

neuen Salze, dem Pyridiniumsalz $[\text{C}_5\text{NH}_6]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$, wurde das Anion durch Röntgen-Strukturanalyse erstmals vollständig (einschließlich des Wasserstoffatoms) charakterisiert.

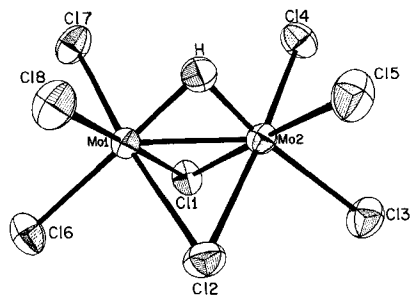


Abb. 1. Struktur des Anions $[\text{Cl}_3\text{Mo}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-H})\text{MoCl}_3]^{3-}$ in $[\text{C}_5\text{NH}_6]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$. Schwingungsellipsoide (H: -kugel) mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Das Pyridiniumsalz kristallisiert in der Raumgruppe $\bar{P}1$ mit $Z=2$; das Anion hat keine kristallographisch aufgeprägte Symmetrie (Abb. 1). Nachdem ein Strukturmodell ohne Berücksichtigung der H-Atome bis zur Konvergenz verfeinert worden war, wurden aus Differenzelektronendichtediagrammen Maxima für H-Atome entnommen; eines der H-Atome befand sich in Brückenposition im Anion. Die H-Atome in den drei unabhängigen Kationen wurden an den berechneten Positionen plziert und nicht verfeinert, während das H-Atom im Anion isotrop und die anderen Atome anisotrop verfeinert wurden. Unter Verwendung von 2786 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ und 257 Variablen wurden schließlich $R_1=0.026$, $R_2=0.040$ und ein Güteparameter von 1.008 erhalten.

Tabelle 1. Dimensionen des Anions $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ im Rb^+ - und im Pyridiniumsalz.

	$\text{Rb}_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$	$[\text{C}_5\text{NH}_6]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$
Mo—Mo [Å]	2.38 (1)	2.371 (1)
Mo—Cl _t [Å]	2.38 (1)	2.39 (1)[a]
		2.49 (2)[b]
Mo—Cl _b [Å]	2.50 (2)	2.497 (2)
$\angle \text{Mo—Cl}_b\text{—Mo}' [^\circ]$	56.8 (9)	56.82 (2)
$\angle \text{Cl}_t\text{—Mo—Cl}_t' [^\circ]$	93.1 (14)	92.7 (16)
Mo—H [Å]	—	1.74 (1)
Mo'—H [Å]	—	1.62 (1)
$\angle \text{Mo—H—Mo}' [^\circ]$	—	89.6 (3)

[a] Bindungen *trans* zu $\mu\text{-Cl}$. [b] Bindungen *trans* zu $\mu\text{-H}$.

Bei den früheren Strukturanalysen wurde eine $\bar{6}m2-$ (D_{3h} -) Symmetrie zugrunde gelegt. Dadurch wurden wichtige Einzelheiten der Struktur verschleiert. Die scheinbare Symmetrie des Anions $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ ist mm (C_{2v}), wobei die Spiegelebenen sich im $\mu\text{-H}$ -Atom schneiden; die eine enthält die Mo-Atome und die andere die $\mu\text{-Cl}$ -Atome. Bei den terminalen Cl-Atomen *trans* zum $\mu\text{-H}$ -Atom ist der mittlere Mo—Cl-Abstand signifikant größer als bei den Cl-Atomen *trans* zu den $\mu\text{-Cl}$ -Atomen (Tabelle 1). Für die Mo—Mo- und Mo—Cl_b-Abstände sowie den mittleren Mo—Cl_b—Mo'-Abstand wurden die gleichen Werte wie bei den früheren Bestimmungen gefunden.

Das $\mu\text{-H}$ -Atom wurde so gut verfeinert, wie von Röntgen-Daten erwartet werden kann^[6,7]. Der mittlere Mo—H-Abstand, der Winkel Mo—H—Mo' (Tabelle 1) und ein isotroper Temperaturparameter (3.0\AA^2) für dieses Atom sind in Einklang mit der Ansicht, daß ein symmetrisch überbrückendes H-Atom mit merklichem Hydridcharakter vorliegt.

Eingegangen am 16. Januar 1979 [Z 191]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Rb}_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$: 57719-39-8 / $[\text{C}_5\text{NH}_6]_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]$: 69706-30-5.

Angew. Chem. 91 (1979) Nr. 4

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

- [1] M. J. Bennett, J. V. Brencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 8, 1060 (1969).
- [2] F. A. Cotton, B. A. Frenz, Z. C. Mester, Acta Crystallogr. B 29, 1515 (1973).
- [3] F. A. Cotton, B. J. Kalbacher, Inorg. Chem. 15, 522 (1976).
- [4] J. V. Brencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 8, 7 (1969).
- [5] A. Bino, M. Ardon, J. Am. Chem. Soc. 99, 6446 (1977); J. San Filippo, Jr., M. A. Schaefer King, Inorg. Chem. 15, 1228 (1976).
- [6] M. R. Churchill, Adv. Chem. Ser. 167, 36 (1978); M. R. Churchill, R. A. Laskewycz, Inorg. Chem. 17, 1950 (1978).
- [7] Eine genauere Untersuchung mit Neutronenbeugungsmethoden wird durchgeführt, wenn geeignete Kristalle gezüchtet worden sind.

Bis(dichlorboryl)silylamine und Tris(dichlorboryl)amin

Von Theo Gasparis, Heinrich Nöth und Wolfgang Storch[*]
Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach MO-Rechnungen soll das D_{3h} -Molekül $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ stabil sein^[1]. Es wurde jedoch nicht untersucht, ob nicht die zu erwartenden Zersetzungsprodukte BF_3 und BN thermodynamisch stabiler sind. Allerdings zeichnet sich $\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_3$ ^[2] durch eine beachtliche thermische Stabilität aus – im Gegensatz zu den Diborylaminen $\text{RN}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ ^[3] –, so daß man auch für Tris(dihalogenboryl)amine eine geringe Zersetzungstendenz erwarten könnte. Dennoch blieben Versuche zur Darstellung von $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ bisher erfolglos^[4].

Obwohl die Umsetzung von $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ mit CH_3BBR_2 zu dem *B*-halogenierten Diborylamin $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si-N}[\text{BCH}_3\text{Br}]_2$ führt^[5], beobachtet man mit BCl_3 oder BBR_3 nur eine Methylierung der Borhalogenide^[6]. Hingegen dominiert, wie wir nun fanden, bei der Reaktion von BCl_3 mit $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ in der Kälte die Sn—N -Spaltung nach (a); die Methylierung des Edukts BCl_3 oder des Produkts $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ (1) setzt erst bei höherer Temperatur ein, ein BCl_3 -Überschuß verhindert die Methylierung von (1). Analog sind die Bis(dichlorboryl)amine (2)–(5) erhältlich, wobei in dieser Reihe zunehmend höhere Reaktionstemperatur erforderlich ist.

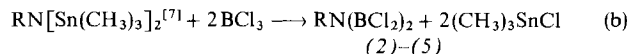
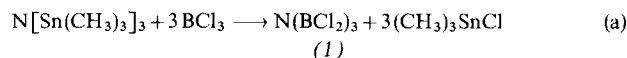


Tabelle 1. NMR-Daten der neuen Dichlorborylamine (1)–(5); Standards $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$, NaNO_3 , TMS.

$\text{RN}(\text{BCl}_2)_2$	R	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^1\text{H}$
(1)	BCl_2	39.8	–218	—
(2)	SiCl_3	40.4	–238	—
(3)	SiCl_2CH_3	40.0	–240	1.2
(4)	$\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$	39.3	–242	0.78
(5)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	39.2	–242	0.43

Alle neuen Verbindungen sind wasserklare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. (1) weist eine erstaunliche thermische Stabilität auf: es übersteht 2 h Erhitzen auf 200°C . Auch (2)–(5) zersetzen sich bei 100°C noch nicht. Wir werten diesen Befund als weiteres Indiz dafür, daß die Zersetzung der *B*-methylierten Diborylamine über eine intermolekulare BN -Koordination eingeleitet wird. Bei den Dichlorborylaminen unterbleibt dieser Schritt, da die Basizität des Stickstoffs durch die Cl_2B -Gruppen sehr stark vermindert ist. Die für ein trigonal-planar koordiniertes Stickstoffatom bei sehr tiefem Feld erscheinenden ^{14}N -NMR-Signale bestätigen die niedrige

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. T. Gasparis, Dr. W. Storch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Elektronendichte. Damit übereinstimmend erfahren die Boratome in (1)–(5) im Vergleich zu BCl_3 einen geringen Abschirmungsgewinn durch BN- π -Wechselwirkung. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Reihe $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2^{[8]} (43.6) > (2) > (1)$ lassen darauf schließen, daß die Cl_2B -Gruppe in (1) am wenigsten gegen die NB_3-Si_n -Ebene verdrängt ist.

Synthese von Tris(dichlorborol)amin (1)

Zu 15.2 g (30 mmol) Tris(trimethylstannyl)amin in 30 ml *n*-Pentan werden bei -196°C 21.5 g (183 mmol) Trichlorboran kondensiert. Unter Rühren wird auf -78°C aufgetaut, nach 1 h auf -15°C erwärmt und nach 1.5 h wieder auf -78°C abgekühlt. Vom Unlöslichen $[(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}]$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ filtriert man ab, wäscht mit 20 ml kaltem Pentan (-78°C) nach und engt die Lösung im Vakuum auf 2/3 des Volumens ein. Nach Abtrennen des bei -78°C gebildeten Niederschlags zieht man bei $-10^\circ\text{C}/10$ Torr alles Flüchtige ab und isoliert bei $27^\circ\text{C}/1.5$ Torr 3.4 g (44%) (1).

Analog erhält man (2)–(5). Die Umsetzungen laufen bei 0 – 20°C , im Falle von (5) bei 35°C zu Ende ab. – Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und zeigten im Massenspektrum das für das Moleküllion charakteristische Isotopenmuster.

Eingegangen am 6. März 1979 [Z 192]

- [1] A. D. Buckingham, Proc. Chem. Soc. London 1962, 351.
- [2] W. Storch, H. Nöth, Angew. Chem. 88, 231 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 235 (1976); Chem. Ber. 110, 1636 (1977).
- [3] H. Nöth, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 16, 375 (1969).
- [4] R. A. Geanangel, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3697 (1970); R. Storr, A. N. Wright, C. A. Winkler, Can. J. Chem. 40, 1296 (1962).
- [5] K. Barlos, H. Christl, H. Nöth, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 2272.
- [6] K. Barlos, H. Nöth, Chem. Ber. 110, 2783, 3460 (1977); W. Haubold, U. Kraatz, Z. Anorg. Allg. Chem. 421, 105 (1976).
- [7] H. W. Roesky, H. Wiesel, Chem. Ber. 107, 3186 (1974).
- [8] U. Wannagat, P. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 355 (1968).

NEUE BÜCHER

Einführung in die Pharmazeutische Chemie. Von O. E. Schultz. Verlag Chemie, Weinheim 1978. XVI, 460 S., 15 Abb., 83 Tab., geh. DM 56.00.

Neue Lehrbücher der pharmazeutischen Chemie sind zu begrüßen, da ihre Zahl im deutschen Sprachraum nicht groß ist. Der Autor hat – einer Einführung entsprechend – eine repräsentative Auswahl der wichtigsten Arzneistoffe getroffen. Das Buch gliedert sich in fünf Abschnitte: Zentrales Nervensystem; peripheres Nervensystem; Desinfizienten, Stoffe zur Chemotherapie von Infektionen und Cytostatica; Organe; Vitamine. Jedes Kapitel dieser Abschnitte wird durch eine kurze pharmakodynamische oder biologische Charakterisierung der Arzneistoffgruppe eingeleitet, zum Teil unter Hinweis auf Wirkungsmechanismen oder Struktur/Wirkungs-Beziehungen. Es folgt eine tabellarische Übersicht der Substanzen mit Warenzeichen, chemischer Bezeichnung, Formel und internationaler Kurzbezeichnung; anschließend werden Synthese oder Herkunft (Naturstoffe), qualitativer Nachweis (Identität und Reinheit) und quantitative Bestimmung angeführt sowie Angaben über Wirkung und Anwendung zusammengestellt.

Auch wenn chemische Grundkenntnisse für die Lektüre des Buches vorausgesetzt werden, so vermißt man doch oft den Bezug zu den klassischen Reaktionen der organischen Chemie (z. B. Namenreaktionen) und zum Teil auch die eindeutige Anwendung der Begriffe Tautomerie und Mesomerie. Trotz des Hinweises im Vorwort, daß bei der Analytik die Verfahren und Anforderungen des DAB 7 und Ph. Eur. sowie einiger anderer nationaler Pharmakopöen berücksichtigt wurden, sollten detailliertere Angaben im Text nicht fehlen; ebenso wären Hinweise auf Übereinstimmungen und Unterschiede in den genannten Pharmakopöen wünschenswert. Auch die Stabilität der Arzneistoffe sowie pharmakokinetische Parameter sind ein wichtiger Teilaspekt der pharmazeutischen Chemie; letztere können Anlaß zur Synthese von Derivaten sein.

Die Entwicklung der Arzneistoffchemie von der Zufallsbeobachtung bis zur systematischen Forschung wird nicht berücksichtigt. Ihr kommt – unter didaktischen Gesichtspunkten – ebenso Bedeutung zu wie der Erziehung der Forscher, die wesentliche Beiträge zu dieser multidisziplinären For-

schungsrichtung geleistet haben. Derartige Angaben hätten sich z. B. als Fußnote oder in einer Tabelle unterbringen lassen.

Zu den Arzneistoffen gehören auch einige anorganische Verbindungen (z. B. Lithiumcarbonat), die unerwähnt bleiben. Ebenso sind – vielleicht durch die Gliederung bedingt – einige wichtige Pharmaka-Gruppen zu kurz gekommen (z. B. Antikoagulantien) oder nicht berücksichtigt (z. B. Analeptika, u. a. Pentetrazol).

Die Diktion des Buches ist gut, einige Fehler bei den Strukturformeln ließen sich bei einer Neuauflage leicht ausmerzen. Es hinterläßt insgesamt den Eindruck, daß mit dieser „Einführung“ der Versuch, das Lehrbuch-Angebot in diesem Bereich der Chemie zu erweitern, gelungen ist.

K. E. Schulte [NB 462]

Transient Techniques in Electrochemistry. Von D. D. MacDondald. Plenum Press, New York–London 1977. 1. Aufl., XII, 329 S., zahlr. Abb., geb. \$ 45.00.

Das vorliegende Buch behandelt die Relaxationsphänomene, die im zeitlichen Ablauf von Spannung oder Strom an den Elektroden galvanischer Zellen beobachtet werden können. Weil man dabei entweder Strom oder Spannung als äußere Parameter in sehr variabler Weise vorgeben kann, ist eine große Vielfalt experimenteller Methoden entstanden, die auch der Fachmann nur noch schwer übersieht. Der Autor gibt in diesem Buch eine geordnete Darstellung dieser Verfahren, insbesondere der Chrono-Amperometrie, Chrono-Potentiometrie, zyklischen Voltammetrie und der Wechselstrommethoden. Er erläutert vor allem die mathematischen Grundlagen zur Analyse der Reaktionskopplungen, die zu Relaxationsvorgängen führen. Es ist eine gute Zusammenfassung der zu erwartenden zeitlichen Abläufe entstanden, die für jeden Leser sehr hilfreich sein wird, der sich mit den theoretischen Ableitungen vertraut machen will.

Ziel solcher Untersuchungen ist es letztlich, aus der Analyse des Relaxationsprozesses Aussagen über den Mechanismus der betreffenden Elektrodenreaktionen zu gewinnen. Zur Klärung der Frage, welche Methode für eine spezielle Aufgabe am besten geeignet ist, leistet dieses Buch allerdings wenig