

1. Auf der ESR-Zeitskala und im untersuchten Temperaturbereich (+25 bis -40 °C) sind die Ergebnisse mit einer Symmetrieebene vereinbar, welche durch das zentrale S-Atom geht und senkrecht auf der Molekülebene steht.

2. Die π -Spinpopulation am Zentrum 2 ist relativ groß (0.2 bis 0.3), während die am Zentrum 3 einen kleineren Betrag (0.06 bis 0.08) aufweist. Eine solche Spinverteilung ist in Einklang mit der Form des betreffenden Orbitals im MO-Modell^[2].

3. Die Trimethylen-Kette in (2)[⊖] kann — wie erwartet^[6] — in zwei gleichwertigen Konformationen vorliegen, welche bei Raumtemperatur rasch (Frequenz > 10⁷ s⁻¹) ineinander übergehen. Eine Abkühlung der Lösung auf -40 °C reicht bereits aus, um die Übergangsfrequenz genügend zu verringern, so daß ein für eingefrorene Konformationen charakteristisches Spektrum^[6] auftritt. Zugleich bedingt die Temperaturerniedrigung, daß ein Methylenproton des 2-Äthylsubstituenten im Zeitmittel eine Lage einnimmt, in der die Hyperkonjugation — relativ zur frei rotierenden Methylgruppe (vgl. (1)[⊖]) — noch weniger begünstigt wird^[7].

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 156]

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. R. Gleiter und Dr. J. Heinzer
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Prof. Dr. H. Behringer
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München, Karlstraße 23

[1] 2. Mitteilung über die Elektronenstruktur der Thiathiophene. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) unterstützt. — 1. Mitteilung: [2].

[2] R. Gleiter u. R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).

[3] Siehe: K. Maeda, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1166 (1961), sowie dort zit. Lit.

[4] H. Behringer, M. Ruff u. R. Wiedemann, Chem. Ber. 97, 1732 (1964).

[5] J. Heinzer, Dissertation, ETH Zürich 1968 (Nr. 4255).

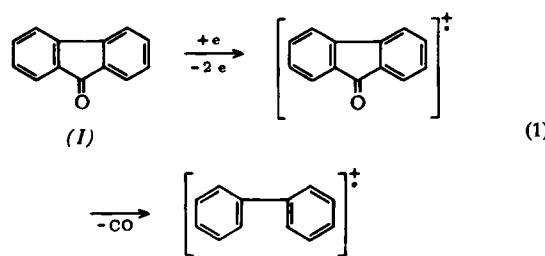
[6] F. Gerson, E. Heilbronner, H. A. Reddoch, D. H. Paskovich u. N. C. Das, Helv. chim. Acta 50, 813 (1967); siehe auch dort zit. Lit.

[7] A. Carrington u. P. F. Todd, Molecular Physics 8, 299 (1964).

Einstufige Synthese von Biphenylen aus 9-Fluorenon im Entladungsplasma

Von Harald Suhr und Rudolf I. Weiss^[*]

Decarbonylierungen durch Elektronenstoß sind aus der Massenspektroskopie bekannt: So zerfällt z. B. das gegen Einwirkung von Wärme und Licht sehr beständige 9-Fluorenon (1) dabei in CO und ein C₁₂H₈-Fragment,



das von Beynon et al.^[1] mit einer Einelektronenbindung formuliert wird:



Da die Primärprozesse unter massenspektrometrischen Bedingungen und im Plasma weitgehend ähnlich sind^[2] — besonders bei hohen Elektronentemperaturen und niederen Gastemperaturen (kalte Plasmen) — sollte die Reaktion (1) im Plasma einer Glimmentladung auch im präparativen Maßstab ablaufen. Wir leiteten (1) als Dampf bei verminderterem Druck (\approx 1 Torr) durch eine Hochfrequenzglimmentladung und erhielten als Hauptprodukt der Umsetzung Biphenylen (2) (vgl. Tabelle).

Tabelle 1. Biphenylenausbeute im Plasma einer Glimmentladung: Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von 9-Fluorenon (in Gew.-%) bei verschiedenen Sendeenergien.

Energieaufnahme des Senders (V · A)	(1)	(2)	Naphthalin	Biphenyl	Polymer
30	90	10	<0.1	<0.1	—
41	82.5	17.5	<0.1	<0.1	—
60	79.5	20.5	<0.1	<0.1	—
93	16	1.8	0.8	1.4	80

Bei konstantem Dampfdruck von (1) steigt mit zunehmender Sendeenergie der Anteil an (2) im kondensierten Reaktionsgemisch auf etwa 20 Gew.-%. Weitere Energieerhöhung bewirkt Zersetzung von (1) und (2) unter Bildung schwarzer, unlöslicher Polymerer.

(2) läßt sich vom nichtumgesetzten (1) durch Vakuumdestillation weitgehend trennen und chromatographisch vollständig reinigen. Die Reaktion verläuft vermutlich über CO-Abspaltung aus dem Molekülion von (1) mit anschließender Stabilisierung durch Elektroneneinfang (Dreierstoß oder Wandreaktion) zu (2).

Für die Versuche eignet sich eine Entladungsapparatur, um die die Schwingspule eines Gegentakt-LC-Generators (25 bis 27 MHz) gewickelt wird^[3]. Sowohl das Verdampfungsgefäß für das Fluorenon als auch das Reaktionsrohr sind doppelwandig und werden durch Umpumpen von Öl auf 130–131 °C thermostatisiert. Pro Ansatz passierten 10 g (1) in 60–70 min den Reaktionsraum; die Produkte wurden in Kühlfallen bei -78 °C aufgefangen. Nach gaschromatographischer Bestimmung der Produktzusammensetzung [F & M 5750, 2 m, 20% Siliconöl MS 710; 220 °C; 37 ml N₂/min] trennten wir zur eindeutigen Identifizierung den bei 2 · 10⁻³ Torr bis 120 °C übergehenden Anteil durch Destillation ab und isolierten aus dem stark angereicherten Destillat (2) durch Chromatographie mit Petroläther an einer 80 cm Al₂O₃-Säule (Woelm, basisch), die zur Hälfte mit Pikrinsäure gesättigt war^[4].

Fp nach mehrmaligem Umkristallisieren = 110.9–111.2 °C korrig. (Lit.^[5] 110.5–111.5 °C). Das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein^[5].

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 159]

[*] Prof. Dr. H. Suhr und Dipl.-Chem. R. I. Weiss
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] J. H. Beynon, G. R. Lester u. A. E. Williams, J. physic. Chem. 63, 1861 (1959).

[2] H. Suhr u. R. I. Weiss, Z. Naturforsch. 25b, 41 (1970).

[3] H. Suhr, Z. Naturforsch. 23b, 1559 (1968).

[4] E. Müller, H. Kessler u. H. Suhr, Tetrahedron Letters 1965, 423.

[5] H. Heaney, F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1957, 3930.

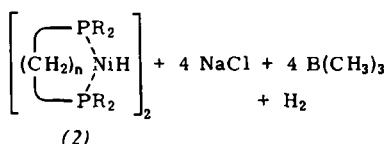
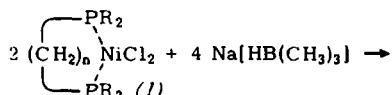
Wasserstoffbrücken in einem Ni–Ni-System

Von Klaus Jonas und Günther Wilke^[*]

Ausgehend vom Ni⁰-Komplex (L₂Ni)₂N₂ (L = (C₆H₁₁)₃P)^[1], in dem zwei Nickelatome an ein Stickstoffmolekül gebunden sind, lassen sich Hydridonickelkomplexe der Zusammensetzung L₂NiHX (X beispielsweise = Cl, CH₃COO, C₆H₅O oder auch CH₃, C₆H₅) herstellen^[2]. Wir berichten im folgen-

den über Hydridonickelkomplexe, die lediglich chelatisierende α,ω -Alkandiphosphine und Wasserstoff als Liganden enthalten.

Setzt man **Ni^{II}-Komplexe des Typs (1)**, die aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und den entsprechenden Phosphinen⁽³⁾ in Alkohol dargestellt werden, mit $\text{Na}[\text{HB}(\text{CH}_3)_3]$ um, so erhält man tiefrote Kristalle des Komplextyps (2).

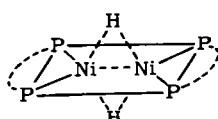


$$\mathbf{R} = \mathbf{C}_6\mathbf{H}_{11}$$

Die Verbindungen (2) sind nach Aussage ihrer Massenspektren — und wie für (2a) zusätzlich aus einer kryoskopischen Messung in Benzol hervorgeht — dimer. Während die IR-Spektren der monomeren Komplexe L_2NiHx ^[2] intensive Banden (νNiH) zwischen 1800 und 1950 cm^{-1} aufweisen, sind die IR-Spektren der dimeren Hydridonickelkomplexe (2) in diesem Bereich bandenfrei.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren^[4] von (2) zeigt das Signal der an Nickel gebundenen Wasserstoffatome eine Aufspaltung erster Ordnung in Quintetts mit $J_{\text{P}-\text{H}} = 23.5 \text{ Hz}$, $\tau = 21.4$ für (2a) und $J_{\text{P}-\text{H}} = 15 \text{ Hz}$, $\tau = 20.4$ für (2c), d.h. es liegen zwei äquivalente H-Atome und vier äquivalente P-Atome vor.

Die IR- und ^1H -NMR-Spektren sprechen demnach für eine Struktur, in der sich die beiden Nickelatome und die vier Phosphoratome in einer Ebene, die beiden Brückengewässerstoffatome jedoch symmetrisch oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden:



Der Komplex des Typs (2) setzt sich formal aus zwei paramagnetischen Ni^{I} -Einheiten $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\}\text{NiH}$ zusammen, ist aber diamagnetisch (NMR-Spektren und magnetische Messung). Wir vermuten daher in (2) eine $\text{Ni}-\text{Ni}$ -Bindung, der sich H-Brückenbindungen im Sinne von Mehrzentrenbindungen, wie sie für Borane und höhere Alkylborane charakteristisch sind, überlagern. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß (2) auch durch eine Wechselwirkung zweier $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\}\text{Ni}^{\text{I}}$ -Einheiten mit einem H_2 -Molekül zustandekommen könnte.

Die Komplexe (2a) und (2b) sind thermisch außerordentlich stabil. So zersetzt sich (2a) in Mesitylenlösung erst bei Siedetemperatur unter H₂-Entwicklung. Mit Triphenylphosphin, Olefinen wie Äthylen, Propylen, *cis*-Buten sowie Benzonitril oder Tolan lässt sich der Wasserstoff schon bei Raumtemperatur verdrängen; dabei entstehen jeweils die berechnete Menge H₂ und die entsprechenden Ni⁰-Komplexe, die noch nicht näher untersucht wurden. (2a) reagiert mit (1a) unter Komproportionierung zu $\{R_2P(CH_2)_2PR_2\}NiCl$ und der stöchiometrischen Menge H₂; aus (2a) und J₂ erhält man neben H₂ ebenfalls die Ni⁰-Verbindung $\{R_2P(CH_2)_2PR_2\}NiJ$.

Arbeitsvorschrift:

Einer Suspension von 15 g (27 mmol) (*1a*) in 600 ml Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 4.8 g (60 mmol) $\text{Na}[\text{HB}(\text{CH}_3)_3]$ in 100 ml Toluol zugetropft. Nach 3 Std. trennt man durch Filtration NaCl ab und engt das Filtrat bei verminderter Druck bis zur Trockne ein. Der Rückstand (12 g) ist in 50 ml heißem Toluol ($\approx 80^\circ\text{C}$) löslich; nach Zusatz von 50 ml Äther kristallisiert bei -20°C 10 g (75%) reines (*2a*) aus.

Eingegangen am 28. Januar 1970 [Z 161]

[*] Dr. K. Jonas und Prof. Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. W. Jolly u. K. Jonas, *Angew. Chem.* 80, 705 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 731 (1968).

[2] K. Jonas u. G. Wilke, *Angew. Chem.* **81**, 534 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 519 (1969).

[3] K. Issleib u. D. W. Müller, *Chem. Ber.* 92, 3175 (1959);
 K. Issleib u. G. Döll, *ibid.* 96, 1544 (1963).

[4] Herrn Dr. *J. Brandt* danken wir für die Vermessung der ^1H -NMR-Spektren.

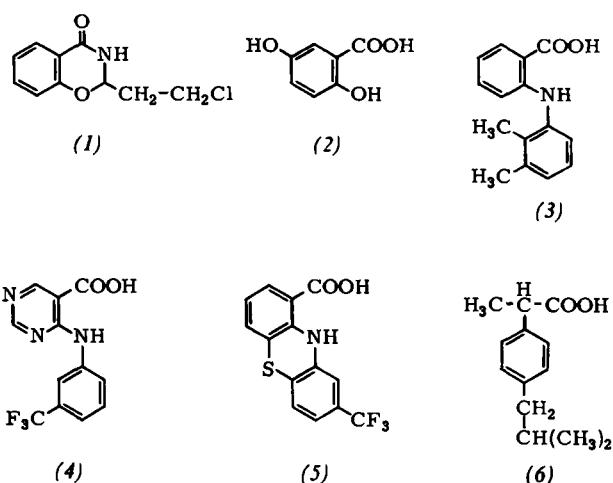
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neuere Entwicklungslinien auf dem Gebiet der Entzündungshemmer

Von *Alfred Kreutzberger* [*]

Der Begriff „Entzündungshemmer“ ist als Sammelbezeichnung für Substanzen zur Behandlung lokaler Reaktionen des Gefäß- und Stützgewebssystems auf lokale Gewebsschädigungen aufzufassen. Die Entdeckung sehr verschiedenartiger Wirkstofftypen sowie umfangreiche Untersuchungen zur Strukturabwandlung (zwecks Erhöhung der Wirkung und Verminderung nicht erwünschter Nebenwirkungen) haben zu einer sehr heterogenen Arzneistoffklasse geführt.

Als Leitbilder solcher Entwicklungen dienen oft lange bekannte Grundtypen; z. B. enthält das entzündungshemmende Chlorthenoxazin (1)^[1] wesentliche Strukturelemente des Salicylsäureskeletts. Untersuchungen des Metabolismus sind eine weitere wesentliche Quelle für Hinweise auf Substanzen mit verbessertem Wirkungsspektrum. So wurde die Gentisinsäure (2) in die Therapie eingeführt, nachdem dieser Wirkstoff als Metabolit der Salicylsäure erkannt worden war^[2]. Die Auffindung der stark wirksamen^[3] Mefenaminsäure (3) hatte die Entwicklung zahlreicher strukturverwand-



ter Wirkstoffe wie (4)^[4] und (5)^[5] zur Folge. Studien im System der Arylessigsäuren haben zu Ibuprofen (6) geführt, das sich im UV-Erythemetest als 20-mal so wirksam wie Acetylsalicylsäure erweist^[6]. Arylessigsäuren können auch