V = 1237(2)$ Å 3 , $\mu = 16.43 \text{ cm}^{-1}$; ENRAF-Nomius CAD4, Mo_KK -Strahlung ($\lambda = 0.7093$ Å, Graphitmonochromator), 4532 Reflexe, ω -Scan mit $3 < 2\theta < 29$; empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome, H-Atome als „riding atoms“; $R = 0.027$, $R_w = 0.035$ mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 127 Variable bei 2820 unabhängigen Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ [15 b].
- [15] a) **3**: Raumgruppe $P2_1$, c , $Z = 6$; $a = 8.353(4)$, $b = 15.526(4)$, $c = 27.876(6)$ Å, $\beta = 92.14(3)$, $V = 3612.6(38)$ Å 3 , $\mu = 89.089 \text{ cm}^{-1}$; ENRAF-Nomius CAD4, Mo_KK -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ Å, Graphitmonochromator), 11 565 Reflexe (4784 unabhängige), ω -Scan mit $0 < 2\theta < 30$; empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung aller Nicht-H-Atome, H-Atome als „riding atoms“; $R = 0.064$, $R_w = 0.074$ mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 235 Variable bei 3019 unabhängigen Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ [15 b]. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55259, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [16] Für die Suszeptibilitätsmessung (Faraday-Waage, 3.4 · 328 K) wurden aus einer wie oben kristallisierten Probe rhombenförmige Kristalle ausgewählt, am Diffraktometer die Elementarzelle überprüft und vor der Einwaage in die Quarzampulle zerkleinert (H. Lucken, U. Kölle, unveröffentlicht.)
- [17] M. W. Churchill, S. A. Julis, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1137.
- [18] R. Benn, H. Grondorf, U. Kölle, *J. Magn. Reson.* 89 (1990) 375.
- [19] Genüssen in einem doppelwandigen NMR-Rohr, wobei sich die Lösung von **1** im Innenrohr, ein Gemisch aus CHCl_3 , CDCl_3 als Standard im Außenrohr befindet.
- [20] Aus der mittleren chemischen Verschiebung ($\delta = 5.0$) einer 0.1 M Lösung von **1** in CDCl_3 bei 306 K und den Werten für das diamagnetische Dimer ($\delta \geq 2$) und ein paramagnetisches Monomer ($\delta \geq 25$) ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante $K = [\text{Mon}]^2 / [\text{Dim}]$ von $2 \cdot 10^{-3}$ M. Eine Verdünnung von 10^{-1} auf $1.2 \cdot 10^{-2}$ M sollte das NMR-Signal um $\Delta\delta = 4.2$ verschoben. Die Verschiebung beträgt jedoch nur ca. $\Delta\delta = 0.1$, nahe der Fehlergrenze.
- [21] Anpassung eines Zweikomponentenmodells an die Kurve der Abbildung 2 ergab als Parameter $\delta_{\text{diss}} = 1.4$, $\delta_{\text{para}} = C \cdot T$ mit $C = 6500 \text{ ppm K}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 40.5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}$.
- [22] F. A. Cotton, *Polyhedron* 6 (1987) 667.

Die Nickel-katalysierte Cyclotrimerisierung von Malonitril und der Dicyanmethanid-überbrückte anionische Ni^{II} -Komplex $\{[\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-NCCHCN})_2]^{2\ddagger}\}^{**}$

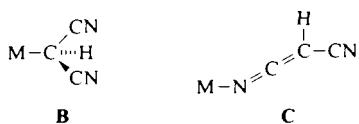
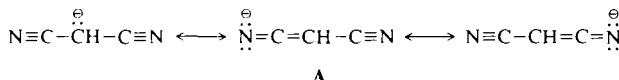
Von *Gregorio López**, *Gregorio Sánchez*, *Gabriel García*, *José Ruiz*, *Joaquín García*, *M. Martínez-Ripoll*, *A. Vegas* und *Juan A. Hermoso*

Malonitril ist genügend acid, um zum mesomeriestabilisierten Dicyanmethanid-Anion $[\text{CH}(\text{CN})_2]^\ddagger$ (Grenzstrukturen A) deprotoniert werden zu können. In Dicyanmethanid-Übergangsmetallkomplexen^[1] ist das Metall normalerweise

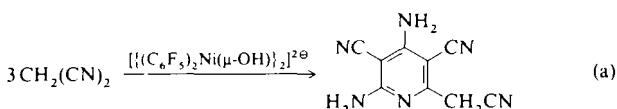
[*] Prof. G. López, Dr. G. Sánchez, Dr. G. García, Dr. J. Ruiz, J. García Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Murcia E-30071 Murcia (Spanien)
Prof. M. Martínez-Ripoll, Dr. A. Vegas, J. A. Hermoso Instituto de Química-Física „Rocasolano“-CSIC, Madrid.

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Projekt PB87-0690) gefördert. J. G. dankt der Dirección Regional de Educación y Universidad de Murcia für ein Forschungsstipendium.

wie in **B** an den Liganden koordiniert. Für einige Rh- und Ir-Komplexe wurde anhand von IR-Daten ein Monocyanketimin-Ligand wie in **C** postuliert^[1a]. Darüber hinaus sind auch Ru-Komplexe mit einzähnigen sowie solche mit verbrückenden, substituierten Malonitril-Liganden bekannt^[2].

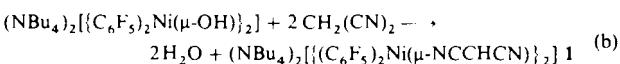


Kürzlich wurde über die Synthese neuer Hydroxo-verbrückter, zweikerniger Ni-, Pd- und Pt-Komplexe berichtet^[3], die für die organische und metallorganische Synthese von Nutzen sein könnten^[4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen von komplexen Anionen des Typs $\{[\text{R}_2\text{M}(\mu\text{-OH})_2]\}^{2\ominus}$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd, Pt}$) stellten wir fest, daß der Nickelkomplex^[5] als sehr effizienter Katalysator zur Cyclotrimerisierung von Malonitril [Gl. (a)] eingesetzt werden kann. Das isolierte Produkt^[6] konnte als das „Trimer **I**“ des Malonitrils identifiziert werden^[7].



Die starke Basizität der OH-Brücken des Hydroxo-Nickelkomplexes (das H-NMR-Signal der OH-Gruppe liegt bei $\delta = -5.74$) sollte die Bildung von $[\text{CH}(\text{CN})_2]^\ominus$ erleichtern. Das Carbanion kann dann dimerisieren, und mit einem dritten Malonitril-Molekül unter Abstraktion eines Protons zum Trimer weiterreagieren^[8].

Durch Reaktion des Hydroxo-verbrückten Nickelkomplexes mit Malonitril (Molverhältnis 1:2) in Dichlormethan [Gl. (b)] wird der neuartige zweikernige Nickelkomplex **I** gebildet, der $[\text{CH}(\text{CN})_2]^\ominus$ als Brückenzugligand enthält.



Die Leitfähigkeit von **I** in Aceton entspricht der eines 2:1-Elektrolyts^[9]; das Signalmuster im ^{19}F -NMR-Spektrum ist zwei äquivalenten C_6F_5 -Gruppen zuzuordnen. Das IR-Spektrum von **I** weist zwei Bänder im Bereich der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung auf, die allerdings im Vergleich zum freien Malonitril (2270 cm^{-1}) bei niedrigerer Energie liegen (siehe *Experimentelles* und^[10]). Die Röntgenstrukturanalyse von **I**^[11] zeigt, daß die Ni-Atome im Anion (Abb. 1) verzerrt quadratisch-planar koordiniert sind, wobei sich der Übergang zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie andeutet. Die Abweichungen aus der Ebene betragen $\pm 0.01\text{ \AA}$, die durchschnittliche Ni-C₆F₅-Bindungslänge beträgt $1.89(1)\text{ \AA}$ und entspricht damit der anderer zweikerniger Nickelkomplexe mit C_6F_5 -Gruppen^[12].

Der C1-C01-C2'-Bindungswinkel von $118.9(9)^\circ$ und die C-C-Bindungslängen der Brücke weisen auf eine sp^2 -Hybridisierung am C01-Atom hin. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der C-N-Abstände wird das koordinierte $[\text{CH}(\text{CN})_2]^\ominus$ -Ion am besten durch eine mesomere Struktur

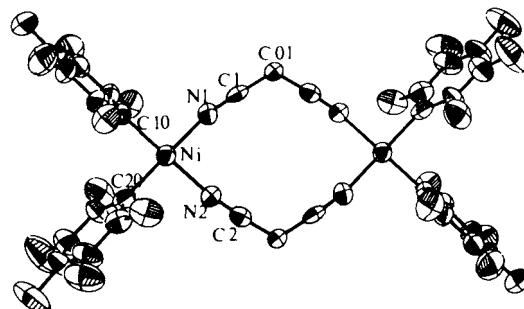
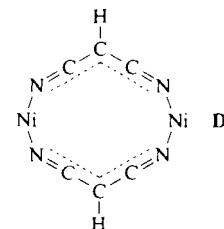


Abb. 1. Struktur des Anions von **I** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ni-C10 1.88(1), Ni-C20 1.90(1), Ni-N1 1.87(1), Ni-N2 1.89(1), N1-C1 1.14(1), N2-C2 1.15(2), C1-C01 1.39(2), C2'-C01 1.36(2), N1-Ni-C10 92.7(4), C10-Ni-C20 88.4(4), C20-Ni-N2 92.0(4), N2-Ni-N1 87.0(4), Ni-N1-C1 170.3(7), Ni-N2-C2 170.5(8), N1-C1-C01 175(1), C1-C01-C2' 118.9(9). Mit ' bezeichnete Atome entstehen durch Spiegelung der entsprechenden Atome am kristallographischen Inversionszentrum.

beschrieben, in der die negative Ladung über das gesamte NCCCN-Gerüst delokalisiert ist. Der beobachtete Ni-N-C-Bindungswinkel von $170.4(8)\text{ \AA}$ unterstützt diese Interpretation. Die gesamte Struktur kann daher durch den zwölfgliedrigen Ring **D** wiedergegeben werden.



Experimentelles

1: Zu einer Lösung von 0.1 g (0.077 mmol) $(\text{NBu}_4)_2[\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\}]$ in 5 mL CH_2Cl_2 gibt man 0.01 g (0.153 mmol) Malonitril und röhrt 30 min bei Raumtemperatur. Dabei fällt **I** als gelber Feststoff aus (84 % Ausbeute). Korrekte C,H,N-Analyse: $\text{Fp} = 209^\circ\text{C}$ (Zers.). $\lambda_e [\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}] 164 \cdot 10^{-4}$ M Aceton-Lösung. IR (Nujol): $\nu(\text{CN}) = 2215\text{ (s)}, 2160\text{ (br. s)}$; $\nu(\text{C}_6\text{F}_5) = 1630\text{ (m)}, 1495\text{ (vs)}, 1055\text{ (vs)}, 950\text{ (vs)}, 780\text{ (s) cm}^{-1}$. UV-VIS (Aceton, TMS): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 421\text{ (1390)}$. ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, TMS): $\delta = 1.66\text{ (s, 2H, CH)}$, sowie zusätzliche Signale von $(\text{NBu}_4)_2^+$ bei $\delta = 3.47, 1.86, 1.45, 0.97$. ^{19}F -NMR (80 MHz, CFCl_3): $\delta = -116.1\text{ (dd, 8 F, }J_{\text{o-m}} = 29.3\text{ Hz, }J_{\text{o-o}} = 4.8\text{ Hz, o-F), -165.3\text{ (t, 4 F, }J_{\text{m-p}} = 19.3\text{ Hz, p-F), -167.2\text{ (m, 8 F, m-F)}$.

Eingegangen am 27. November 1990 [Z 4294]

CAS-Registry-Nummern:

1, 133228-27-0; $(\text{NBu}_4)_2[\{(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\}]$, 125963-03-3; $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, 109-77-3.

- [1] a) W. H. Badley, P. Choudhury, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) C74; b) K. Suzuki, S. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta* 25 (1977) L21, zit. Lit. c) K. Suzuki, M. Sakurai, *ibid.* 32 (1979) L3; d) T. G. Appleton, M. A. Bennett, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 738.
- [2] a) G. S. Ashby, M. I. Bruce, I. B. Tomkins, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1003; b) M. I. Bruce, T. W. Hambley, M. J. Liddell, A. G. Swincer, E. R. T. Tiekkink, *Organometallics* 9 (1990) 2886.
- [3] a) E. Carmona, M. J. Marín, P. Palma, M. Panque, M. L. Poveda, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1985; b) G. López, G. García, J. Ruiz, G. Sánchez, J. García, C. Vicente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1045; c) G. López, J. Ruiz, G. García, C. Vicente, J. M. Martí, M. D. Santana, *J. Organomet. Chem.* 393 (1990) C53.
- [4] H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1163.
- [5] Geöffnete Ergebnisse; durch Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, daß ein zweikerniger anionischer Komplex $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^{2\ominus}$ vorliegt: durchschnittliche Ni-O-Bindungslänge 1.91 \AA .

- [6] Zu einer Lösung von 0.759 g (11.5 mmol) Malonitril in 50 mL Benzol werden 0.15 g (0.115 mmol) $(\text{NBu}_4)_2[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2]$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird Benzol unter verminderter Druck abdestilliert, der klebrige Rückstand in Ethanol aufgenommen und kräftig gerührt. Auf diese Weise erhält man 4,6-Diamino-2-*c*y-nmethyl-3,4-pyridindicarbonitril „Trimer I“ als beige-farbigen Feststoff in 55% Ausbeute. Korrekte C,H,N-Analyse; $\text{Fp} = 330\text{ }^\circ\text{C}$. MS: $m/z = 198$ (M^+ , 100%); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3400 · 3200, 1600, 1560, 1500; V-UV (MeOH): λ_{max} [nm] = 313, 245 (sh), 237. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS): $\delta = 4.15$ (s, 2 H), 7.45 (s, 2 H), 7.65 (s, 2 H).
- [7] H. Inoue, K. Hara, J. Osugi, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* 46 (1976) 64.
- [8] A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1978, 165.
- [9] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [10] Interessanterweise wird in Platinkomplexen mit $[\text{NCCHCOOMe}]^0$ als Liganden die scharfe, starke Bande bei 2200 cm^{-1} einer $\text{PtCH}(\text{CN})\text{COOMe}$ -Bindung zugeordnet, während die breite, starke Bande bei $2150\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$ der *N*-gebundenen Spezies $\text{Pt}-\text{N}=\text{C}=\text{CHCOOMe}$ zugeschrieben wird: D. P. Arnold, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* 199, (1980) 119.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von 1: Philips PW 1100-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung; trikline Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit $a = 11.614(1)$, $b = 13.836(1)$, $c = 11.351(1)\text{ \AA}$; $\alpha = 109.90(1)$, $\beta = 100.85(1)$, $\gamma = 93.66(1)$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.4301\text{ g cm}^{-3}$, 5684 gesammelte Reflexe, davon 2600 beobachtete mit $I > 3.0\sigma(I)$, $R = 0.087$ und $R_s = 0.078$; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nichtwasserstoffatome: alle Wasserstoffatome in berechneten Lagen mit isotropen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55150, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] M. M. Brezinski, J. Schneider, L. J. Radonovich, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2414.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensionen sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Profiles, Pathways and Dreams. Autobiographies of Eminent Chemists. Herausgegeben von J. I. Seeman, American Chemical Society, Washington, D.C. 1990. **D. J. Cram. From Design to Discovery.** XXI, 146 S., geb. \$ 24.95.- ISBN 0-8412-1768-8; **C. Djerassi. Steroids Made it Possible.** XXIV, 205 S., geb. \$ 24.95.- ISBN 0-8412-1773-4; **E. L. Eliel. From Cologne to Chapel Hill.** XXXI, 138 S., geb. \$ 24.95.- ISBN 0-8412-1767-X; **J. D. Roberts. The Right Place at the Right Time.** XIX, 299 S., geb. \$ 24.95.- ISBN 0-8412-1766-1.

Jeffrey I. Seeman, ein amerikanischer Industriechemiker, der sich laut eigener Aussage schon immer für die menschliche Seite wissenschaftlicher Entwicklungen interessiert hat, schlug der Buchabteilung der American Chemical Society (ACS) im Jahre 1986 vor, einen Band mit autobiographischen Aufsätzen bedeutender Chemiker zu publizieren. Die ACS nahm an – um schon bald, genauso wie der Herausgeber, feststellen zu müssen, daß das Projekt ein Eigenleben zu entwickeln begann, an dessen (vorläufigem?) Ende eine Serie von sage und schreibe 22 Einzelbänden stehen sollte. Die vier zuerst erschienenen Autobiographien (immerhin insgesamt fast 800 Seiten!) dieses Unternehmens, das inzwischen den Serientitel „Profiles, Pathways, and Dreams“ erhalten hatte, werden hier rezensiert, und mein Urteil läßt sich zu einem

Satz verdichten: Bitte rasch mehr davon! (In der Zwischenzeit sind schon an die zehn Bände erschienen.)

Daß das Interesse an der Serie bald erlahmen könnte, ist dank geschickter und überlegter Autorenauswahl wenig wahrscheinlich. Nicht nur wurde Wert darauf gelegt, daß jeder Autor während eines längeren Zeitraums grundlegende Beiträge zur Organischen Chemie geleistet hat, genauso wichtig war die Internationalität des gesamten Projekts. Die schließlich gewonnenen Autoren („Not all who were invited chose to participate, and not all who should have been invited could be asked“ heißt es vielsagend im Vorwort) können auf Lehr- und Forschungserfahrungen in insgesamt 13 Ländern verweisen.

Die Eröffnungs- und vermutlich auch die Folgebände lassen sich auf ganz unterschiedlichen Ebenen lesen. Erstens sind es natürlich die Lebensgeschichten ihrer Autoren, wobei je nach Temperament und Freimütigkeit der menschliche Bereich, die Dreams, mal stärker (*Djerassi*), mal zurückhaltender (*Cram*) ausfällt. Hier wird jeder Leser eigene Affinitäten entwickeln. Mir hat *Roberts* Werk am besten gefallen: sein nüchterner und illusionsloser Stil, die Bescheidenheit („Memory of the titans of any given era of modern chemistry tends to fade rapidly from generation to generation“), der offene oder versteckte Humor, auch die gelegentlichen Lästeren über Kollegen.

Zweitens handelt es sich bei diesen „blauen Bänden“ (mit einem goldenen Profil des sich jeweils Porträtierenden auf der Umschlagseite!) um exzellente Chemielehrbücher, beschreiben doch ihre Autoren im Detail, wie sich ihre jeweiligen Forschungsvorhaben im Laufe der Jahrzehnte entwickelt haben: Durch das Studium der Klassiker erschließt man sich eine Wissenschaft. Interessant ist in diesem Zusammenhang wieder, wie frühzeitig in allen Fällen die (wissenschaftliche) Lebensmelodie gefunden und wie beharrlich sie über sehr lange Zeiträume weiterverfolgt und – mit den jeweils modernen Methoden – weiterentwickelt wird. Hier dürfte im übrigen einer der deutlichsten Unterschiede zur heutigen organisch-chemischen Forschung zu finden sein: Die Forschung der 50er bis 70er Jahre, die hier im Überblick vorgestellt wird (das Durchschnittsalter der Autoren liegt bei rund 70 Jahren), war stärker „inner-directed“, um einen Begriff des Soziologen *David Riesman* aus jener Zeit zu verwenden, als die heutige, doch sehr stark „außengesteuerte“ (outer-di-