

Tabelle 2. Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger der *syn-anti*-Isomerisierung von (3) und der Rotation um C=N-Bindung in (4).

	R	Reaktion	ΔG_c^\ddagger (kcal/mol)
(3a)	H	Inversion	12,1
(3b)	CH ₃	Inversion	11,9
(4a)	H	Rotation	12,6
(4b)	CH ₃	Rotation	14,4

[Vortrag in der naturwissenschaftlich-technischen Akademie in Isny/Allgäu, am 24. Juli 1968] [VB 168]

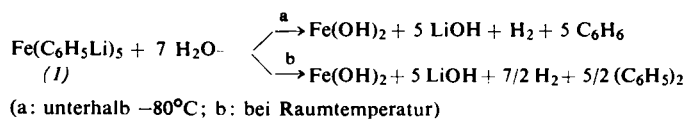
Phenyllithium-Komplexe von Übergangsmetallen

Von Brigitte Sarry^[*]

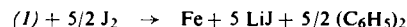
Durch Umsetzung von wasserfreien Übergangsmetallhalogeniden mit einer ätherischen Lösung von Phenyllithium können zwei Arten von metallorganischen Verbindungen entstehen.

Im Falle des Eisen(III)-chlorids erfolgt Reduktion zu Fe⁰, das fünf Moleküle Phenyllithium komplex bindet zu einer dem Pentacarbonylisen allerdings nur formal analogen Verbindung Fe(C₆H₅Li)₅. Diese in Benzol gut lösliche, schwarze, gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Substanz wird durch Wasser quantitativ zersetzt, wobei der Verlauf der Hydrolyse von den Umsetzungsbedingungen abhängt:

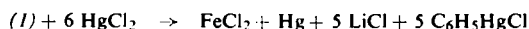
[*] Prof. Dr. Brigitte Sarry
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135



Oxidation von (1) mit Jod greift nur an den Liganden an und verläuft unter Abscheidung elementaren Eisens nach



Bei Umsetzung von (1) mit Quecksilber(II)-chlorid zur Bestimmung der Phenylgruppen wird dagegen auch das Eisen oxidiert



Im Falle der Pentabromide von Niob, Tantal und Wolfram verläuft die Reduktion durch Phenyllithium dagegen nur bis zur Oxidationsstufe + 2 des Übergangsmetall. Die entstehenden Diphenylmetalle binden zusätzliches Phenyllithium zu Neutralkomplexen der allgemeinen Formel



Die IR-Spektren zeigen, daß die Phenylgruppen mit dem Zentralatom über σ -Bindungen verknüpft sind.

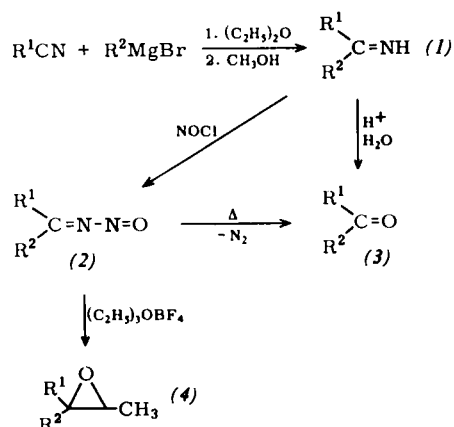
Aus vergleichenden Untersuchungen verschiedener Reaktionen, die unter denselben Bedingungen einerseits mit den Phenyllithium-Komplexen, andererseits mit reinem, in fester Form solvolfrei isoliertem Phenyllithium durchgeführt wurden, lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Bindung des Phenyllithiums an das Übergangsmetallatom ziehen. Die Oxidation von Phenyllithium mit trockenem Sauerstoff führt in ätherischer Lösung zu Phenol und Biphenyl; im festen Zustand entstehen daneben noch *o*-, *p*- und in geringen Mengen *m*-Terphenyl. Nach Umsetzung von Phenyllithium mit Benzophenon und anschließender Hydrolyse ist als einziges Reaktionsprodukt Triphenylmethanol nachzuweisen.

Im Gegensatz dazu wird bei den entsprechenden Umsetzungen der Phenyllithium-Komplexe in allen Fällen Triphenyl als wesentliches Reaktionsprodukt neben Biphenyl und in einigen Fällen etwas *o*-Terphenyl gebildet. Daraus ist zu schließen, daß in den Komplexen das Phenyllithium in *ortho*-Stellung zum Lithium an das Übergangsmetall gebunden wird.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 20. Juni 1968] [VB 172]

RUNDSCHAU

N-Nitrosoketimine (*N*-Nitroso-alkylidenamine) (2) synthetisierten C. J. Thoman und I. M. Hunsberger aus Nitrilen und Grignardverbindungen; die erhaltenen Alkylidenamine (1) wurden anschließend mit NOCl zu (2) umgesetzt. Beispiele: R¹ = R² = C₆H₅, blau, Fp = 50–53 °C (25 % Ausbeute); R¹ = *p*-Tolyl, R² = *o*-Tolyl, purpurrot, Fp = 43 °C (68 %);

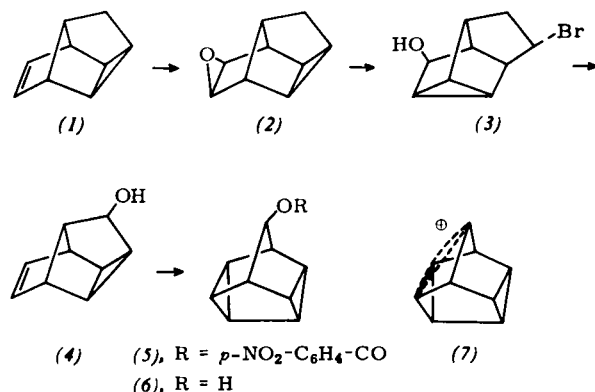


R¹ = *p*-Cl-C₆H₄, R² = *o*-Cl-C₆H₄, purpurrot, Fp = 69 bis 71 °C (76 %). Einige Nitrosoketimine konnten nur in Lösung erhalten werden. Die Verbindungen mit sperrigen Substituenten oder – bei den Derivaten des Benzophenons – mit elektronenanziehenden Substituenten sind stabiler als die anderen. Die Zersetzung zum Keton (3) verläuft nach der ersten Ordnung. Einige Nitrosoketimine lassen sich von Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat unter Acetaldehyd-Entwicklung in Oxirane (4) überführen. / J. org. Chemistry 33, 2852 (1968) –Kr. [Rd 915]

Einige Reaktionen der Spezies C₄ beschreiben R. F. Harris und P. S. Skell. Kleine Mengen C₄ sind im Kohlenstoffdampf enthalten, der mit einem Hochvakuum-Lichtbogen erzeugt werden kann. Bei der gemeinsamen Kondensation des Dampfes und eines der wasserstoffhaltigen Substrate Hexan, *cis*-2-Pentan, *tert*-Butylchlorid, Methanol, Äthanol, 1- und 2-Propanol sowie *tert*-Butanol auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche erhält man aus jedem Substrat eine Mischung von 1-Butin, 1,2- und 1,3-Butadien sowie 1-Buten-3-in (Vinylacetylen). Nur bei den Versuchen mit Penten und *tert*-Butanol konnte kein Vinylacetylen nachge-

wiesen werden. Die Ausbeuten an C₄-Kohlenwasserstoffen lagen bei 1–2 %. Versuche mit ¹⁴C-angereicherten Elektroden zeigten, daß die C-Atome der Produkte ausschließlich dem Elektrodenmaterial entstammten. Kohlenstoffdampf aus einem elektrisch erhitzten Kohlefaden gibt die beschriebenen Reaktionen erstaunlicherweise nicht. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4172 (1968) / –Kr. [Rd 911]

Die Synthese von 9-Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]nonyl-*p*-nitrobenzoat (5) gelang R. M. Coates und J. L. Kirkpatrick



aus (1) („Deltacyclen“) über die Zwischenstufen (2)–(4). Die Solvolyse von (5), Fp = 153,5–154,5 °C, in 65-proz. wäßrigem Aceton bei 125 °C verläuft nach der ersten Ordnung mit $k = (7,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ (zum Vergleich: k für 7-Norbornadienyl-*p*-nitrobenzoat beträgt $(5,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$). Bei der Solvolyse von [9-D]-(5) wird (6) mit einem Drittel des D-Gehaltes an C-9 und dem Rest in zwei äquivalenten Positionen erhalten. Dies Ergebnis legt nahe, daß die Solvolyse über das Kation (7) verläuft. / J. Amer. chem. Soc. 90, 4162 (1968) / –Kr. [Rd 912]

Als neue Sorbentien für die Dünnschichtchromatographie eignen sich nach G. Hesse, H. Engelhardt und R. Kaltwasser Polyacrylsäureamid (1), *N*-Acetyl-polyacrylsäureamid (2) und Polyacrylnitril (3). Alkoholische Suspensionen der feinkörnigen Materialien geben auf Glas gut haftende Schichten, an denen wasserlösliche und wasserstoffbrückenbildende Stoffe getrennt werden können. (1) und (2) bewährten sich bei der Trennung von Aminosäuren und Dicarbonsäuren (beide unter Verwendung alkalischer Fließmittel). An (1) in *n*-Butanol/Wasser/Methylamin (30-proz. in H₂O) (80:6:15) konnten erstmals Benzol- und Toluolsulfonsäuren getrennt werden. (1), (2) und (3) können mit Erfolg zur Trennung von Mono- und Disacchariden herangezogen werden. Die Trennwirkung hängt stark vom Fließmittel ab. / Chromatographia 1, 302 (1968) / –Kr. [Rd 916]

LITERATUR

Fortschritte der Arzneimittelforschung. Band 10. Herausgeg. von E. Jucker. Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart 1966. 1. Aufl., 603 S., GL DM 128.–.

In der den neuen Band^[1] einleitenden Abhandlung: „Drug Research – Whence and Whither“ versuchen R. G. Denkwalter und M. Tishler nach einer kurzen historischen Einleitung die heutige und zukünftige Lage der pharmazeutischen Forschung zu skizzieren und die Faktoren, die hier eine wichtige Rolle spielen könnten, zu ergründen und zu begründen. Dabei weisen sie auf die Unsicherheit aller Voraussagen hin. „Die wahre Natur einer Entdeckung ist, daß sie unerwartet ist“ (31 S.). – An einigen Beispielen bringt G. Ehrhart „Betrachtungen zur Entwicklung von Heilmitteln“, wobei er darauf hinweist, „daß bedeutende Fortschritte nur dann erreicht werden können, wenn durch neue, grundlegende Erkenntnisse Neuland geschaffen wird“ (13 S.). – Über „The β -Adrenergic Blocking Agents, Pharmacology and Structure-Activity Relationships“ referieren auf 36 Seiten J. H. Biel und B. K. B. Lum. Nach kritischer Besprechung der Rezeptor-Theorie werden die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und erregender oder blockierender Wirkung diskutiert, einige entsprechende Verbindungen angeführt und deren klinische Pharmakologie kurz gestreift (165 Literaturstellen).

Über „Wert und Bewertung der Arzneimittel“ berichtet auf 45 Seiten J. Büchi. Einer kurzen Einleitung über die Entwicklung der Arzneimittel und die Rolle der pharmazeutischen Industrie hierbei folgen Methoden zu ihrer Bewertung: die chemisch-analytischen Methoden, die Aufgaben der Pharmakologie bezüglich Wirkungsmechanismus, Toxizität und Nebenwirkungen und die Durchführung und Auswertung der klinischen Überprüfung. Ein Abschnitt über die staatliche Kontrolle in einigen Ländern schließt das Kapitel ab (64 Literaturstellen). – Auf 50 Seiten bespricht C. A. Winter „Nonsteroid Antiinflammatory agents“. Nach einer kurzen Einleitung über Wesen und Entstehungsmechanismus der Entzündung und chemischen Zwischenträger, die dabei eine

Rolle spielen könnten, werden die Methoden zur Erzeugung von Entzündungen im Tierversuch beschrieben, wobei ein spezieller Abschnitt der Arthritis gewidmet ist, die als Symptom, aber nicht als Ursache bewertet wird. Zum Schluß werden die Gruppen entzündungshemmender Verbindungen besprochen. Die relativ geringen und unsicheren Ergebnisse über Theorie und Therapie der Erkrankungen des Bindegewebsapparates fordern zu weiteren Forschungen auf diesem wichtigen Gebiet heraus (64 S., 500 Literaturzitate). – Auf 156 Seiten wird „Der Einfluß der Formgebung auf die Wirkung eines Arzneimittels“ von K. Münzel anhand von 472 Literaturstellen eingehend besprochen. „Die therapeutische Wirkung eines Arzneistoffes hängt zweifellos in erster Linie von seiner chemischen Struktur ... ab. Die Wirkung kann jedoch durch die Arzneiform, in der das Pharmakon dargereicht wird, entscheidend beeinflußt und verändert werden“, wie an zahlreichen Beispielen gezeigt wird.

Eine Übersicht „Über neue Arzneimittel“ gibt W. Kunz. Die zahlreichen Neueinführungen werden nach ihrer Indikation in Gruppen zusammengefaßt und hier wieder nach ihrer Muttersubstanz unterteilt. Bei jeder Substanz werden Strukturformel, Handelsname und internationaler Freiname gebracht (69 Seiten, 419 Literaturstellen). – Das Thema „Molecular Pharmacology, a Basis for Drug Design“ behandelt auf 101 Seiten E. J. Ariens. Eine Diskussion über die Wirkungsweise, hauptsächlich basierend auf der Rezeptortheorie, bildet den Ausgangspunkt für eine gezielte Planung (zahlreiche Strukturformeln, 384 Literaturstellen).

Abgeschlossen wird der Band mit einem Referat von F. Labhardt über „Die Anwendung von Psychopharmaka in der psychosomatischen Medizin“. Nach einer kurzen Einleitung über Begriff und Problemstellung der psychosomatischen Medizin werden die wichtigsten psychosomatischen Störungen und ihre Symptome sowie einschlägige Untersuchungsmethoden besprochen. Es folgt eine Besprechung der modernen Psychopharmaka mit Indikationsstellung, Dosierung und Nebenwirkungen. Zum Schluß wird darauf hingewiesen, daß trotz der großen Ausmaße, die die Psychopharmakotherapie in den letzten Jahren angenommen hat, über ihre

[1] Vgl. Angew. Chem. 79, 386 (1967).