

beute O,O' -(1,1'-Binaphthal-2,2'-diyl)dithiophosphorsäure („bndtpH“) (2), $F_p=242\text{--}243^\circ\text{C}$ (Toluol/Hexan).

Durch fraktionierende Kristallisation des (+)-Methylbenzylammonium-,(MBA“-)Salzes der racemischen Säure (2) aus Isopropylalkohol/Wasser (1:3, v/v) gelang die Trennung in das schwerer lösliche (+)MBA-(+)bndtp (3a) und sein Diastereomer (+)MBA-(+)bndtp (3b), aus denen mit 8 N HCl die enantiomeren Säuren (+)-(2) bzw. (-)-(2) freigesetzt wurden. Das ORD-Spektrum von (+)-(2) zeigte einen negativen Cotton-Effekt bei $\tilde{\nu}=35000\text{ cm}^{-1}$, der für dieses Enantiomer die (S)-Konfiguration nahelegte^[4, 5].

Aus (3a) und Nickel(II)acetat in Eisessig wurde die Titelverbindung (S,S)-(4) (Abb. 1) erhalten, deren absolute Ligandenkonfiguration röntgenographisch bestätigt werden konnte.

Hieraus folgt, daß die von Mislow, Djerassi et al.^[4] aufgestellten Regeln für die Konfigurationszuordnung verschiedenartig überbrückter Biaryle anhand ihrer ORD-Spektren auch auf [df]-anellierte 1,3,2-Dioxaphosphepinderivate anwendbar sind.

Durch säurekatalysierte Umesterung mit Isopropylalkohol^[6] entsteht aus (3b) in praktisch quantitativer Ausbeute optisch reines (R)-(+)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthalyl (+)-(1)^[7], $F_p=207\text{--}209^\circ\text{C}$, $[\alpha]^{25}=+33^\circ$ ($c=0.103$, THF), das so bequem zugänglich geworden ist.

Synthese und Kristallstrukturanalyse von (S,S)-(4)

Zu 100 mg (0.2 mmol) optisch reinem MBA-Salz (3a), $[\alpha]_{D}^{25}=+1404^\circ$ ($c=0.01$, Ethanol), in 10 ml Eisessig gibt man 1 ml einer 0.1 M Lösung von Nickel(II)acetat im gleichen Lösungsmittel. Der mit ca. 80 % Ausbeute entstandene Niederschlag von (S,S)-(4) wird zur Reinigung in wenig heißem Toluol gelöst und nach Filtration mit Hexan wieder gefällt. Diamagnetische, braunviolette Kristalle, die sich ab ca. 320°C dunkel verfärbten. ${}^3\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , $c=0.1\%$): $\delta_{\text{P}}=+104.0$; $[\alpha]^{25}$ ($c=0.0187$ und 0.00187 , CHCl_3 ; λ [nm] in Klammern): $+57^\circ$ (750), -600° (579), -96° (500), -17700° (330), $+44000^\circ$ (280); UV/VIS: $\tilde{\nu}$ (log e): 14 000 (1.98), 18 700 (2.05), 25 500 (3.05, sh), 31 400 (4.69) cm^{-1} .

Der Nickelkomplex kristallisiert rhombisch, Raumgruppe $P_{2}1_2_1_2_1$ (D_2^4), $a=963.0(3)$, $b=1017.1(4)$, $c=3748.9(13)$ pm, $Z=4$, $\rho=1.48\text{ mg/mm}^3$. Die Kristallstruktur wurde aus Diffraktometerdaten ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan, 2928 signifikante Reflexe) bestimmt und bis zum R-Wert 0.053 verfeinert. Durch Berücksichtigung der anomalen Dispersion der Ni-, P- und S-Atome konnte die absolute Konfiguration eindeutig festgelegt werden (Abb. 1).

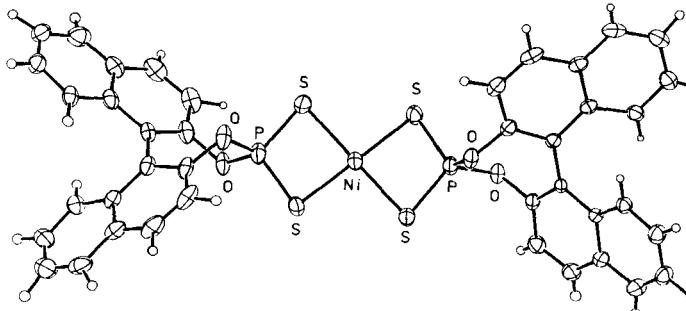


Abb. 1. Molekülstruktur [8] von (-)-5,5'-Bis[(S)-O,O'-(1,1'-binaphthal-2,2'-diyl)dithiophosphato]nickel(II), (S,S)-(4), im Kristall.

Das Ni-Atom ist planar-quadratisch von vier S-Atomen umgeben. In den NiSPS-Vierringen betragen die gemittelten Bindungslängen und -winkel: Ni—S 224.1, P—S 197.0 pm bzw. SNiS 89.5, NiSP 81.0 und SPS 106.5°. Für den Diederwinkel an der die Naphthylgruppen verknüpfenden C—C-Bindung findet man in den beiden Molekühlhälften +53.5 und +52.1°.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 211]

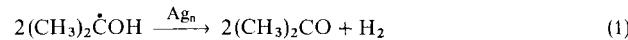
- [1] J. R. Wasson, G. M. Woltermann, H. J. Stoklosa, Top. Curr. Chem. 35, 65 (1973); W. Kuchen, H. Hertel, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 89 (1969).
- [2] H. Bannscher, M. Rossenbeck, U. Hasserodt in J. Falbe, U. Hasserodt: Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive. Thieme, Stuttgart 1978, S. 235.
- [3] J. Delventhal, H. Keck, W. Kuchen, J. Chromatogr. 95, 238 (1974); W. Kuchen, R. Philipp, Z. Anorg. Allg. Chem. 443, 241 (1978); W. Kuchen, H. F. Mahler, Z. Naturforsch. B33, 1049 (1978).
- [4] K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss, C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. 84, 1455 (1962).
- [5] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 385 (1966).
- [6] S. V. Larionov, L. A. Il'ina, V. E. Taraban'ko, L. A. Patrina, Zh. Neorg. Khim. 20, 1812 (1976).
- [7] E. P. Kyba, G. W. Gokel, F. de Jong, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, L. Kaplan, G. D. Y. Sogah, D. J. Cram, J. Org. Chem. 42, 4173 (1977).
- [8] C. K. Johnson (1976). Program ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tenn., USA.

Katalyse der Wasserstoffbildung aus einem organischen Radikal in wäßriger Lösung durch kolloidales Silber^[**]

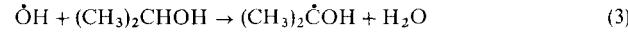
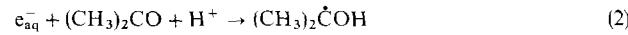
Von Arnim Henglein^[*]

Reaktionen zwischen freien Radikalen in homogener Lösung – wie die Kombination, die Disproportionierung und die Dismutation – verlaufen mit einem Minimum an Umlagerung. Reaktionen dieser Art sind meist sehr schnell. Organische Radikale mit hohem negativen Redoxpotential^[1] sollten fähig sein, Wasser zu reduzieren oder Wasserstoff unter sich selbst abzuspalten. Solche Reaktionen sind noch nicht beobachtet worden, weil sie offenbar zu langsam sind, um mit den zuvor erwähnten einfacheren Radikal-Radikal-Reaktionen konkurrieren zu können.

Es wurde jetzt gefunden, daß 1-Hydroxy-1-methylethyl-Radikale in Gegenwart von kolloidalem Silber Ag_n in wäßriger Lösung Wasserstoff bilden:



Das gelbe, kolloidale Silber wurde durch vollständige Reduktion von $5 \cdot 10^{-4}$ M Ag⁺ erzeugt^[2, 3], wobei die Lösung auch $1 \cdot 10^{-3}$ M Natrium-dodecylsulfat als Stabilisator enthielt. Um die organischen Radikale zu erzeugen, wurden je 0.1 M Aceton und 2-Propanol hinzugegeben und die Lösung unter Luftausschluß γ -bestrahlt. Die primären Radikale aus der Radiolyse des Wassers reagieren unter diesen Bedingungen gemäß



Die Wasserstoffsäusebeute entspricht der Bildung von einem Molekül H₂ pro zwei 1-Hydroxy-1-methylethyl-Radikalen (korrigiert für die kleine Menge H₂, die aus Wasser durch Strahl-

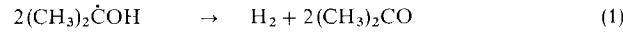
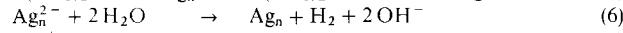
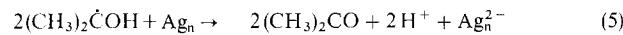
[*] Prof. Dr. A. Henglein

Radiation Laboratory, University of Notre Dame
Notre Dame, Ind. 46556 (USA)

Permanente Adresse: Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie,
Glienicker Straße 100, D-1000 Berlin 39

[**] Diese Arbeit (Doc. No. NDRL-1953, Notre Dame Radiation Laboratory) wurde vom Office of Basic Energy Sciences of the US-Department of Energy unterstützt.

lungseinwirkung direkt frei wird). Der folgende Mechanismus erklärt die beobachteten Effekte:



Die organischen Radikale laden die Silberteilchen durch Übertragung von Elektronen auf, wobei mehr als zwei Elektronen übertragen werden können [Gl. (5)], bis die Zersetzung des Wassers [Gl. (6)] eintritt. Die Silberteilchen werden so zu einem Pool von Elektronen, die von geeigneten Acceptorien einzeln oder paarweise abgerufen werden können^[4]. Reaktion (5) erscheint plausibel, weil 1-Hydroxy-1-methylethyl-Radikale eine anodische polarographische Welle aufweisen, die sich

bei negativen Potentialen (gegen Standard-Wasserstoffelektrode) bis mehr als -1.0 V erstreckt^[1]. Ein negativ geladenes Kolloidteilchen ist nach obigem Mechanismus als eine Mikroelektrode auf negativem Potential anzusehen.

Diese Versuche zeigen, daß kurzlebige freie Radikale zu ungewöhnlichen Reaktionen gezwungen werden können, wenn sie in Gegenwart eines Metallkolloid-Katalysators in wässriger Lösung erzeugt werden.

Eingegangen am 2. März 1979 [Z 212]

[1] A. Henglein, *Electroanal. Chem.* 9, 164 (1976).

[2] J. Voigt: *Das kolloidale Silber*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1929, S. 24.

[3] Als Reduktionsmittel eignen sich Carbonmonoxid [vgl. H. B. Weiser, M. F. Roy, *J. Phys. Chem.* 47, 325 (1943)] sowie ionisierende Strahlung [vgl. R. Tausch-Tremel, A. Henglein, J. Lillie, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82, 1325 (1978)].

[4] A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, im Druck.

NEUE BÜCHER

Stereochemie und Konformationsanalyse. Von J. Dale. Verlag Chemie, Weinheim 1978. XII, 208 S., geb. DM 38.00.

Das vorliegende Buch erhebt den Anspruch – zumindest nach dem Titel – auf eine umfassende Darstellung dieser beiden wichtigen Teilgebiete der Chemie, wird aber höchstens dem zweiten Teil des Titels gerecht. Die Konformationsanalyse wird mit Gründlichkeit und unter Zugrundelegung der angewandten physikalischen Methoden behandelt. Fast die Hälfte des Buches beschäftigt sich mit der Konformationsanalyse von cyclischen Verbindungen. Der Aufbau dieses Teils ist logisch, und sowohl Studenten als auch versierte Forscher und Lehrer können aus dem Text einiges lernen.

Im ersten Teil des Buches vermisst man dagegen die geometrischen Grundlagen der Stereochemie. Um klare Definitionen wird erst gar nicht gerungen. Was für alle Wissenschaften gilt, nämlich das Arbeiten mit Modellen, gilt in erhöhtem Maße für die Stereochemie. Dies bedeutet natürlich nicht, daß starre geometrische Objekte die Moleküle (oder eine große Zahl von Molekülen) wirklichkeitsgetreu wiedergeben würden. Aber mit den geometrischen Modellen kann man doch – bei gebotener Vorsicht – die Grundlagen der modernen Stereochemie erarbeiten. Das gilt nicht nur für die Struktur, die Konfiguration und Konformation von Molekülen, sondern auch für die Symmetriebeziehungen von konstitutionell gleichen Gruppen innerhalb eines Moleküls. Diese Beziehungen spielen z.B. in der NMR-Spektroskopie und in der Enzymologie eine wichtige Rolle. Wenn auf Seite 32 des Buches behauptet wird, daß die „Anwesenheit eines Chiralitätszentrums die geminalen Protonen oder Gruppen nichtäquivalent (*diastereotop* oder *prochiral*)“ werden läßt, dann begreift man, warum für diese Ausdrücke klare Definitionen vermieden werden.

Andererseits sind die physikalischen Methoden – insbesondere spektroskopische –, die zur Ermittlung von Moleküleigenschaften dienen, ausführlich und sorgfältig beschrieben. Der Abschnitt über asymmetrische Induktion wird nach der Polycyclisierung (S. 100) etwas unvermittelt eingeschoben.

Obwohl das Buch nicht auf eine begeisterungserweckende Art geschrieben ist, kann es interessierten Lesern empfohlen werden. Dabei sollte man sich aber nicht der Illusion hingeben, daß das lange gesuchte Standard-Buch über Stereochemie nun vorhanden ist.

Janos Rétey [NB 465]

Transform Techniques in Chemistry. Herausgegeben von P. R. Griffiths. Plenum Press, New York 1978. XVIII, 385 S., geb. \$ 47.40.

Der vorliegende neue Band aus der Reihe „Modern Analytical Chemistry“ bietet zum ersten Mal in einem Band einen Überblick über den gesamten Anwendungsbereich von Transformationsmethoden in der Chemie. Mehrere kompetente Autoren beschreiben die spezifischen Anwendungen in allgemein gehaltenen Übersichtsartikeln. Dabei wird deutlich, daß insbesondere Fourier-Transformationsmethoden von einer erstaunlichen Universalität sind. Zwar stehen die Anwendungen in der Spektroskopie im Vordergrund, doch ergeben sich auch bei der Verarbeitung und Analyse chemischer Daten interessante Anwendungsmöglichkeiten.

Der Band wendet sich an den Nichtspezialisten und ist entsprechend leicht verständlich geschrieben. Bedingt durch die enorme Breite des Anwendungsbereiches konnten nur die Grundzüge erfaßt werden; als erster Überblick über die Vielfalt der Möglichkeiten ist dieser Band jedoch sehr geeignet. Bisher haben sich die Anwendungen von Transformationsmethoden weitgehend unabhängig voneinander entwickelt. Es ist deshalb besonders verdienstvoll, daß hier ein Brückenschlag zwischen den einzelnen Anwendungsbereichen versucht wurde.

R. R. Ernst [NB 461]

Internal Rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules. Von D. G. Lister, J. N. Macdonald und N. L. Owen. Academic Press, London 1978. 1. Aufl., XII, 246 S., £ 11.50.

Mit diesem Buch wird der an sich lobenswerte Versuch unternommen, die Vielzahl der experimentellen und theoretischen Spezialmethoden zur Untersuchung der inneren Beweglichkeit von Molekülen und die damit gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse einem breiten Publikum von Nichtspezialisten vorzustellen. Vergleichsweise ausführlich behandelt werden die Schwingungs- und Rotationsspektroskopie sowie kleine Rotationsbarrieren, während die für den Barrierenbereich von 25 bis 100 kJ mol^{-1} zuständigen Methoden nur lapidare Erwähnung finden. Ein Kapitel enthält ein paar Bemerkungen über empirische Kraftfeld- und quantenchemische Berechnungen von Barrieren. Das Buch schließt mit einer