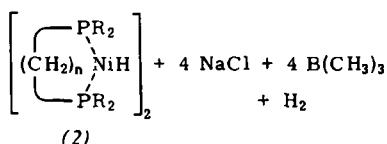
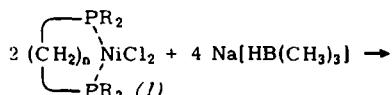


den über Hydridonickelkomplexe, die lediglich chelatisierende  $\alpha,\omega$ -Alkandiphosphine und Wasserstoff als Liganden enthalten.

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

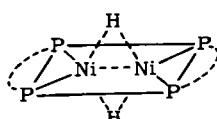


$$\mathbf{R} = \mathbf{C}_6\mathbf{H}_{11}$$

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  $L_2NiHx$ <sup>[2]</sup> intensive Banden ( $\nu NiH$ ) zwischen 1800 und 1950  $\text{cm}^{-1}$  aufweisen, sind die IR-Spektren der dimeren Hydridonickelkomplexe (2) in diesem Bereich bandenfrei.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[4]</sup> 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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sprechen demnach für eine Struktur, in der sich die beiden Nickelatome und die vier Phosphoratome in einer Ebene, die beiden Brückenwasserstoffatome jedoch symmetrisch oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden:



Der Komplex des Typs (2) setzt sich formal aus zwei paramagnetischen  $\text{Ni}^{\text{I}}$ -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  $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\}\text{Ni}^{\text{II}}$ -Einheiten mit einem  $\text{H}_2$ -Molekül zustandekommen könnte.

Die Komplexe (2a) und (2b) sind thermisch außerordentlich stabil. So zersetzt sich (2a) in Mesitylenlösung erst bei Siedetemperatur unter H<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub> und die entsprechenden Ni<sup>0</sup>-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 H<sub>2</sub>; aus (2a) und J<sub>2</sub> erhält man neben H<sub>2</sub> ebenfalls die Ni<sup>0</sup>-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  $\text{NaCl}$  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  $-20^\circ\text{C}$  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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren.

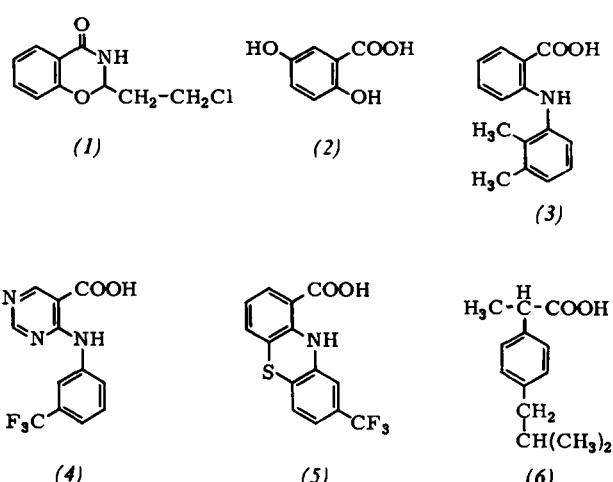
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Neuere Entwicklungslinien auf dem Gebiet der Entzündungshemmer

Von Alfred Kreutzberger [\*]

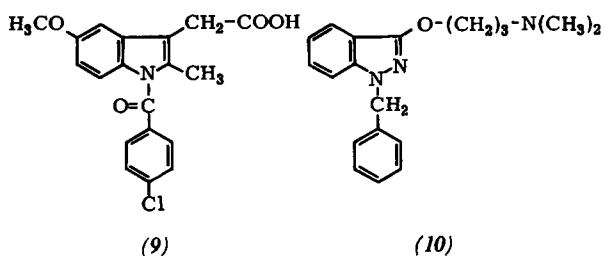
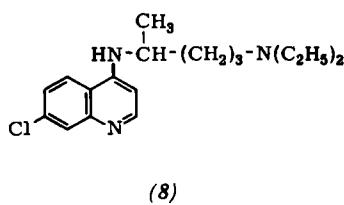
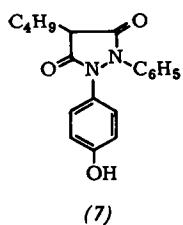
Der Begriff „Entzündungshemmer“ ist als Sammelbezeichnung für Substanzen zur Behandlung lokaler Reaktionen des Gefäß- und Stützgewebssystems auf lokale Gewebs schädigungen aufzufassen. Die Entdeckung sehr verschiedenartiger Wirkstofftypen sowie umfangreiche Untersuchungen zur Strukturabwandlung (zwecks 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)<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>. Die Auffindung der stark wirksamen<sup>[3]</sup> Mefenaminsäure (3) hatte die Entwicklung zahlreicher strukturverwand-



ter Wirkstoffe wie (4)<sup>[4]</sup> und (5)<sup>[5]</sup> 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<sup>[6]</sup>. Arylessigsäuren können auch

dann noch entzündungshemmend wirken, wenn sie Bestandteil heterocyclischer Systeme sind [7].



Untersuchungen des Phenylbutazon-Metabolismus regten den therapeutischen Einsatz des Oxyphenbutazons (7) an [8]. Das ursprünglich zur Chemotherapie der Malaria entwickelte Chloroquin (8) wird neuerdings zur Behandlung rheumatischer Erkrankungen verwendet. Auch einige Abkömmlinge hydrierter Isochinoline, die durch die Reaktion von Carbonylumionen mit Nitrilen gut zugänglich geworden sind, haben sich als stark entzündungshemmend herausgestellt [9]. Ein anellierter Heterocyclus ist das gemeinsame Strukturelement einer weiteren Gruppe von Entzündungshemmern, die sich vom Indol, wie das Indometacin (9) [10], vom Indazol, wie das Benzodyamin (10) [11], vom Benzimidazol [12] oder vom Benzotriazol [13] ableiten.

[GDCh-Ortsverband Bielefeld, gemeinsam mit der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Gruppe Westfalen-Lippe, am 16. Januar 1970]

[VB 230]

[\*] Prof. Dr. A. Kreutzberger

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität  
44 Münster, Hittorfstraße 58–62

- [1] G. Ohnacker, DBP 1028999 (1958); Chem. Abstr. 54, 18561b (1960).
- [2] K. Meyer u. C. Ragan, Science (New York) 108, 281 (1948).
- [3] C. V. Winder, J. Wax, L. Scotti, R. A. Scherrer, E. M. Jones u. F. W. Short, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 138, 405 (1962).
- [4] P. F. Juby u. T. W. Hudyma, J. med. Chem. 10, 954 (1967).
- [5] J. H. Birnie, B. M. Sutton, M. Zuccarello u. J. A. Rush, Med. Pharmacol. exp. 17, 51 (1967).
- [6] S. S. Adams, E. E. Cliffe, B. Lessel u. J. S. Nicholson, J. pharmac. Sci. 56, 1686 (1967).
- [7] K. Brown u. J. F. Cavalla, DAS 1804306 (1969); Chem. Abstr. 71, 81351f (1969).
- [8] R. Pfister u. F. Häfliiger, Helv. chim. Acta 40, 395 (1957).
- [9] E. Seeger, W. Engel, H. Teufel u. H. Machleidt, 2. IUPAC-Symposium Pharmazeutische Chemie, Münster 1968.

[10] C. A. Winter u. E. A. Risley, Arzneimittel-Forsch. 15, 427 (1965).

[11] A. Bertolini, P. Mucci u. E. Sternieri, Boll. Soc. Ital. Biol. sperim. 41, 243 (1965).

[12] D. Rahtz, 2. IUPAC-Symposium Pharmazeutische Chemie, Münster 1968.

[13] A. Kreutzberger u. E. Dietz, unveröffentlicht.

## Zur Kinetik der schnellen thermischen Reaktionen an Steinkohlen

Von Werner Peters [\*]

Der Horizontalkammerofen, die Rostfeuerung und der Festbett-Generator sind die Vorrichtungen für die klassischen Verfahren der Kohleveredlung. Bei den Neuentwicklungen, die Anfang der zwanziger Jahre mit der Wirbelschichtvergasung von Winkler eingeleitet wurden, sollte durch höhere Reaktionsgeschwindigkeit eine höhere Reaktorleistung möglich werden. Diese Tendenz wird auch heute noch verfolgt, wie die zur Zeit bei der Bergbau-Forschung laufenden oder anlaufenden Entwicklungsprojekte der kontinuierlichen Verkokung, der magneto-hydrodynamischen Energieumwandlung und der Staubvergasung mit Prozeßwärme aus Kernreaktoren zeigen.

Bei der Erforschung der Kinetik schneller thermischer Reaktionen ist davon auszugehen, daß auch den heterogenen Reaktionen der Vergasung und Verbrennung eine Pyrolyse vorgeschaltet ist, deren Geschwindigkeit in erster Linie von der Temperaturerhöhung und damit von der Wärme- und Stoffübertragung abhängt. Bei Konstanthaltung dieser physikalischen Bedingungen gelingt es in eigens dazu entwickelten Meßapparaturen, die Kinetik des chemischen Vorgangs allein zu analysieren. Da die Reaktion bei Erhitzungsgeschwindigkeiten von bis zu  $10^5$  °C/min zum Teil nur einige hundertstel Sekunden dauert, ist ein hohes Auflösungsvermögen notwendig. Hier hat sich der Einsatz einer Schnellschußkamera (Bildfolge 40000/s) und eines Flugzeitmassenspektrometers (10000 Analysen/s) bewährt.

Aus den bei linearer Erhitzungsgeschwindigkeit ermittelten Entgasungskurven lassen sich für den Anfall einzelner Gaskomponenten Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor herleiten, die dann jeweils für die zugrundeliegenden Pyrolyse-Reaktionen gelten. Die ermittelten kinetischen Daten von Kohlen bei sehr unterschiedlichen Erhitzungsgeschwindigkeiten ( $10^{-3}$  bis  $10^5$  °C/min) lassen erkennen, daß von der Inkohlung in geologischen Zeiträumen bis zur Schnellreaktion in der Staubflamme dieselben Zersetzungreaktionen zugrunde liegen. Bei den heterogenen Reaktionen läßt sich aus den ermittelten kinetischen Daten für die Pyrolyse das Zusammenspiel von Pyrolyse und Reaktion mit dem Vergasungsmittel deduzieren. Meßergebnisse bestätigen die errechneten Daten.

[GDCh-Ortsverband Dortmund, am 27. Januar 1970]

[VB 231]

[\*] Prof. Dr. W. Peters

Bergbau-Forschung GmbH  
43 Essen-Kray, Frillendorfer Straße 351

## RUNDSCHEAUF

Flüssiges Äthylazid kann explodieren. In einem kurzen Bericht über Explosionen von Aziden im Laboratorium wird unter anderem die Beobachtung von E. Koch, Mülheim/Ruhr, mitgeteilt, daß kürzlich scheinbar ohne äußere Einwirkung ein bei  $-55^{\circ}\text{C}$  gelagerter 300-ml-Schliffkolben mit 70 g Äthylazid nach 3–4 min Stehen auf dem Labortisch explodierte. Es wird angenommen, daß die Explosion nicht auf Verunreinigungen beruht, sondern auf die allmähliche Druck-

steigerung im Innern des mit einem ungefetteten Schliffstopfen verschlossenen Kolbens zurückzuführen ist. Möglicherweise hat sich der Stopfen nicht ohne Erschütterung gelöst, oder der Kolben ist sogar geplatzt. Dabei kann das Äthylazid mechanisch zur Explosion gebracht worden sein.—Äthylazid ist als destillierbare Flüssigkeit bekannt, die erst oberhalb  $200^{\circ}\text{C}$  oder durch mechanische Einwirkung explodiert. / Nachr. Chem. Techn. 18, 26 (1970) —Kr. [Rd 154]