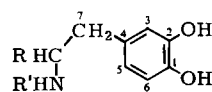
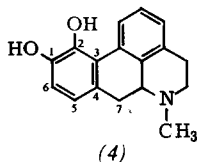
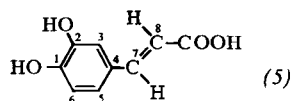


Halbwertszeit der Radikalanionen hat bei Raumtemperatur die Größenordnung von Tagen, und selbst bei Probentemperaturen von +100 °C können innerhalb von Stunden keine irreversiblen Änderungen der Spektren beobachtet werden.

Die Zuordnung der Protonenkopplungen gelang einerseits durch Vergleich mit verschiedenen substituierten 1,2-Semichinonen und andererseits durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten der Protonenkopplungen. Tabelle 1 zeigt Beispiele für die erhaltenen ESR-Parameter<sup>[6]</sup>.



- (1), R = R' = H  
 (2), R = COOH, R' = CH<sub>3</sub>  
 (3), R = COOCH<sub>3</sub>, R' = H



Eingegangen am 25. Juli 1980 [Z 731]

- [1] K. B. Ulmschneider, Dissertation, Universität Tübingen 1977.  
 [2] L. H. Piette, J. Phys. Chem. 71, 29 (1967).  
 [3] a) K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970; b) H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, J. Organomet. Chem. 101, 145 (1975); H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke, K. Scheffler, ibid. 118, 259 (1976).  
 [4] a) H. B. Stegmann, W. Uber, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1977, 2697; b) H. B. Stegmann, K. Scheffler, P. Schuler, Angew. Chem. 90, 392 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 365 (1978).  
 [5] M. Yoshioka, Y. Kirino, Z. Tamura, T. Kwan, Chem. Pharm. Bull. 25, 75 (1977).

Tabelle 1. Kopplungskonstanten [G], Linienbreiten [G] und g-Faktoren einiger Catecholamin- und Semichinon-Diorganothallium-Ionenpaare und analoger Systeme in Pyridin bei Raumtemperatur.

Radikal-anion aus	Kation R <sub>2</sub> Tl <sup>+</sup> R =	a <sub>11</sub> [a]	a <sub>2-H</sub>	a <sub>5-H</sub>	a <sub>6-H</sub>	a <sub>7-H</sub>	a <sub>7-H</sub>	ΔH [b]	g
Dopamin (1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11.55	0.40	3.72	0.95	3.05	3.05	0.2	2.00370
	Mesityl	21.50	0.30	3.80	0.85	3.10	3.10	0.2	2.00328
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18.10	0.50	3.70	1.00	3.00	3.00	0.3	2.00397
Methyl-L-dopa (2)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18.40	0.59	3.45	0.97	2.90	2.05	0.3	2.00388
L-Dopamethylester (3)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11.90	0.50	3.65	1.00	2.95	2.45	0.3	2.00362
Apomorphin (4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.55	—	3.65	1.05	8.60	1.8	0.5	2.00357
	Mesityl	24.25	—	3.60	0.98	8.70	1.8	0.5	—
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	19.60	—	3.60	1.13	8.50	1.65	0.4	2.00397
Kaffeensäure (5)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	22.60	—	3.60	1.12	8.45	1.65	0.4	2.00384
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11.25	0.35	3.00	1.13	2.31	1.24 [c]	0.3	2.00372
	CH <sub>3</sub>	20.8	0.43	2.90	1.21	2.30	1.21 [c]	0.3	—

[a] Die Aufspaltungen der beiden Isotope <sup>205</sup>Tl und <sup>203</sup>Tl konnten nicht getrennt beobachtet werden; die angegebenen Kopplungen sind Mittelwerte. [b] Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Low-Field-Thallium-Term, die Linien des High-Field-Terms sind etwa 50 mG schmaler. [c] Angegeben ist a<sub>6-H</sub>.

Die Protonen-Kopplungsparameter sind gegenüber der Variation des Organometall-Kations weitgehend unempfindlich und recht ähnlich wie bekannte Werte (z. B. für Dopamin (1)<sup>[5]</sup> und Kaffeensäure (5)<sup>[7]</sup>); offenbar beeinflusst das Schwermetallatom die Spindichteverteilung und die Radikalgeometrie nicht. Aussagen über die Konformation der Substituenten an C-7 in Lösung sind aufgrund der Protonenkopplungen und ihrer Temperaturabhängigkeit möglich<sup>[8]</sup>. Im Radikalanion aus Dopamin (1) (siehe Abb. 1) sind bei Raumtemperatur beide Protonen an C-7 äquivalent (vgl. Tabelle 1), der mittlere Hyperkonjugationswinkel beträgt 60°. Das bedeutet, daß um die C-4—C-7-Bindung keine freie Rotation stattfindet. Wenn beide C-7-Protonen unter der Ebene des Benzolrings angeordnet sind, liegt die Aminomethylgruppe über dieser Ebene. Das Molekül ist jedoch nicht starr, sondern es findet eine Torsionsschwingung um die C-4—C-7-Bindung statt. Bei den Radikalanionen aus Methyl-L-dopa (2) und L-Dopamethylester (3) sind die Protonen an C-7 diastereotop, und die mittleren Winkel der Protonen weichen von der symmetrischen Position um 2–3° ab.

Die Kopplungsparameter der C-7-Protonen im Radikalanion aus Apomorphin (4) zeigen keine Temperaturabhängigkeit, so daß die ESR-Befunde in Einklang mit der Struktur für ein relativ starres Molekül sprechen. Röntgen-Struktur-Untersuchungen am Apomorphinhydrochlorid<sup>[9a]</sup> haben ergeben, daß die asymmetrische Einheit der Elementarzelle

[6] H. U. Bergler, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1979; Untersuchungen an Adrenalin, L-Dopa und deren Derivaten: H. B. Stegmann et al., noch unveröffentlicht.

[7] P. Ashworth, J. Org. Chem. 41, 2920 (1976).

[8] K. Scheffler, K. Hieke, P. Schuler, H. B. Stegmann, Z. Naturforsch. A 31, 1620 (1976).

[9] a) J. Giesecke, Acta Crystallogr. B 29, 1785 (1973); b) für die Auswertung der in [9a] angegebenen Koordinaten danken wir Dr. W. Winter, Tübingen.

## Photochemische Bildung und Ligandenaustausch eines kationischen Dithiolatnickelkomplexes<sup>[\*]</sup>

Von Arnd Vogler und Horst Kunkely<sup>[\*]</sup>

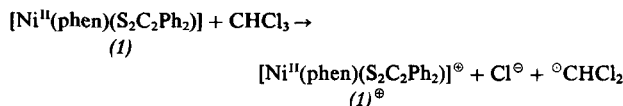
Zahlreiche anionische und neutrale Übergangsmetallkomplexe mit 1,2-Dithiolatliganden wurden bisher synthetisiert und charakterisiert<sup>[1]</sup>. Sie können reversibel reduziert und oxidiert werden. In vielen Fällen nehmen nur die Dithiolatliganden und nicht das Zentralmetall an den Redoxreaktionen teil. Elektrochemische Untersuchungen zeigten, daß kationische Komplexe kurzzeitig reversibel erhalten werden können<sup>[2]</sup>. Wir berichten nun über die photochemische Bildung

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

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

eines kationischen Dithiolatkomplexes, der bei tiefen Temperaturen stabil ist und bei Raumtemperatur sofort einen einzigartigen Ligandenaustausch zeigt.

Während *cis*-1,2-Diphenylethylen-1,2-dithiolato(1,10-phenanthrolin)nickel(II) (1)<sup>[2]</sup> in den meisten Lösungsmitteln kaum lichtempfindlich ist, wird es in chlorierten Lösungsmitteln durch Licht der Wellenlänge  $\lambda < 450$  nm photolytisch. Die Quantenausbeute für das Verschwinden von (1) beträgt  $\Phi = 0.003$  ( $\lambda = 366$  nm). Bei allen bisher untersuchten Photoreaktionen von Metallkomplexen, die ausschließlich in chlorierten Lösungsmitteln ablaufen, handelt es sich um Photooxidationen<sup>[3]</sup>. Wie wir fanden, reagiert auch (1) in dieser Art:



Das Komplektion (1)<sup>⊕</sup> ist allerdings nur bei tiefen Temperaturen stabil. Während der Photolyse von (1) in Toluol/CHCl<sub>3</sub>-Glas (50:50) bei 77 K konnte (1)<sup>⊕</sup> durch sein ESR-Spektrum charakterisiert werden. Bezüglich der Elektronenverteilung wird (1) am besten als Ni<sup>II</sup>-Komplex, der als Liganden das neutrale 1,10-Phenanthrolin und das leicht oxidierbare Dianion *cis*-1,2-Diphenylethylen-1,2-dithiolat enthält, beschrieben<sup>[2]</sup>. In Einklang damit kann das ESR-Signal von (1)<sup>⊕</sup>, das mit  $g = 2.0093$  dem Signal eines freien Elektrons nahekommt, nur dem Monoanion des Dithiolatliganden zugeordnet werden.

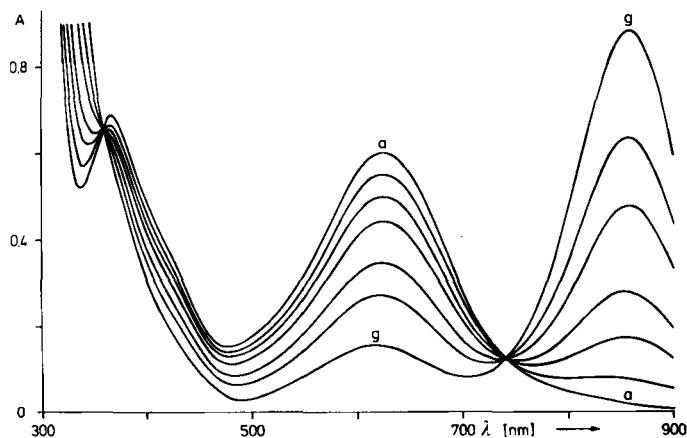
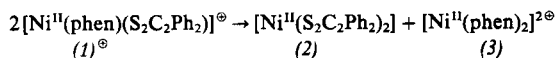


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von (1) ( $1.02 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) in CHCl<sub>3</sub> in einer 1-cm-Küvette. Anregungslicht:  $\lambda > 350$  nm; Bestrahlungsdauer:  $a = 0$ ,  $g = 150$  min.

Während der Photolyse von (1) in CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur wurden spektrale Veränderungen beobachtet (Abb. 1), nach denen in (1)<sup>⊕</sup> gemäß



sofort und quantitativ ein einzigartiger Ligandenaustausch unter Bildung der symmetrischen Komplexe (2)<sup>[4]</sup> und (3)<sup>[5]</sup> stattfindet. In Umkehrung dieser Reaktion wurden bereits einige unsymmetrische, gemischte Dithiolatkomplexe aus den symmetrischen Komplexen hergestellt<sup>[2,6]</sup>. Diese Ligandenaustauschreaktionen laufen allerdings sehr langsam ab und benötigen Stunden bis Tage. Wahrscheinlich werden dabei zweikernige Komplexe als Zwischenprodukte gebildet, wie sie auch häufig in festen Dithiolatkomplexen vorliegen<sup>[1]</sup>.

Eingegangen am 23. September 1980 [Z 728]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42594-02-5 / (1)<sup>⊕</sup>: 77097-47-3 / (2): 28984-20-5 / (3): 28293-66-5.

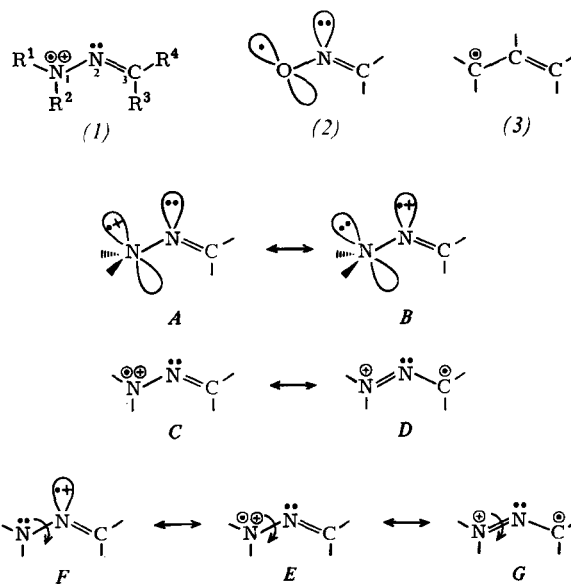
- [1] Übersicht: J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. 10, 49 (1968); E. Hoyer, W. Dietzsch, W. Schroth, Z. Chem. 11, 41 (1971).  
 [2] T. R. Miller, I. G. Dance, J. Am. Chem. Soc. 95, 6970 (1973).  
 [3] K. R. Mann, H. B. Gray, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 99, 306 (1977); A. Vogler, W. Losse, H. Kunkely, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 187; A. Vogler, H. Kunkely, Angew. Chem. 92, 228 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 221 (1980).  
 [4] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, J. Am. Chem. Soc. 87, 1484 (1965).  
 [5] C. M. Harris, E. D. McKenzie, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1047 (1967).  
 [6] A. Davison, J. A. McCleverty, E. T. Shawl, E. J. Wharton, J. Am. Chem. Soc. 89, 830 (1967).

## $\sigma$ -, $\pi$ - und gemischte Elektronenstrukturen bei Radikalkationen von Hydrazone<sup>[\*\*]</sup>

Von Armin Berndt, Rudolf Bolze, Rainer Schnaut und Helmut Woynar<sup>[\*]</sup>

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Radikalkationen (1) von Hydrazone liegen je nach Art der Substituenten in orthogonaler Konformation mit Delokalisierung entsprechend den Grenzformeln  $A \leftrightarrow B$  als  $\sigma$ -Radikale<sup>[1]</sup>, in planarer Konformation mit Delokalisierung entsprechend  $C \leftrightarrow D$  als  $\pi$ -Radikale oder in verdrehten Konformationen  $E$  mit Delokalisierung unter Beteiligung von  $F$  und  $G$  als Radikale mit bisher nicht beschriebener gemischter  $\sigma$ - und  $\pi$ -Elektronenstruktur vor.



Die verwandten Iminyloxidradikale (2)<sup>[2]</sup> haben unabhängig von der Art der Substituenten  $\sigma$ -Elektronenstruktur, Allylradikale (3) in allen Konformationen  $\pi$ -Elektronenstruktur.

Die Radikale (1) lassen sich durch Oxidation der entsprechenden Hydrazone oder Pyrazoline in Dichlormethan in einer Strömungsapparatur mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat erhalten und charakterisieren (Tabelle 1).

In den großen Kopplungskonstanten beider Stickstoffatome in (1a)-(1c) spiegelt sich die Verteilung des ungepaarten Elektrons entsprechend den Grenzformeln  $A$  und  $B$  wi-

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Bolze, Dipl.-Chem. R. Schnaut, Dr. H. Woynar  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.