

Bei Metallionen mit abgeschlossenen äußeren Elektronenschalen sind die Werte für k_1 hauptsächlich vom Radius und Ladungszustand sowie von der Koordinationszahl des Metallions abhängig. Bei Übergangsmetall-Ionen hingegen machen sich auch Einflüsse der jeweiligen Besetzung der nur teilgefüllten 3d-Elektronenschale bemerkbar. So bewirkt ein Beitrag an Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie zur Aktivierungsenergie des Substitutionsprozesses eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Ionen der Besetzungen d^3 (V^{2+} , Cr^{3+}) und d^8 (Ni^{2+}). Hingegen führt die bei d^4 - und d^9 -Konfigurationen auftretende Jahn-Teller-Verzerrung zu außerordentlich hohen k_1 -Werten (ca. 10^9 s^{-1} bei Cr^{2+} und Cu^{2+}). Offenbar erfolgt auch bei Vorliegen einer Jahn-Teller-Verzerrung die Substitution nach einem dissoziativen Mechanismus^[2].

Man kennt jedoch auch zahlreiche Reaktionen, die sich nicht in dieses einfache Schema einfügen. Bei 3-wertigen Metallionen ist als Folge der Hydrolyse eine eindeutige Interpretation der Komplexbildungskinetik mit basischen Liganden oftmals nicht möglich (Ununterscheidbarkeit der Reaktionswege $M^{3+} + L^{n-} \rightarrow ML^{(3-n)+}$ und $MOH^{2+} + HL^{(n-1)-} \rightarrow ML^{(3-n)+}$, wobei M = Metall und L = Ligand)^[3]. Es liegen aber auch Hinweise dafür vor, daß bei einigen 3-wertigen Metallionen der Substitutionsmechanismus assoziativen (oder S_N2 -) Charakter hat. Darauf deuten einige der experimentell bestimmten Aktivierungsparameter für den Ligandenaustausch und die beim V^{3+} beobachtete Ligandenabhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit^[4]. Möglicherweise begünstigt das Vorhandensein eines freien t_{2g} -Orbitals im Falle des V^{3+} (wie auch beim Ti^{3+}) die Bildung eines Übergangszustands von erhöhter Koordinationszahl.

Häufig führen die Reaktionen mit komplizierteren Liganden zu Abweichungen vom „normalen“ Verhalten. Die

Komplexbildung von β -Aminosäuren mit Metallionen verläuft meist deutlich langsamer als die der entsprechenden α -Verbindungen. Offensichtlich ist bei den Reaktionen der β -Aminosäuren nicht mehr die Substitution des ersten H_2O -Moleküls, sondern die Ringschließung geschwindigkeitsbestimmend^[5]. Besonders drastische Erniedrigungen der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben sich mit einigen vielzähligen makrocyclischen Liganden, bei denen infolge mangelnder Flexibilität eine rasche, schrittweise Substitution der Solvatgruppen am Metallion nicht mehr möglich ist. Sehr starre Liganden (Porphyrine) erfordern wahrscheinlich die gleichzeitige Ablösung mehrerer Solvatgruppen^[6]. – Auch monoprotonierte zweizähnige Liganden reagieren oft um Größenordnungen langsamer als die entsprechenden unprotonierten Liganden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht hierbei in der Abdissoziation des Protons im einzähnig gebundenen Zwischenzustand^[7].

Einige sehr stark basische zweizähnige Liganden reagieren überraschenderweise wesentlich schneller als nach dem einfachen Komplexbildungsmechanismus erwartet. Zur Deutung wurde ein Mechanismus mit interner Bildung der konjugierten Base des Metall-Aquo-Ions vorgeschlagen^[8].

[GDCh-Ortsverband Konstanz, am 8. Juni 1972] [VB 343]

- [1] M. Eigen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67, 753 (1963).
- [2] H. Diebler u. P. Rosen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [3] D. Seewald u. N. Sutin, Inorg. Chem. 2, 643 (1963).
- [4] R. C. Patel u. H. Diebler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [5] K. Kustin et al., J. Amer. Chem. Soc. 88, 4610 (1966); 89, 3126 (1967).
- [6] D. K. Cabbiness u. D. W. Margerum, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2151 (1970).
- [7] H. Diebler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 268 (1970)
- [8] D. B. Rorabacher, Inorg. Chem. 5, 1891 (1966).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Struktur von Metallkomplexen einiger vierzähliger Schiffsscher Basen behandelt eine Übersicht von M. Calligaris, G. Nardin und L. Randaccio. Die aus Röntgenstrukturanalysen ermittelten Atomabstände werden angegeben und die möglichen Konformationen diskutiert. Das Interesse an dieser Verbindungsklasse ist begründet einerseits durch die Fähigkeit einiger ihrer Vertreter, reversibel molekularen Sauerstoff zu binden, andererseits dadurch, daß sie als Modellverbindungen für Vitamin B₁₂ angesehen werden können. [Structural Aspects of Metal

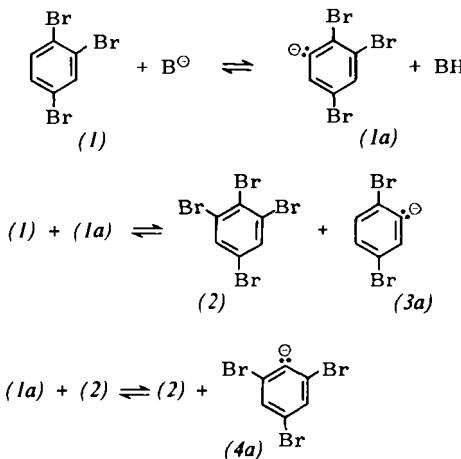
Complexes with Some Tetradeinate Schiff Bases. Coord. Chem. Rev. 7, 385–403 (1972); 56 Zitate]

[Rd 519 –H]

Die Chemie der höheren Oxidationsstufen von Mangan fassen W. Levason und C. A. McAuliffe zusammen. Außer Angaben über Darstellung und chemische Eigenschaften werden auch Redoxpotentiale, Kristallstrukturen, magnetische Momente und Schwingungsfrequenzen angegeben. Besondere Kapitel behandeln die Elektronenspektren der Tetraoxo-Anionen von Mangan(V) bis -(VII), deren Interpretation immer noch nicht beendet ist, sowie die Spektren der Verbindungen von Mangan(III), die durch die starke Jahn-Teller-Verzerrung des Grundzustandes interessant sind. [Higher Oxidation State Chemistry of Manganese. Coord. Chem. Rev. 7, 353–384 (1972); 294 Zitate]

[Rd 518 –H]

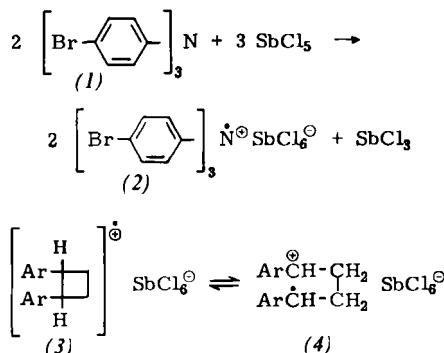
Den basenkatalysierten Halogenanz und andere Reaktionen der Arylhalogenide beschreibt J. F. Bennett. Beim Halogenanz geht z.B. 1,2,4-Tribrombenzol (1) durch Einwirkung von Kaliumamid/Ammoniak hauptsächlich in 1,3,5-Tribrombenzol (4), daneben aber auch in 1,3- und 1,4-Dibrombenzol (3), 1,2,4,5- und 1,2,3,5-Tribrombenzol sowie 3,4- und 3,5-Dibromanilin über. Zu diesem Ergebnis



tragen mehrere Reaktionen bei. Am wichtigsten sind die folgenden: Aus (1) entsteht das Anion (1a), das sich mit weiterem (1) zu (2) [und zu (3a)] umsetzt, welches seinerseits als Cokatalysator am Transfer von positiven Brom-Ionen zu (4a) beteiligt ist. Die Ionen (3a) und (4a) werden dann zu (3) bzw. (4) protoniert. [The Base-Catalyzed Halogen Dance, and Other Reactions of Aryl Halides. Accounts Chem. Res. 5, 139–147 (1972); 57 Zitate]

[Rd 521 –L]

Über Radikal-Kationen bei Elektronentransfer-Reaktionen berichtet A. Ledwith. Bekannt ist das Auftreten der Spezies M^{*+} bei der Massenspektrometrie; als Beispiel für die chemische Synthese diene die Oxidation des Amins (1) zum Radikal-Kation (2). Verbindungen wie (2) können neutrale Moleküle sehr schnell oxidieren, z. B. Cyclohepta-trien-Derivate zu Tropyliumsalzen. Bemerkenswert ist die quantitative Oxidation von N-Vinylcarbazol in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ zu 1,4-Dimethoxy-1,4-diphenylbutan. Dieses ent-



steht auch aus 1,2-Diphenylcyclobutan, so daß die Annahme der Zwischenstufen (3) und (4) naheliegt. Weitere Beispiele für Reaktionen, die über Radikal-Kationen verlaufen, sind Oxidationen durch Bipyridyliumsalze sowie Cyclodimerisationen. [Cation Radicals in Electron Transfer Reactions. Accounts Chem. Res. 5, 133–139 (1972); 52 Zitate]

[Rd 520 –L]

Mit der Aufklärung biochemischer Reaktionen durch Tritium-Markierung befaßt sich A. R. Battersby. Das Substrat kann auf folgende Weise markiert werden: 1. Austausch von Protonen an aktivierten Stellungen, 2. Tritiierung von Carbanionen, 3. Reduktionen, 4. Synthesen aus käuflichen, T-markierten Zwischenprodukten. Die Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden u.a. am Beispiel der enzymatischen Desaminierung von Phenylalanin und der Biosynthese von Colchicin, Haemanthamin, Morphin sowie Terpenoiden und Indolalkaloiden illustriert. [Some Applications of Tritium Labeling for the Exploration of Biochemical Mechanisms. Accounts Chem. Res. 5, 148–154 (1972); 40 Zitate]

[Rd 522 –L]

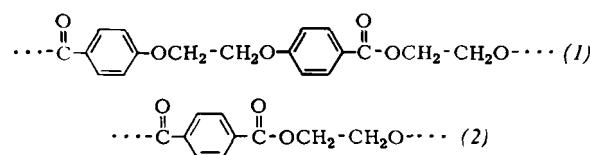
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Chemiefasern mit antibakteriellen Eigenschaften auf Polymerenbasis enthalten als antibakterielle Präparate 5-Nitrofurfurol, β -(5-Nitro-2-furyl)acrolein, 1-[β -(5-Nitro-2-furyl)-acrylidienamino]hydantoin, 3-(5-Nitro-2-furylidenamino)-2-oxazolidon, Diphenylamin, 8-Hydroxychinolin oder Kombinationen dieser Verbindungen. Chemiefasern, welche mit den erwähnten Verbindungen modifiziert wurden, sollen ihre antibakteriellen Eigenschaften beim Einsatz, z. B. bei Naßbehandlung, Sterilisation oder unter mechanischen Belastungen, im Gegensatz zu bekannten bakteriostatischen Chemiefasern nicht verlieren. [DOS 1769993; Leningradskij Institut Textilnoj i Legkoj Promyschlennosti, Leningrad]

[PR 1 –A]

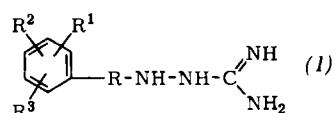
Eine neue Verbundfaser enthält ein Polymeres A mit mindestens 75 Gew.-% wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (1) und ein Polymeres B mit mindestens 75% wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (2). Bis zu 25% können die erwähnten Polymerenglykole außer Äthylenglykol sowie aromatische oder aliphatische Carbonsäuren oder Polymere wie Polystyrol, Polyäthylen, Nylon-6, Nylon-6,6 zugemischt enthalten. Das Polymere A muß



einen Kochschrumpf von weniger als 8% und unter Kräuselungsbedingungen eine stärkere Schrumpfung als das Polymere B aufweisen. Das Polymere B liegt in der gekräuselten Faser auf der Innenseite der Spirale. Die neuen Verbundfasern zeichnen sich u. a. durch hohe elastische Erholung und hohen Youngschen Modul aus. [DOS 2009413; Asahi Kasei Kogyo K. K., Osaka]

[PR 4 –A]

Alkylaminoguanidin-Derivate (1) werden als Antidiabetikum und als Arzneimittel zur Behandlung der Fettsucht vorgeschlagen. Die Verbindungen (1) sind bekannt und können nach in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt werden.



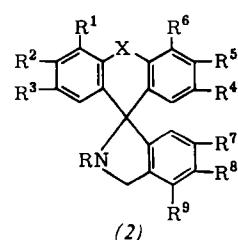
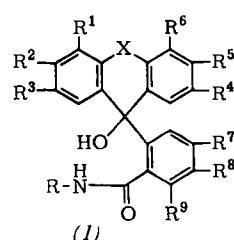
R¹, R² und R³ sind H, F, Cl, Alkyl (C₁₋₄) oder Alkoxy (C₁₋₄) mit der Maßgabe, daß zwei CF₃-Gruppen nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen; R = —(CH₂)_n— (n = 2,3,4,5) oder —O—(CH₂)_m— (m = 2,3,4). [DOS 2139801; Sandoz AG, Basel]

[PR 21 -K]

Wässrige Ppropf- und/oder Blockmischpolymer-Emulsionen mit hohem Feststoffgehalt und Filmbildungsvermögen werden erhalten durch Polymerisation von Vinylmonomeren in einem wässrigen Reaktionsgemisch in Gegenwart von Polyvinylalkohol und mindestens einem Cer(iv)-Salz als Polymerisationsinitiator. Das Gemisch besteht aus 1.82–65 Gew.-Tl. Vinylmonomer(en) und 2.18–35 Gew.-Tl. Polyvinylalkohol mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 450 bis 1200 und einem Verseifungsgrad von 96 bis 99%; es wird soweit polymerisiert, daß der Feststoffgehalt der fertigen Emulsion 22–32 Gew.-% beträgt. Die Cer(iv)-Salz-Konzentration ist nicht kritisch. Als Vinylmonomere sind beispielsweise geeignet: Acrylate, Methacrylate, Styrol, α-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylester von Fettsäuren. Es ist möglich, diese Monomeren mit kleinen Mengen anderer Monomerer, z. B. Acryl-, Methacryl-, Croton-, Malein-, Fumar- und Itaconsäure oder ihrer Ester sowie Acrylamid und Methacrylamid misch-zopolymerisieren. Die Reaktion wird zweckmäßig bei pH < 6,0, insbesondere < 3,0 durchgeführt. Die Emulsionen eignen sich zur Herstellung von Anstrichfarben, Klebstoffen, Beschichtungs- und Imprägniermitteln sowie für Cellophan- oder Kunststofffilme. [DOS 2138202; Daicel Ltd., Osaka]

[PR 8 -E]

Spiro-isoindolinone (2) werden wie folgt erhalten: Ringschluß der Benzamide (1) in Gegenwart von Säuren oder Säureanhydriden führt zu den Spiro-isoindolinonen, die



X = direkte Bindung, —O—, —S—, —CH₂—S—, >N—R¹⁰;
R¹⁰ = CH₃, C₂H₅; R = Alkyl (C₁—C₃);
R¹—R⁹ = H, Cl, O-Alkyl (C₁—C₃) (nicht mehr als zwei Substituenten andere Bedeutung als H)

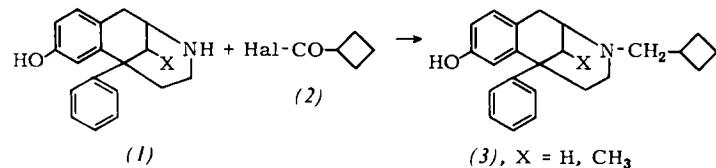
mit Hydriden zu den Spiro-isoindolinen (2) reduziert werden. Diese Verbindungen (2) mit X = —O—, —S—, —CH₂—S— besitzen analgetische Wirkung. Wenn X eine direkte Bindung oder >NR¹⁰ ist, können sie als blutdrucksenkende Mittel verwendet werden. Das gleiche gilt für Addukte von (2) mit Säuren. [DOS 2146340; Sandoz AG, Basel]

[PR 23 -N]

Kristalline Polycarbonatfäden mit herabgesetzter Schrumpfneigung werden durch eine Zweistufenfixierung verstrecker Polycarbonatfäden erhalten. Die verstreckten Polycarbonatfäden werden in der ersten Fixierzone oberhalb der Einfriertemperatur nachgereckt und danach in der zweiten Fixierzone unterhalb des Kristallitschmelzbereiches relaxiert. Temperaturbereiche und Fixierbedingungen sind angegeben. – Diese für verstreckte, kristalline Polycarbonate, insbesondere für solche auf Basis von Bis(mono-hydroxyaryl)alkanonen, -sulfonen, -sulfoxiden, -sulfiden oder -äthern, erprobte Zweistufenfixierung bewirkt, daß die Schrumpfneigung des fixierten Produktes herabgesetzt wird und wider Erwarten seine guten mechanischen und textiltechnologischen Ausgangseigenschaften erhalten bleiben oder sogar verbessert werden. [DOS 1785137; Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen]

[PR 2 -A]

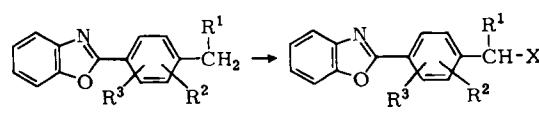
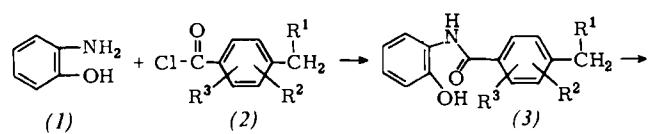
Neue racemische und optisch aktive 2-Cyclobutylmethyl-5-phenyl-6,7-benzmorphane (3) werden durch Umsetzung der Benzmorphane (1) mit den Säurehalogeniden (2) und anschließende Reduktion erhalten. Die Benzmorphane (3)



sowie ihre Salze zeichnen sich durch analgetische und antitussive Wirkung aus. Sie sind praktisch frei von suchterzeugenden Eigenschaften und haben morphinantagonistische Wirkung. [DOS 2041658; CIBA-Geigy AG, Basel]

[PR 22 -N]

4-(2-Benzoxazolyl)phenyl-essigsäuren, -alkohole, -ester und -amide sowie deren pharmazeutisch verträgliche Salze zeichnen sich durch entzündungshemmende Wirkung aus;

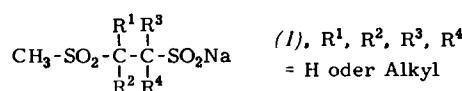


(6), X = CN
R¹ = H, CH₃; R², R³ = H, Halogen
(7), X = COOH

sie weisen außerdem analgetische und antipyretische Wirkung auf. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (7), die durch Reaktion des Aminophenols (1) mit einem Benzoesäurechlorid (2) zum Amid (3), Ringschluß zum Benzoxazol (4), Bromierung zu (5), Umsetzung zum Nitril (6) und Säurehydrolyse erhalten werden können. [DOS 2145203; Merck & Co. Inc., Rahway, N. Y.]

[PR 24 - N]

Blockpolymerisate aus Vinylchlorid enthaltende Zusammensetzungen können bei -50 bis 0°C hergestellt werden, indem man die Blockpolymerisation in Gegenwart von Systemen durchführt, die aus einer aktiven Sauerstoff abgebenden Peroxyverbindung sowie einer reduzierenden Verbindung der allgemeinen Formel (1) bestehen. Kleine



Mengen Wasser bewirken vor allen Dingen zu Beginn der Polymerisation einen gleichmäßigen Ablauf. Die nach diesem Verfahren hergestellten Polymeren eignen sich für die Herstellung von Textilsäden, von gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen Rohren und von kalandrierten Platten für die Vakuumverformung. [DOS 1770971; Produits Chimiques, Pechiney-Saint-Gobain, Paris]

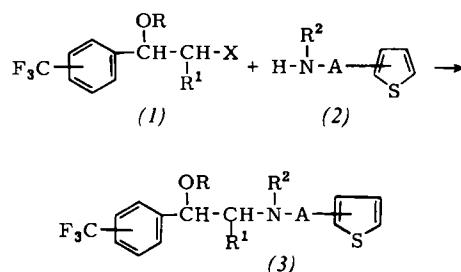
[PR 7 -E]

Feste, nichtklebrige Polyimidpolymerisate auf Basis linearer, in der Wärme härtbarer Polyimide aus Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und einem gesättigten C₃₋₁₂-Diamin, die nicht mehr als einen 2-proz. Überschuß des Dianhydrids oder Diamins enthalten, lassen sich als bindende

Schicht zwischen einem Polyimidfilm und einer Kupfersfolie als Decküberzug für isolierte Drähte sowie als Klebstoff verwenden. Die Polyimide, die in Form fester, trockener Pulver lagersfähig sind und nach Wärmehärtung gute Haftfähigkeit zeigen, besitzen eine innere Viskosität von etwa 0.1 bis etwa 2.0, gemessen an einer 0.5-proz. Lösung in *m*-Kresol. Der Erweichungspunkt liegt bei 150 bis 300°C. 10 Gew.-% Polymerisat sind bei 25°C in 90 Gew.-% Lösungsmittel praktisch vollständig löslich. [DOS 2103500; Minnesota Mining, St. Paul]

[PR 5 -A]

Appetitzügelnde *N*-Thienylalkyl- β -phenyl-äthylamine (3) werden durch Umsetzung der Phenyläthylhalogenide (1) mit Thienylalkylaminen (2) erhalten. Die racemischen



R = Alkyl (C₁-C₃); R¹ = H, CH₃; R² = H, Alkyl (C₁-C₃)
A = Alkylen (C₁-C₃); X = Halogen

oder optisch aktiven Amine (3) und ihre Säureaddukte weisen neben der appetitzügelnden Wirkung nur eine geringe sedierende Wirkung auf. [DOS 2145894; Smith, Kline & French Laboratories, Philadelphia, Pa.]

[PR 25 -N]

NEUE BÜCHER

Organic Photochemical Syntheses. Vol. I. Von R. Srinivasan und T. D. Roberts. Wiley-Interscience, New York-London 1971. 1. Aufl., X, 108 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 4.75.

Der vorliegende erste Band einer geplanten Serie entspricht in Stil und Aufmachung dem bewährten Schema von "Organic Syntheses". Nach einer knappen Einführung in die photochemische Arbeitstechnik unter Hinweis auf einige Sicherheitsvorkehrungen (17 Seiten), welche jedoch nicht das Studium umfangreicherer systematischer Monographien (z.B. auch *A. Schönberg, G. O. Schenck* und *O. A. Neumüller: Preparative Organic Photochemistry*. Springer, Berlin 1968) ersetzen sollte, werden aus 28 Arbeitskreisen in bunter Folge 39 ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben, welche fast immer unabhängig geprüft worden sind. Damit wird auch dem Nichtphoto-

chemiker ein einfacher Zugang zu 20 Produkten mit vier- und fünf Produkten mit dreigliedrigem Ring vermittelt. Die übrigen Beispiele behandeln Synthesen von Produkten mit fünf- (drei Fälle), sechs- (zwei Fälle) und achtgliedrigem Ring (ein Fall), vier Isomerisierungen ohne Ringbildung im Endprodukt, drei Oxidationen und eine aromatische Substitution.

Die Gliederung in Strukturformeln, Bearbeiter, "Procedure", "Notes", "Methods of Preparation" und "Merits of the Preparation" ermöglicht in vielen Fällen die Aufnahme von Informationen, die in den Originalpublikationen nicht enthalten waren. Die abschließenden "References" müssen hier zwar keine Literaturübersicht vermitteln, doch könnte gerade auch für den Nichtphotochemiker in jedem Einzelfall eine komplette Sammlung aller bisher publizierten Arbeitsvorschriften von Nutzen sein (z.B.