

Strukturanalyse von (2a) durchgeführt^[5], die den Strukturtyp A bestätigte.

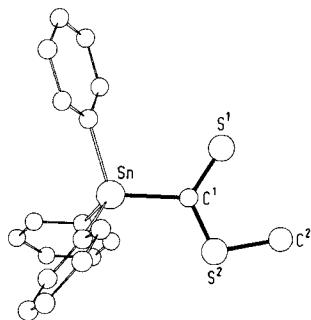


Abb. 1. Molekülstruktur von (2a); Sn—C¹ = 214 ± 0,8, C¹—S¹ = 164 ± 2, C¹—S² = 162 ± 2, C²—S² = 184 ± 4 pm; Winkel um C¹: 120 ± 1°, C¹—S²—C² = 106 ± 1,5° [5].

Kristallographisch handelt es sich bei (2a) um eine „ordentlich fehlgeordnete“ Tetraphenylzinn-Struktur^[6], in der die Phenylgruppen mit einem Besetzungsfaktor von 0,25 durch Methylthio-thiocarbonyl-Liganden ersetzt sind. Aufällig sind die innerhalb der Fehlengrenzen übereinstimmenden S—C¹-Bindungslängen dieses völlig planaren Struktur-elements^[7], die für eine Beteiligung der mesomeren Grenzform II sprechen:



Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 16 mmol Ph₃SnLi^[8] in 50 ml THF tropft man unter Rühren die doppelte stöchiometrische Menge CS₂, wobei sich die Lösung unter Erwärmen rotbraun färbt. Nach dem Abkühlen wird MeI bzw. EtI im Überschuss zugesetzt. Aus der violetten Lösung erhält man durch Säulenchromatographie (Silicagel, THF) eine rote und eine dunkelbraune Fraktion. Die rote Fraktion ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels und zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether reines (2a) (Ausb. 60%) bzw. (2b) (Ausb. ca. 5%).

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 418]

- [1] C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, J. Org. Chem. 28, 181, 237 (1963); vgl. dazu A. G. Brook, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc. 76, 77 (1954); 77, 2322 (1955).
- [2] J. E. Ellis, R. W. Fennel, E. A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976).
- [3] J. Kopf, R. Lenck, S. N. Olafsson, R. Kramolowsky, Angew. Chem. 88, 811 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 768 (1976).
- [4] S. Kato, T. Kato, T. Yamauchi, Y. Shibahashi, E. Kakuda, M. Mizuta, Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 76, 215 (1974).
- [5] Tetragonal, Raumgruppe P4₂c (Z = 2); a = 1184, b = 677 pm; 1200 Reflexe mit F ≥ 3σ(F), NONIUS CAD-4 (Mo_{Kα}, Graphitmonochromator); Verfeinerung: R = 0,0487 (isotrop, SHELX).
- [6] P. C. Chieh, J. Trotter, J. Chem. Soc. A 1970, 911.
- [7] I. S. Butler, A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- [8] H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 1, 167 (1963).

Photooxidation der Liganden von Bis(*o*-semichinondiimin)nickel(II) und -platin(II)^[**]

Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[*]

An allen bisher untersuchten Photoredoxreaktionen von Übergangsmetallkomplexen ist das Metall direkt beteiligt^[1].

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
Institut für Chemie der Universität
Postfach, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Wir berichten über eine Photoreaktion, bei der die Liganden oxidiert werden, während die Oxidationsstufe des Metalls sich nicht ändert.

o-Hydrochinone und *o*-Chinone^[2] bzw. *o*-Phenylendiamin und *o*-Chinondiimin^[3] bilden mit Übergangsmetallen Komplexe, die durch mehrere reversible Einelektronen-Redoxreaktionen über stabile Semichinon- bzw. Semichinondiiminstufen ineinander umgewandelt werden können. Die Komplexe M[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂ mit M = Ni, Pd und Pt treten daher mit den Ladungen z = +2, +1, 0, -1 und -2 auf^[3]. Die Endglieder mit z = +2 und -2 enthalten die Liganden *o*-Chinondiimin *o*-C₆H₄(NH)₂ bzw. *o*-Phenylendiamid *o*-C₆H₄(NH)₂⁻. Die stabilsten Glieder dieser Redoxreihen sind die ungeladenen, diamagnetischen und tiefblauen Komplexe M[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂ mit zwei miteinander gekoppelten *o*-Semichinondiiminliganden. Die Einelektronenoxidation der Neutralkomplexe führt zu den Kationen M[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂⁺ unter Abgabe eines Ligandenelektrons. Dies kann u. a. daraus gefolgert werden, daß die Potentiale der Oxidation nahezu unabhängig vom Metall sind und das ungepaarte Elektron der Kationen an den Liganden lokalisiert ist^[3]. Wir beobachten, daß diese Ligandenoxidation auch als photochemische Reaktion stattfindet. Näher untersucht wurden die Komplexe mit M = Ni und Pt.

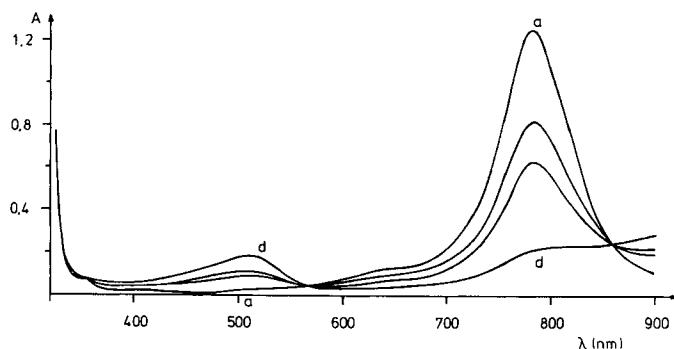


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von Ni[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂ (2,29 · 10⁻⁵ mol/l) in CHCl₃ in einer 1 cm-Küvette. Anregungslicht: $\lambda > 330$ nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, d = 3 min.

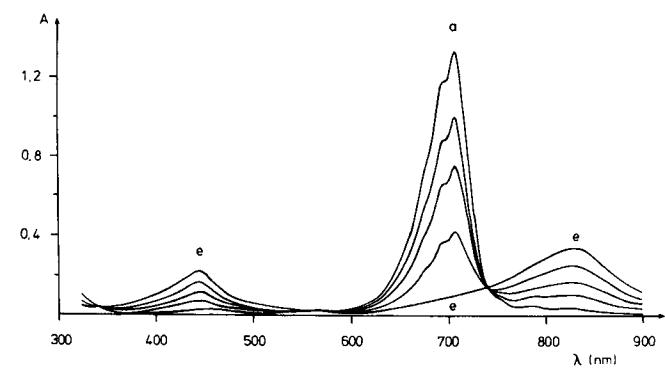


Abb. 2. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von Pt[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂ (1,37 · 10⁻⁵ mol/l) in CHCl₃ in einer 1 cm-Küvette. Anregungslicht: $\lambda > 330$ nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, e = 4 min.

Bestrahlung der in CHCl₃ gelösten Komplexe M[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂ (M = Ni und Pt) mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 350$ nm führte unter Entfärbung der blauen Lösungen in glatter Reaktion (Abb. 1 und 2) zur Bildung der Kationen M[*o*-C₆H₄(NH)₂]₂⁺, die wieder vollständig zu den Neutralkomplexen reduziert werden konnten (z. B. mit NaBH₄). Das Lösungsmittel CHCl₃ dient bei der Photooxidation als Elektronenfänger^[4]. Die Quantenausbeuten bei der Anregungs-

Es wird angenommen, daß die Photooxidation von einem angeregten Intraliganden-Zustand ausgelöst wird, da die Anregungswellenlänge ($\lambda < 350$ nm) unabhängig vom Metall ist. Dabei ist bemerkenswert, daß Lichtabsorption durch die intensiven langwelligen Banden (Abb. 1 und 2), die ebenfalls Intraligandenübergängen zugeordnet werden, nicht zu einer Photoreaktion führte.

- [1] A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: *Concepts of Inorganic Photochemistry*. Wiley, New York 1975; V. Balzani, V. Carassiti: *Photochemistry of Coordination Compounds*. Academic Press, New York 1970.
- [2] H. H. Downs, R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* 18, 1736 (1979), zit. Lit.
- [3] A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 5201 (1966).
- [4] A. Vogler, W. Losse, H. Kunkely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 187.

NEUE BÜCHER

Synthetische Arzneimittel. Von S. Ebel. Verlag Chemie, Weinheim 1979. X, 631 S., geb. DM 98.00.

In diesem Lehr- und Handbuch sind die Kapitel übersichtlich nach pharmakologischen Indikationen geordnet. Innerhalb eines Kapitels werden nach einer kurzen Einführung Synthese, Stabilität, Biotransformation und schließlich Analytik an Beispielen abgehandelt.

Die knappen, auf Details bewußt verzichtenden Einleitungen enthalten Wesentliches, berücksichtigen auch die neuen Entwicklungen, erwähnen moderne Ansichten zur Wirkungsweise und sind durchgehend so gut und angenehm zu lesen, daß man über einige allzu flotte Formulierungen (z. B. „Chlordiazepoxid und Diazepam haben einen fast unheimlichen Marktanteil“, S. 225) gern hinwegsieht.

Hervorragend gelungen ist durch den Zweifarindruck die übersichtliche Darstellung von chemischen Grundstrukturen und variablen Gruppen; das Gleiche gilt für die farbige Hervorhebung der metabolisch neu entstandenen Gruppen.

Erfreulich ist auch, daß bei Therapeutika mit mehreren Bezeichnungen im Register hinter jedem Namen die Seitenzahl vermerkt ist; das ärgerliche Suchen nach dem „richtigen“ Namen bleibt einem hier erspart. Die Fehler – auch Druckfehler – halten sich in Grenzen und sollten später leicht zu korrigieren sein. So wurde die blutzuckersenkende Wirkung von Sulfonamiden schon 1942 gefunden (S. 466); einige als Calcium-Antagonisten wirkende Herzmittel (Nifedipin, Segontin, Verapamil) sind mehr als nur Coronardilatatoren (S. 444/5); Azolantimykotika wirken nicht als Histidin-Synthesehemmer, sondern greifen in die Steroid-Synthese ein (S. 572).

Obwohl das Buch durch die Fülle des Materials über den Arzneimittel-Metabolismus imponiert, fehlt ein für dieses Lehrbuch wohl unentbehrliches Kapitel über die Prinzipien der Biotransformationen (Hydrolyse, Oxidationen usw.), das es dem Studenten erleichtert, in der Plethora der Daten das Merkenswerte zu erkennen. Auch ließe sich „das Empfinden für das Gelingen einer chemischen Synthese“ (siehe Klappentext) bestimmt besser demonstrieren, wenn der Formelanteil zugunsten einiger erläuternder Erklärungen gestrafft würde.

Die Ziele Lehrbuch (übersichtliche Darstellung von Prinzipiell, kritisches Abgrenzen von überholten und modernen Präparaten) und Handbuch (umfassende Datensammlung) sind möglicherweise kaum in einem Werk dieses Umfangs zu erreichen. Dem Rezessenten, der dieses sehr einheitlich und flüssig geschriebene Buch gern gelesen hat,

scheint das zweite Ziel eher erreicht worden zu sein. Das Buch hätte es verdient, daß es auch als Lehrbuch noch ein wenig an Kontur gewinnt.

Hans Joachim Kabbe [NB 495]

Radicals. Von D. C. Nonhebel, J. M. Tedder und J. C. Walton. Cambridge University Press, Cambridge 1979. 200 S., geh. £ 5.50.

Die Chemie der Radikale wird in den meisten Lehrbüchern nur am Rande behandelt. Das vorliegende, nach Gliederung und Text klar abgefaßte Taschenbuch schließt daher eine Lücke. In 17 Kapiteln besprechen die Autoren das Thema qualitativ-einführend, aber auf dem neuesten Stand und in voller Breite: Physikalisch-chemische (ESR, CIDNP) und technisch-chemische Teilgebiete (Verbrennung, Oxidation, Polymerisation) sind ebenso berücksichtigt wie die Mechanismen organischer Reaktionen, moderne präparative Methoden und sogar die Bedeutung von Radikalen in biologischen Systemen. Als Ergänzung wünscht man sich lediglich ein Kapitel über Bindungsdissoziationsenergien.

Zu bewundern sind vor allem die kluge Begrenzung der Stoff-Fülle, die sorgfältige Beschränkung auf die qualitative Anwendung der Theorie, die sinnvolle Auswahl moderner Beispiele und die klare, sorgfältige Diktion. Als Einführung in das Gebiet kann kein besseres Buch empfohlen werden. Einer vertieften Auseinandersetzung mit der Radikalchemie wird durch die Angabe der wichtigsten neueren Übersichtsartikel und Monographien der Weg gewiesen; Originalarbeiten werden nicht zitiert.

Christoph Rüchardt [NB 493]

Molecular and Crystal Structure Models. Von A. Walton. Ellis Horwood Ltd., Chichester/John Wiley and Sons, London 1978. 201 S., geb. £ 9.00.

Anne Walton hat die erste Verbraucherinformation für professionelle Modellbenutzer geschrieben. Ihr Buch ist das Nachschlagewerk für die Lehrperson, die ihre Lehrveranstaltung durch Molekülmodelle aufwerten will.

Zu Recht wird auf eine umfangreiche philosophische und didaktische Erörterung des Themas, die man anderswo findet, verzichtet. Stattdessen werden gut 80 (!) marktgängige Molekül- und Kristallstruktur-Modellsysteme mit aller wünschenswerten Genauigkeit, oft mit Photographie, erläutert: Maßstab, lieferbare Teile, technische Eigenschaften, bevorzugte Anwendungsbereiche und anderes mehr; anstelle von Preisen wird allerdings nur „billig“, „ziemlich billig“, „ziem-