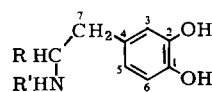


Halbwertszeit der Radikalanionen hat bei Raumtemperatur die Größenordnung von Tagen, und selbst bei Proben-temperaturen von +100 °C können innerhalb von Stunden keine irreversiblen Änderungen der Spektren beobachtet werden.

Die Zuordnung der Protonenkopplungen gelang einerseits durch Vergleich mit verschiedenen substituierten 1,2-Semichinonen und andererseits durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten der Protonenkopplungen. Tabelle 1 zeigt Beispiele für die erhaltenen ESR-Parameter^[6].



- (1), R = R' = H
(2), R = COOH, R' = CH₃
(3), R = COOCH₃, R' = H

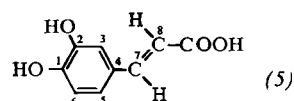
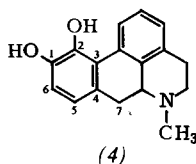


Tabelle 1. Kopplungskonstanten [G], Linienbreiten [G] und g-Faktoren einiger Catecholamin- und Semichinon-Diorganothallium-Ionenpaare und analoger Systeme in Pyridin bei Raumtemperatur.

Radikal-anion aus	Kation R ₂ Tl ⁺ R =	a _{Tl} [a]	a _{3-H}	a _{5-H}	a _{6-H}	a _{7-H}	a _{7-H}	ΔH [b]	g
Dopamin (1)	C ₆ H ₅	11.55	0.40	3.72	0.95	3.05	3.05	0.2	2.00370
	Mesityl	21.50	0.30	3.80	0.85	3.10	3.10	0.2	2.00328
	C ₂ H ₅	18.10	0.50	3.70	1.00	3.00	3.00	0.3	2.00397
Methyl-L-dopa (2)	C ₂ H ₅	18.40	0.59	3.45	0.97	2.90	2.05	0.3	2.00388
L-Dopamethylester (3)	C ₆ H ₅	11.90	0.50	3.65	1.00	2.95	2.45	0.3	2.00362
Apomorphin (4)	C ₆ H ₅	13.55	—	3.65	1.05	8.60	1.8	0.5	2.00357
	Mesityl	24.25	—	3.60	0.98	8.70	1.8	0.5	—
	C ₂ H ₅	19.60	—	3.60	1.13	8.50	1.65	0.4	2.00397
	n-C ₄ H ₉	22.60	—	3.60	1.12	8.45	1.65	0.4	2.00384
Kaffeesäure (5)	C ₆ H ₅	11.25	0.35	3.00	1.13	2.31	1.24 [c]	0.3	2.00372
	CH ₃	20.8	0.43	2.90	1.21	2.30	1.21 [c]	0.3	—

[a] Die Aufspaltungen der beiden Isotope ²⁰⁵Tl und ²⁰³Tl konnten nicht getrennt beobachtet werden; die angegebenen Kopplungen sind Mittelwerte. [b] Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Low-Field-Thallium-Term, die Linien des High-Field-Terms sind etwa 50 mG schmaler. [c] Angegeben ist a_{6-H}.

Die Protonen-Kopplungsparameter sind gegenüber der Variation des Organometall-Kations weitgehend unempfindlich und recht ähnlich wie bekannte Werte (z. B. für Dopamin (1)^[5] und Kaffeesäure (5)^[17]); offenbar beeinflusst das Schwermetallatom die Spindichteverteilung und die Radikalgeometrie nicht. Aussagen über die Konformation der Substituenten an C-7 in Lösung sind aufgrund der Protonenkopplungen und ihrer Temperaturabhängigkeit möglich^[8]. Im Radikalanion aus Dopamin (1) (siehe Abb. 1) sind bei Raumtemperatur beide Protonen an C-7 äquivalent (vgl. Tabelle 1), der mittlere Hyperkonjugationswinkel beträgt 60°. Das bedeutet, daß um die C-4—C-7-Bindung keine freie Rotation stattfindet. Wenn beide C-7-Protonen unter der Ebene des Benzolrings angeordnet sind, liegt die Aminomethylgruppe über dieser Ebene. Das Molekül ist jedoch nicht starr, sondern es findet eine Torsionsschwingung um die C-4—C-7-Bindung statt. Bei den Radikalanionen aus Methyl-L-dopa (2) und L-Dopamethylester (3) sind die Protonen an C-7 diastereotop, und die mittleren Winkel der Protonen weichen von der symmetrischen Position um 2–3° ab.

Die Kopplungsparameter der C-7-Protonen im Radikalanion aus Apomorphin (4) zeigen keine Temperaturabhängigkeit, so daß die ESR-Befunde in Einklang mit der Struktur für ein relativ starres Molekül sprechen. Röntgen-Struktur-Untersuchungen am Apomorphinhydrochlorid^[9a] haben ergeben, daß die asymmetrische Einheit der Elementarzelle

zwei Moleküle mit unterschiedlicher Konformation enthält. Aus den angegebenen Atomkoordinaten errechnen sich die Hyperkonjugationswinkel^[9b] für das Konformer A zu 4 und 64° und für B zu 17 und 77°. In den Lösungen des Apomorphinsemichinons ist jedoch durch Protonen-HFS nur ein Konformer nachweisbar. Die aus den entsprechenden Protonenkopplungen ermittelten Hyperkonjugationswinkel betragen 3.7 und 63.7°, so daß in Lösung die Geometrie des Apomorphins der im Festkörper bestimmten Struktur A zugeordnet werden kann.

Eingegangen am 25. Juli 1980 [Z 731]

- [1] K. B. Ulmschneider, Dissertation, Universität Tübingen 1977.
- [2] L. H. Piette, J. Phys. Chem. 71, 29 (1967).
- [3] a) K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970; b) H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, J. Organomet. Chem. 101, 145 (1975); H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke, K. Scheffler, ibid. 118, 259 (1976).
- [4] a) H. B. Stegmann, W. Uber, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1977, 2697; b) H. B. Stegmann, K. Scheffler, P. Schuler, Angew. Chem. 90, 392 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 365 (1978).
- [5] M. Yoshioka, Y. Kirino, Z. Tamura, T. Kwan, Chem. Pharm. Bull. 25, 75 (1977).

[6] H. U. Bergler, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1979; Untersuchungen an Adrenalin, L-Dopa und deren Derivaten: H. B. Stegmann et al., noch unveröffentlicht.

[7] P. Ashworth, J. Org. Chem. 41, 2920 (1976).

[8] K. Scheffler, K. Hieke, P. Schuler, H. B. Stegmann, Z. Naturforsch. A 31, 1620 (1976).

[9] a) J. Giesecke, Acta Crystallogr. B 29, 1785 (1973); b) für die Auswertung der in [9a] angegebenen Koordinaten danken wir Dr. W. Winter, Tübingen.

Photochemische Bildung und Ligandenaustausch eines kationischen Dithiolatnickelkomplexes^[**]

Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[*]

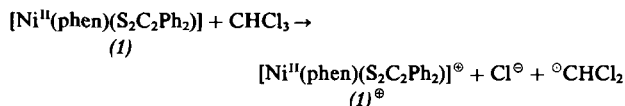
Zahlreiche anionische und neutrale Übergangsmetallkomplexe mit 1,2-Dithiolatliganden wurden bisher synthetisiert und charakterisiert^[1]. Sie können reversibel reduziert und oxidiert werden. In vielen Fällen nehmen nur die Dithiolatliganden und nicht das Zentralmetall an den Redoxreaktionen teil. Elektrochemische Untersuchungen zeigten, daß kationische Komplexe kurzzeitig reversibel erhalten werden können^[2]. Wir berichten nun über die photochemische Bildung

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

eines kationischen Dithiolatkomplexes, der bei tiefen Temperaturen stabil ist und bei Raumtemperatur sofort einen einzigartigen Ligandenaustausch zeigt.

Während *cis*-1,2-Diphenylethylen-1,2-dithiolato(1,10-phenanthrolin)nickel(II) (1)^[2] in den meisten Lösungsmitteln kaum lichtempfindlich ist, wird es in chlorierten Lösungsmitteln durch Licht der Wellenlänge $\lambda < 450$ nm photolytisch. Die Quantenausbeute für das Verschwinden von (1) beträgt $\Phi = 0.003$ ($\lambda = 366$ nm). Bei allen bisher untersuchten Photoreaktionen von Metallkomplexen, die ausschließlich in chlorierten Lösungsmitteln ablaufen, handelt es sich um Photooxidationen^[3]. Wie wir fanden, reagiert auch (1) in dieser Art:



Das Komplekation (1)[⊕] ist allerdings nur bei tiefen Temperaturen stabil. Während der Photolyse von (1) in Toluol/CHCl₃-Glas (50:50) bei 77 K konnte (1)[⊕] durch sein ESR-Spektrum charakterisiert werden. Bezüglich der Elektronenverteilung wird (1) am besten als Ni^{II}-Komplex, der als Liganden das neutrale 1,10-Phenanthrolin und das leicht oxidierbare Dianion *cis*-1,2-Diphenylethylen-1,2-dithiolat enthält, beschrieben^[2]. In Einklang damit kann das ESR-Signal von (1)[⊕], das mit $g = 2.0093$ dem Signal eines freien Elektrons nahekommt, nur dem Monoanion des Dithiolatliganden zugeordnet werden.

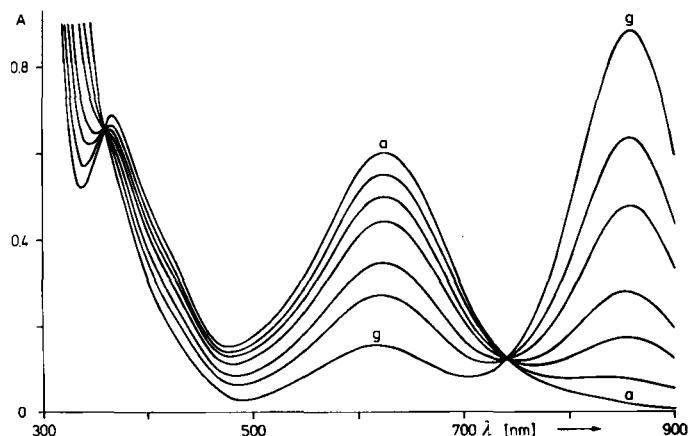
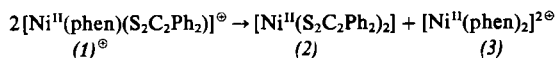


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von (1) ($1.02 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³) in CHCl₃ in einer 1 cm-Küvette. Anregungslicht: $\lambda > 350$ nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, g = 150 min.

Während der Photolyse von (1) in CHCl₃ bei Raumtemperatur wurden spektrale Veränderungen beobachtet (Abb. 1), nach denen in (1)[⊕] gemäß



somit und quantitativ ein einzigartiger Ligandenaustausch unter Bildung der symmetrischen Komplexe (2)^[4] und (3)^[5] stattfindet. In Umkehrung dieser Reaktion wurden bereits einige unsymmetrische, gemischte Dithiolatkomplexe aus den symmetrischen Komplexen hergestellt^[2,6]. Diese Ligandenaustauschreaktionen laufen allerdings sehr langsam ab und benötigen Stunden bis Tage. Wahrscheinlich werden dabei zweikernige Komplexe als Zwischenprodukte gebildet, wie sie auch häufig in festen Dithiolatkomplexen vorliegen^[1].

Eingegangen am 23. September 1980 [Z 728]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 42594-02-5 / (1)[⊕]: 77097-47-3 / (2): 28984-20-5 / (3): 28293-66-5.

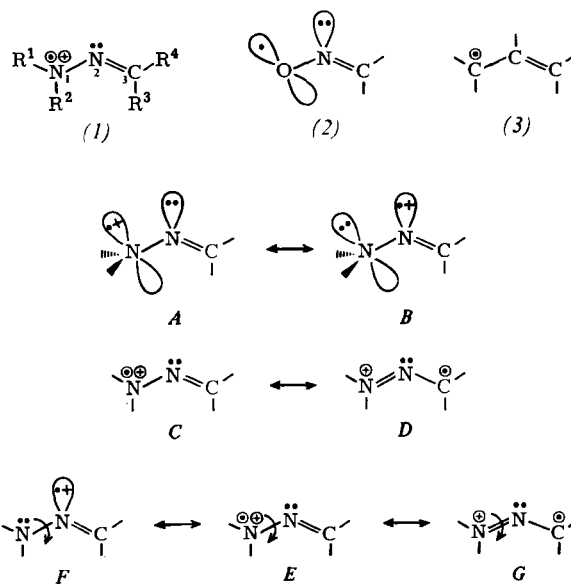
- [1] Übersicht: J. A. McCleverty, Prog. Inorg. Chem. 10, 49 (1968); E. Hoyer, W. Dietzsch, W. Schroth, Z. Chem. 11, 41 (1971).
- [2] T. R. Miller, I. G. Dance, J. Am. Chem. Soc. 95, 6970 (1973).
- [3] K. R. Mann, H. B. Gray, G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 99, 306 (1977); A. Vogler, W. Losse, H. Kunkely, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 187; A. Vogler, H. Kunkely, Angew. Chem. 92, 228 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 221 (1980).
- [4] G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, J. Am. Chem. Soc. 87, 1484 (1965).
- [5] C. M. Harris, E. D. McKenzie, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1047 (1967).
- [6] A. Davison, J. A. McCleverty, E. T. Shaw, E. J. Wharton, J. Am. Chem. Soc. 89, 830 (1967).

σ-, π- und gemischte Elektronenstrukturen bei Radikalkationen von Hydrazonen^[**]

Von Armin Berndt, Rudolf Bolze, Rainer Schnaut und Helmut Woynar^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

Radikalkationen (1) von Hydrazonen liegen je nach Art der Substituenten in orthogonaler Konformation mit Delokalisierung entsprechend den Grenzformeln $A \leftrightarrow B$ als σ-Radikale^[1], in planarer Konformation mit Delokalisierung entsprechend $C \leftrightarrow D$ als π-Radikale oder in verdrehten Konformationen E mit Delokalisierung unter Beteiligung von F und G als Radikale mit bisher nicht beschriebener gemischter σ- und π-Elektronenstruktur vor.



Die verwandten Iminyloxidradikale (2)^[2] haben unabhängig von der Art der Substituenten σ-Elektronenstruktur, Allylradikale (3) in allen Konformationen π-Elektronenstruktur.

Die Radikale (1) lassen sich durch Oxidation der entsprechenden Hydrazone oder Pyrazoline in Dichlormethan in einer Strömungsapparatur mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat erhalten und charakterisieren (Tabelle 1).

In den großen Kopplungskonstanten beider Stickstoffatome in (1a)–(1c) spiegelt sich die Verteilung des ungepaarten Elektrons entsprechend den Grenzformeln A und B wieder.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. R. Bolze, Dipl.-Chem. R. Schnaut, Dr. H. Woynar
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.