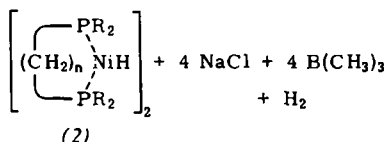
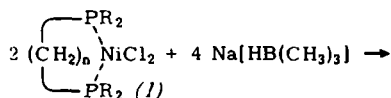


den über Hydridonickelkomplexe, die lediglich chelatisierende α,ω -Alkandiphosphine und Wasserstoff als Liganden enthalten.

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).



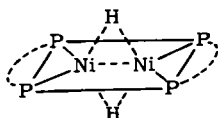
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$

(2a), $n = 2$; (2b), $n = 3$; (2c), $n = 4$

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 (ν_{NiH}) zwischen 1800 und 1950 cm^{-1} aufweisen, sind die IR-Spektren der dimeren Hydridonickelkomplexe (2) in diesem Bereich bandenfrei.

In den ^1H -NMR-Spektren^[4] von (2) zeigt das Signal der an Nickel gebundenen Wasserstoffatome eine Aufspaltung erster Ordnung in Quintetts mit $J_{\text{P-H}} = 23.5 \text{ Hz}$, $\tau = 21.4$ für (2a) und $J_{\text{P-H}} = 15 \text{ Hz}$, $\tau = 20.4$ 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 Brückenwasserstoffatome 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 Ni—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 $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2\}\text{Ni}^0$ -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 H_2 -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_2 und die entsprechenden Ni^0 -Komplexe, die noch nicht näher untersucht wurden. (2a) reagiert mit (1a) unter Komproportionierung zu $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2\}\text{NiCl}$ und der stöchiometrischen Menge H_2 ; aus (2a) und J_2 erhält man neben H_2 ebenfalls die Ni^{I} -Verbindung $\{\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2\}\text{NiJ}$.

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 vermindertem 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 kristallisieren 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.

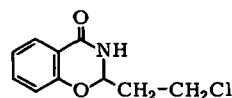
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neuere Entwicklungslinien auf dem Gebiet der Entzündungshemmer

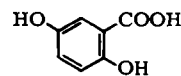
Von Alfred Kreutzberger [*]

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.

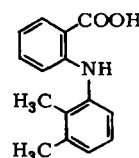
Als Leitbilder solcher Entwicklungen dienen oft lange bekannte Grundtypen; z. B. enthält das entzündungshemmende Chlorthenoxazin (1)^[1] wesentliche Strukturelemente des Salicylsäureskeletts. Untersuchungen des Metabolismus sind eine weitere wesentliche Quelle für Hinweise auf Substanzen mit verbessertem 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-



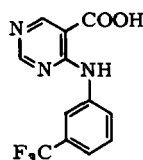
(1)



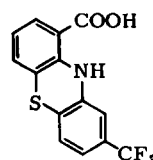
(2)



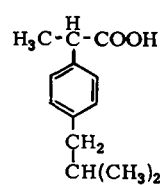
(3)



(4)



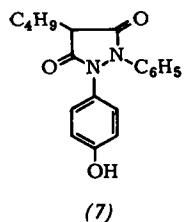
(5)



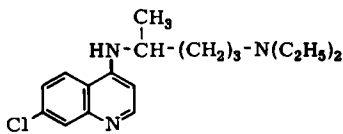
(6)

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

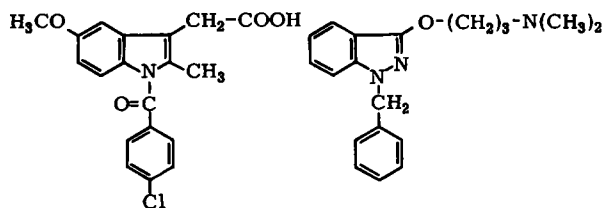
dann noch entzündungshemmend wirken, wenn sie Bestandteil heterocyclischer Systeme sind [7].



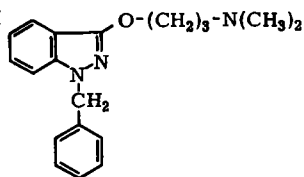
(7)



(8)



(9)



(10)

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 Carbo-niumionen 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 Benzidamin (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 1028 999 (1958); Chem. Abstr. 54, 18 561b (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 1804 306 (1969); Chem. Abstr. 71, 81 351f (1969).

[8] R. Pfister u. F. Häfliger, 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 [1*]

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 Konstanzhaltung 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 10⁵ °C/min zum Teil nur einige hundertstel Sekunden dauert, ist ein hohes Auflösungsvermögen notwendig. Hier hat sich der Einsatz einer Schnellschußkamera (Bildfolge 40 000/s) und eines Flugzeitmassenspektrometers (10 000 Analysen/s) bewährt.

Aus den bei linearer Erhitzungsgeschwindigkeit ermittelten Entgasungskurven lassen sich für den Anfall einzelner Gas-komponenten 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 10⁵ °C/min) lassen erkennen, daß von der Inkohlung in geologischen Zeiträumen bis zur Schnellstreaktion in der Staubflamme dieselben Zersetzungsreaktionen 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

RUNDSCHAU

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 °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 °C oder durch mechanische Einwirkung explodiert. / Nachr. Chem. Techn. 18, 26 (1970) —Kr. [Rd 154]