

magnetisches Moment entspricht einem Dublett-Grundzustand. (7) erweist sich bei Raumtemperatur als nahezu diamagnetisch, das magnetische Moment von (5) hängt geringfügig von der Natur des Gegenanions und von der Solvatisierung im Kristallgitter ab und beträgt 1.3–1.6 μ_B bei Raumtemperatur, ca. 0.7 μ_B bei 100 K.

Die magnetischen Eigenschaften von (5) und (7) unterscheiden sich beträchtlich von denen der früher beschriebenen Komplexe mit 32 Valenzelektronen, deren magnetisches Moment zwei ungepaarten Elektronen entspricht^[1]. Dies lässt sich auf verschiedene Strukturen^[3] zurückführen: Die $\eta^3\text{-P}_3$ -Brücke ist bei (5) nicht in der Verbindungsleitung zwischen den beiden Metallatomen zentriert (vgl. Abb. 1), wie das bei (4)

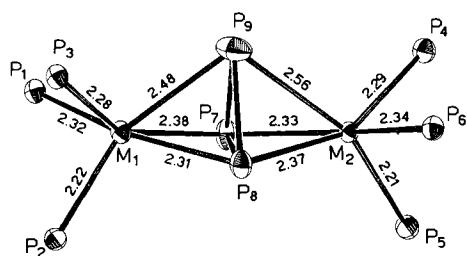


Abb. 1. Struktur des Dikations von (5). Bindungslängen im $\eta^3\text{-P}_3$ -Liganden des Tripeldecker-Komplexes: P7–P8 2.31, P7,8–P9 2.1 Å. Besetzungswahrscheinlichkeit 50% Rh und 50% Ni (oder 50% Co beim Komplex (4)) für jedes der beiden Koordinationszentren M1 und M2. – Bindungslängen für (4): M—Pn 2.21–2.22 ($n=1\text{--}6$), 2.29–2.32 ($n=7\text{--}9$); Pn—Pm 2.19–2.20 ($n=7,8$; $m=8,9$).

sowie den anderen zuvor untersuchten Komplexen der Fall ist (angenähert C_3 -Symmetrie)^[1]. Als Konsequenz dieser Störung wird die Entartung des höchsten besetzten 6e-Orbitals^[1] aufgehoben und statt einem Triplett- ein Singulett-Grundzustand favorisiert. Der permanente Paramagnetismus der Verbindung (5) sollte einen temperaturunabhängigen Anteil (TIP) haben, allerdings könnte er zum Teil auch von der partiellen Besetzung des höheren Triplet-Zustandes herrühren.

gen Anteil (TIP) haben, allerdings könnte er zum Teil auch von der partiellen Besetzung des höheren Triplet-Zustandes herrühren.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (4): Eine Lösung von 410 mg (0.5 mmol) (2) in 40 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur unter N_2 zu einem Gemisch von 170 mg (0.5 mmol) $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 15 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und 320 mg (0.5 mmol) triphos in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach Zugabe von 350 mg (1.0 mmol) NaBPh_4 in 10 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Einengen der Lösung bilden sich braune Kristalle, die aus Aceton/Ethanol umkristallisiert werden; Ausbeute 80%.

(5): Analoges Verfahren, ausgehend von 410 mg (2) in 80 ml Tetrahydrofuran (THF), 170 mg $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Ethanol und 320 mg triphos in 10 ml THF. Dunkelrote Kristalle; Ausbeute 60%.

(6): Analog (4), statt Edukt (2) jedoch 450 mg (3). Rotbraune Kristalle, aus Dichlormethan/Ethanol; Ausbeute 80%.

(7): Analog (4), statt des Co-Salzes jedoch 0.3 mmol $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ oder (1); 0.6 mmol triphos, 0.5 mmol NaBPh_4 in 30 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Orangerote Kristalle; Ausbeute 70%.

Eingegangen am 20. November 1979 [Z 463]

[1] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc. 101, 1757 (1979); zit. Lit.

[2] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, L. Sacconi, Inorg. Chim. Acta 37, L 543 (1979).

[3] Automatisches Diffraktometer Philips PW 1100. Kristalldaten von: (4): $a=17.55(1)$, $b=15.90(1)$, $c=13.81(1)$ Å, $\alpha=111.5(1)$, $\beta=91.1(1)$, $\gamma=115.4(1)^\circ$, triklin, Raumgruppe P1, $Z=1$; von (5): $a=20.02(1)$, $b=15.72(1)$, $c=16.33(1)$ Å, $\alpha=126.6(1)$, $\beta=91.0(1)$, $\gamma=93.5(1)^\circ$, triklin, Raumgruppe P1, $Z=2$. Strukturbestimmung mit 3760 bzw. 4440 beobachteten Reflexen ($I \geq 3\sigma(I)$); $R=0.079$ für (4) und 0.065 für (5) [$\text{Rh}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{P}, \text{F}$ anisotrop, Ph als starre Gruppen].

NEUE BÜCHER

Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry. Von J. R. Blackborow und D. Young. Springer-Verlag, Berlin 1979. XIII, 202 S., geb. DM 98.00.

Das Studium der Reaktionen von Metallatomen mit potentiellen Ligandenmolekülen beschäftigt einen großen Interessentenkreis, wobei die Fragestellungen von der Matrix-isolationsspektroskopie über die Synthese neuer Moleküle bis zu Katalysemechanismen reichen. Während bisher in den Monographien zu dieser Thematik versucht wurde, gewissermaßen allen etwas zu bieten, ist der vorliegende Band besonders an den präparativ arbeitenden Organometallchemiker gerichtet. Nach einem kurzen Portrait der Metallatom-Ligand-Cokondensation (Kapitel 1) werden in Kapitel 2 praktische Aspekte behandelt und die unterschiedlichen Methoden der Metallverdampfung sowie der Metall-Ligand-Vereinigung im Reaktor vorgestellt. Dieses Kapitel gibt dem Neuling auf diesem Gebiet sicher genügend Informationen für den Aufbau einer eigenen Cokondensationsanlage.

Der Erfolg einer Cokondensationssynthese hängt entscheidend davon ab, ob es gelingt, die Tendenz von Metallatomen zur Bildung von Clustern oder makroskopischen Metallpartikeln zu überlisten. Der Konkurrenz zwischen Metallatomaggregation und Metall-Ligand-Koordination wird daher ein

eigenes Kapitel gewidmet. Eigentlicher Kern des Buches ist die Besprechung der Ergebnisse von Cokondensationsexperimenten, gegliedert nach der Natur der Liganden (Kapitel 4). Neben Synthesen werden auch zahlreiche Beispiele für katalytisch wirksame Systeme vorgestellt. Präparative Einzelheiten sowie Spekulationen stehen hier gelegentlich zu stark im Vordergrund. Die Literatur ist im wesentlichen bis 1977 erfaßt (594 Zitate); durch einen Anhang über wichtige Arbeiten der Jahre 1978 und teilweise 1979 wird das Buch aktualisiert. Die damit verbundene Eile mag zum Teil dafür verantwortlich sein, daß die Zahl der Druckfehler recht hoch ist. Dies beginnt bereits bei der Überschrift auf Seite 1 und wird gravierender bei Literaturzitaten, wenn diese entweder ungenau sind (Ref. 94, S. 80: Über $\text{Cr}(\text{NO})_4$ berichtete Herberhold bereits 1972), falsch sind (Ref. 18 und 116, S. 155) oder gar nicht mehr in der Literaturliste erscheinen (Ref. 393, 394, 395 auf S. 151/152). Die Literatur zu den einzelnen Kapiteln ist weder alphabetisch noch in der Reihenfolge des Erscheinens im Text geordnet. Ferner fehlt ein Autorenregister, so daß der Zugriff zu dem im Buch enthaltenen Material und das Wiederauffinden erschwert werden. Lästig für den Leser ist auch die Praxis, in Reaktionsschemata manche Edukte sowie die Reaktionsbedingungen in die Legende zu

verbannen (die manchmal erst auf der nächsten Seite erscheint). Man sollte meinen, daß es bei dem stolzen Preis von DM 98.— für 202 Seiten noch möglich gewesen wäre, einige zusätzliche Seiten für eine übersichtlichere Gestaltung der Reaktionsgleichungen bereitzustellen.

Dennoch ist das Erscheinen des Buches zu begrüßen, denn es vereint auf engem Raum Informationen, die bisher weit verstreut waren. Sicher wird es dazu beitragen, daß in mehr und mehr Laboratorien neben Hochvakuumlinie und Inertgassystem auch eine Metallverdampfungseinheit installiert wird.

Christoph Elschenbroich [NB 507]

Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications.

Herausgegeben von R. E. Banks. John Wiley & Sons, London 1979. 255 S., geb. £ 17.50.

Seit seiner Entdeckung im Jahre 1886 hat das aggressivste und reaktionsfähigste Element Fluor zwar langsam, aber stetig Einzug in die Industrie gehalten. Fluorprodukte begegnen uns täglich in allen Bereichen des menschlichen Daseins, z. B. als Arzneimittelwirkstoffe, als thermisch und chemisch resistente Werkstoffe, Blut-, Ader- und Knochenersatz, Inhalationsanaesthetika, Aerosoltreibmittel, Tenside usw.

Das vorliegende Buch enthält zwölf von Experten verfaßte Kapitel, die sich mit Organofluorchemie und deren industrieller Bedeutung beschäftigen.

Der Stoff wird verständlich und übersichtlich präsentiert. Umfangreiche Literaturangaben am Ende der Kapitel ermöglichen es dem Leser, sich weiter in die Materie zu vertiefen. Dieses Buch gehört in die Handbibliothek aller Chemiker, die sich in Industrie, Forschung oder Lehre mit Fluorchemie befassen, und kann ohne Einschränkung empfohlen werden.

Alois Haas [NB 496]

Foundations of Molecular Pharmacology, Vol. 1 und 2. Von J. B. Stenlake. The Athlone Press, London 1979. XI, 936 S., geb. £ 36.00 (Vol. 1). XII, 318 S., geb. £ 18.50 (Vol. 2).

Das zweibändige Werk befaßt sich im ersten Band mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften medizinisch interessierender Substanzen, pharmazeutischer Zusatzstoffe und zellulärer Komponenten. Der Inhalt stammt, wie der Autor einleitend ausführt, aus Vorlesungen und studentischen Kursen der pharmazeutischen und medizinischen Chemie und ist im wesentlichen organische Chemie in systematischer Ordnung, wobei jeweils kurz auf die Beziehungen zu Biologie und Medizin hingewiesen wird. Besonderer Wert wird auf die Beschreibung der biologisch bedeutenden Reaktionsvoraussetzungen, Struktureigentümlichkeiten und biochemischen Reaktionswege gelegt. Nach einigen allgemeinen Abschnitten über die Arten der chemischen Bindung, über Radikale und andere chemische Grundlagen, werden in 21 Kapiteln alle wesentlichen organischen Verbindungsklassen abgehandelt, von Alkanen über Alkohole, Säuren, Phenoole, Amine und Aminosäuren bis hin zu Kohlenhydraten, Vitaminen und Heterocyclen mit spezieller biologischer Bedeutung (Pyridine, Purine und Nucleinsäuren).

Das Buch bietet eine gedrängte, an Einzelheiten reiche Zusammenstellung von biologisch und medizinisch wichtigen Verbindungen und Verbindungsklassen, die dem Studenten der pharmazeutischen Chemie als Lehr- und Studierbuch, aber auch dem Organiker zur schnellen Information auf dem Gebiet der medizinischen Chemie dienen kann. Insofern ist der Untertitel des Bandes „*Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*“ zutreffender als der Rahmentitel.

Für den Pharmakologen, insbesondere denjenigen, der sich mit Grundfragen der Wechselwirkungen zwischen che-

mischer Substanz und biologischem Substrat befaßt, ist der zweite Band mit dem Untertitel „*The Chemical Basis of Drug Action*“ als Lehr- und Informationsquelle geeignet, ebenso wie er den Arzneimittelchemiker über Stoff-Rezeptor-Wechselwirkungen, biochemische Bindungen und biologische Bedeutung der Stereochemie sowie die Grundlagen der Pharmakokinetik und des Arzneimittelmetabolismus unterrichtet.

Der Wert des Werkes liegt darin, daß dem Anfänger auf dem Gebiet der Arzneimittelforschung, insbesondere dem pharmazeutischen Chemiker, ein umfangreicher, systematisierter und durch viele Schemata, Tabellen und Zeichnungen erläuterter Wissensstoff geboten wird. Der Fortgeschrittenen kann sich schnell über Gebiete, die ihm ferner liegen, informieren. Zur Vertiefung steht ein umfangreiches Literaturverzeichnis zur Verfügung. Für den Unterricht in pharmazeutischer Chemie dürfte das Werk eine wertvolle Hilfe sein.

H. G. Kroneberg [NB 504]

Polarography of Molecules of Biological Significance. Herausgegeben von W. F. Smyth. Academic Press, New York 1979. XIX, 326 S., geb. \$ 47.50.

Das Buch behandelt in zehn Kapiteln von zwölf Autoren die neueren Entwicklungen polarographischer (voltammetrischer) Arbeitstechniken auf biologisch-analytischem Gebiet. Schwerpunktmaßig ist der Zeitraum seit etwa 1965 berücksichtigt. Zwei einführende Kapitel dienen in knapper Form der Darstellung von Prinzipien und Grundlagen allgemeiner und spezieller Arbeitstechniken sowie dem Vorgehen bei der Auswahl der optimalen Methode. Kurz wird auf die Anwendungsmöglichkeiten der rechnergestützten elektrochemischen Analyse hingewiesen, die auf dem instrumentellen Sektor wesentliche Verbesserungen gebracht hat. Der Hauptteil des Buches ist den Anwendungen in Pharmazie, Pharmakologie, in medizinisch orientierter Forschung und in der Umweltforschung gewidmet. In der einschlägigen Literatur zum Teil weit verstreute Verfahren zur Bestimmung einer Vielzahl medizinisch, pharmakologisch oder umwelttoxikologisch interessanter Verbindungen sind hier in übersichtlicher Form zusammengetragen, wobei die Bestimmung von Pharmaka und deren Metaboliten den größten Raum einnimmt.

Das Buch bietet dem Analytiker, der mit elektrochemischen Arbeitsmethoden vertraut ist, eine Fülle von Anregungen und ist als Nachschlagewerk zur schnellen Orientierung über jüngeres Schrifttum außerordentlich wertvoll.

Gerhard Eisenbrand [NB 503]

Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. Herausgegeben von G. A. Melson. Plenum Press, New York 1979. XIV, 664 S., geb. \$ 59.40.

Synthesen makrocyclischer Schiff-Basen und Polyether sind zuweilen von bestechender Einfachheit. Ein Beispiel: Ammoniakalische Lösungen von Oxalyldihydrazid und Kupfer(II)-Salzen reagieren mit überschüssigem Acetaldehyd zu grünen, dianionischen Kupferkomplexen der Summenformel $C_{14}H_{14}N_8O_6Cu$ (S. 95). Der Komplex enthält einen 14gliedrigen Makrocyclus und wechselt in Gegenwart von Sauerstoff seine Farbe. Für Chemiker, die sich mit der Ligandenfeldtheorie, der Elektrochemie, der NMR-Spektroskopie oder der Röntgen-Strukturanalyse von Metallkomplexen, mit der Katalyse oder mit bioorganischen Modellsystemen für Metallenzyme befassen, sind derartige leicht zugängliche, variable Liganden äußerst reizvoll.

In der vorliegenden Monographie werden 1947 Publikationen vorwiegend aus den Jahren 1967–1977 referiert. Etwa