

bei der Au-S-Koordination, es sei denn restliche gegenseitige Abstoßungen der Liganden.

Auf elektronischen Faktoren scheint die Fähigkeit des Dithioacetato-Ligandensystems zu beruhen, beim Goldatom die Mischung von d- und s-Orbitalen zu fördern^[7] und anti-bindende Dichte aus der Ebene des Clusters unter Beteiligung seiner virtuellen π -Orbitale zu verteilen.

Stark vereinfacht ausgedrückt stehen leere ($d_z^2 + \lambda s$)-Hybridorbitale am Gold (in Richtung der S-Au-S-Achsen) für die Aufnahme der Schwefelelektronen zur Verfügung, und gefüllte ($d_z^2 - \lambda s$)-Orbitale treten in der Clusterebene in Wechselwirkung. Wegen des ungerichteten Charakters dieser Orbitale sind die Gold-Gold-Wechselwirkungen und die π -Wechselwirkungen mit dem Ligandensystem winkelunabhängig. Die Goldatome können sich demnach gegeneinander verschieben, ohne Orbitalüberlappung zu opfern, und sie nehmen Positionen ein, bei denen die Abstoßung der Liganden so klein wie möglich ist.

Die vier Hybridorbitale führen zu vier Cluster-MOs (einem bindenden, zwei nichtbindenden und einem antibindenden) mit acht Elektronen und insgesamt einem antibindenden Effekt. Das Ausmaß der anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen sollte daher von der Fähigkeit der delokalisierten virtuellen π -Orbitale des Tetraakis(dithiocarboxylato)-Ligandengerüsts abhängen, antibindende Ladungsdichte aus der Clusterebene zu entfernen. – Wie kürzlich gefunden wurde, ist die Mischung von d- und s-Orbitalen bei Gold und π -Rückbildung zu den Liganden bei zahlreichen einkernigen, linearen Gold(I)-Komplexen zu vernachlässigen^[8].

Arbeitsvorschrift

Die heterogene Mischung aus 1 g (2.51 mmol) $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1 g (10.87 mmol) CH_3CSSH in 50 ml Diethylether wurde nach ca. 20 h bei Raumtemperatur filtriert. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CS_2 konnten ca. 30% rotes $\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ erhalten werden.

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 509]

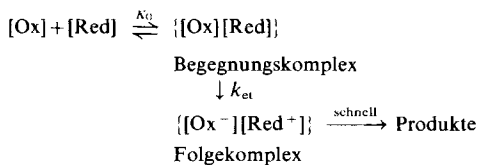
- [1] J. P. Fackler, Jr., *Prog. Inorg. Chem.* 21, 55 (1976).
 [2] a) F. J. Hollander, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6268 (1977); zit. Lit.; b) A. Audef, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* 17, 2182 (1978); c) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *ibid.* 17, 2187 (1978).
 [3] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 88, 830 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 728 (1976); R. J. Puddephatt: *Topics in Inorganic and General Chemistry*, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam 1978.
 [4] J. J. Guy, P. G. Jones, M. G. Mays, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 8.
 [5] W. D. Pearson: *Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, London 1957.
 [6] a) J. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2423; b) 1972, 1481.
 [7] a) D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1163; b) L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1958, 4186.
 [8] P. G. Jones, A. G. Maddock, M. J. Mays, M. M. Muir, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1434.

„Outer-sphere“-Elektronentransferreaktionen: Eine neuartige, lineare Beziehung zwischen der Selektivität und dem Normalpotential des Reduktionsmittels

Von Hans-Michael Huck und Karl Wieghardt^[*]

Beim einfachsten Mechanismus des Elektronentransfers (ET) zwischen zwei Übergangsmetallkomplexen (dem „outer-sphere“-Mechanismus) bilden die Reaktanden in Lösung – in einem vorgelagerten Gleichgewicht – einen Begegnungs-

komplex. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird das Elektron durch die intakten ersten Koordinationssphären beider Komplexe übertragen; anschließend zerfällt der Folgekomplex in die Produkte^[1]:



Für dieses Schema kann Gl. (a) abgeleitet werden:

$$RG = \frac{k_{\text{et}} \cdot K_0 [\text{Ox}][\text{Red}]}{1 + K_0 [\text{Red}]} \quad (\text{a})$$

Für die Einelektronenreduktion der inerten Komplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ durch die Aquakomplexe von Sm^{II} ^[2], Yb^{II} ^[3], U^{III} ^[4], Eu^{II} ^[5], Cr^{II} ^[6], V^{II} ^[6] und durch $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ^[7] sowie durch $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ^[6a] vereinfacht sich Gl. (a) zu Gl. (b), weil $K_0[\text{Red}] \ll 1$.

$$RG = k[\text{Ox}][\text{Red}]; k = k_{\text{et}} \cdot K_0 \quad (\text{b})$$

Da im allgemeinen K_0 nicht bekannt ist, ist es unmöglich, Aussagen über die interessierende Reaktivität ($\log k_{\text{et}}$) der jeweiligen Begegnungskomplexe zu erhalten.

Die Strukturen der Kationen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Ox1) und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ (Ox2) unterscheiden sich nur wenig; Ox2 ist aber das stärkere Oxidationsmittel. Es erscheint daher plausibel anzunehmen, daß für ein gegebenes Reduktionsmittel y aus obiger Reihe die Bildungskonstanten K_0 der Begegnungskomplexe $\{[\text{Ox1}], y\}$ und $\{[\text{Ox2}], y\}$ gleich groß sein werden (bei sonst identischen Reaktionsbedingungen). Somit ist es sinnvoll, die Differenz der Logarithmen der Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten zu bilden [Gl. (c)].

$$\log(k_{\text{et}}^{\text{Ox2},y} \cdot K_0) - \log(k_{\text{et}}^{\text{Ox1},y} \cdot K_0) = \log k_{\text{et}}^{\text{Ox2},y} - \log k_{\text{et}}^{\text{Ox1},y} \quad (\text{c})$$

Diese Differenz beschreibt dann den Reaktivitätsunterschied zwischen den Komplexen $\{[\text{Ox1}], y\}$ und $\{[\text{Ox2}], y\}$; er wird als Selektivität bezeichnet^[8].

Es zeigt sich, daß die Selektivität linear mit dem Normalpotential des Reduktans y korreliert werden kann: je stärker reduzierend das Reduktionsmittel wirkt, desto geringer ist die beobachtete Selektivität (Abb. 1):

$$\log k_{\text{et}}^{\text{Ox2},y} - \log k_{\text{et}}^{\text{Ox1},y} = (1.3 \pm 0.1) E_0^y + (2.3 \pm 0.1) \quad (\text{d})$$

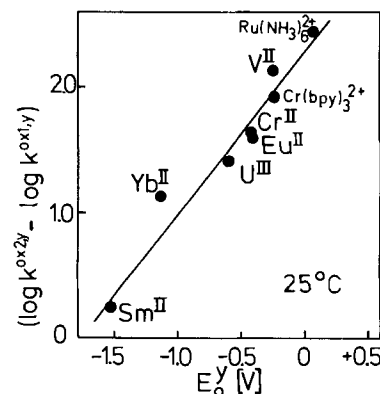


Abb. 1. Differenz der Logarithmen der Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten k [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Ox1) und von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$ (Ox2) bei Reaktion mit den Aqua-Ionen von Sm^{II} , Eu^{II} , Yb^{II} , U^{III} , Cr^{II} , V^{II} und mit $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ sowie mit $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Funktion der Normalpotentiale E_0^y der Reduktionsmittel y.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H. M. Huck
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Die Existenz einer solchen Beziehung Gl. (d) ist um so bemerkenswerter, als die Reaktivitäten innerhalb der Begegnungskomplexe $\{[Ox1], y1\}$, $\{[Ox1], y2\}$, $\{[Ox1], y3\}$... usw. nicht eine einfache Funktion der Reduktionspotentiale der Reduktionsmittel $y1, y2, y3$... sind. So ist z. B. die „outer-sphere“-Reduktion von $[Ox1]$ und $[Ox2]$ mit $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ um etwa drei Zehnerpotenzen *schneller* als die entsprechende mit dem stärkeren Reduktionsmittel $[Cr(OH_2)_6]^{2+}$. Also ist für „outer-sphere“-ET-Reaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen das Reaktivität-Selektivität-Prinzip^[8] hier nicht erfüllt.

Eingegangen am 1. Februar 1980 [Z 505]

- [1] G. M. Brown, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. 101, 883 (1979).
- [2] M. Faraggi, A. Feder, Inorg. Chem. 12, 236 (1973).
- [3] R. J. Christensen, J. H. Espenson, A. B. Butcher, Inorg. Chem. 12, 564 (1973).
- [4] J. H. Espenson, R. T. Wang, J. Am. Chem. Soc. 93, 380 (1971); A. Adegite, J. F. Iyun, J. F. Ojo, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 115.
- [5] J. Doyle, A. G. Sykes, J. Chem. Soc. A 1968, 2836.
- [6] a) A. Zwickel, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 83, 793 (1961); b) P. Dodel, H. Taube, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 44, 92 (1965); D. L. Toppen, R. G. Linck, Inorg. Chem. 10, 2635 (1971).
- [7] J. F. Endicott, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 86, 1686 (1964).
- [8] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977); A. Pross, Adv. Phys. Org. Chem. 14, 69 (1977).

NEUE BÜCHER

Chemische Struktur und biologische Aktivität von Wirkstoffen. Methoden der Quantitativen Struktur-Wirkungs-Analyse. Von J. K. Seydel und K.-J. Schaper. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XI, 359 S., geb. DM 118.00.

Das Buch wird dem im Vorwort formulierten Anspruch gerecht, eine Einführung in Methoden und Möglichkeiten des komplexen Arbeitsgebietes der Quantitativen Struktur-Wirkungs-Analyse zu sein.

Nach mehreren in den letzten Jahren erschienenen Büchern mit ähnlicher Zielsetzung handelt es sich hierbei um das erste deutschsprachige Buch dieser Art. Es weist gegenüber seinen englischsprachigen Vorgängern zahlreiche Vorteile auf. Die Gesamtproblematik wird sehr umfassend behandelt. Die Darstellung reicht von der genauen Beschreibung experimenteller physikochemischer und biologischer Bestimmungen, der erklärenden Definition der verwendeten Parameter mit einer Sammlung von Konstanten für mehr als 700 Substituenten im Anhang, der historischen Entwicklung der fundamentalen Theorien, der Ableitung der wichtigsten halbquantitativen Verfahren (Topliss-Schema, Simplex-Methode nach *Darvas*, Fibonacci-Verfahren nach *Bustard*), der durch zahlreiche Abbildungen und Beispiele besonders verständlichen Erläuterung der gebräuchlichsten Methoden mit Angabe der theoretischen Grundlagen (Hansch-Analyse, Free-Wilson-Verfahren), der kurzen Schilderung neuerer Verfahren (Cluster-, Diskriminanten-, Faktoren-Analyse, Pattern Recognition) mit wertvollen Hinweisen für die Beschaffung entsprechender Rechenprogramme bis hin zu zahlreichen publizierten Beispielen von Struktur-Wirkungs-Beziehungen.

Die Vor- und Nachteile und die Grenzen der Einsatzmöglichkeiten der besprochenen Verfahren werden dabei – im Gegensatz zu der bei amerikanischen Autoren oft zu beobachtenden Euphorie – kritisch herausgestellt.

Das Studium der umfangreichen Übersicht über publizierte Quantitative Struktur-Wirkungs-Analysen, die mit bewundernswertem Fleiß zusammengestellt worden ist, wird durch die nach biologischen Effekten geordnete tabellarische Darstellung sehr erleichtert.

Das vorliegende Werk enthält eine der umfassendsten Literatursammlungen für dieses Arbeitsgebiet. Anders als bei den bisherigen Zusammenstellungen ist auch die europäische Literatur gebührend berücksichtigt worden.

Folgende kritische Bemerkungen seien gestattet: Bei dem in der Fachliteratur sowieso schon vorhandenen Abkür-

zungswirrwarr ist die Einführung neuer Kürzel (z. B. QSWB = Quantitative Struktur-Wirkungs-Beziehung, für QSAR = Quantitative Structure Activity Relationship) zu bedauern. – Die Ausgewogenheit zwischen den Kapiteln scheint nicht immer gewahrt, die Relevanz der besprochenen Vorgehensweisen für den synthetisierenden Arzneimittelchemiker nicht immer richtig beurteilt zu sein. Dies mag darauf beruhen, daß das Buch zugleich die Arbeiten des Instituts für Experimentelle Biologie und Medizin in Borstel, in dem beide Autoren tätig sind, auf diesem Gebiet zusammenfaßt.

Um den Gebrauch des Buches am Arbeitsplatz und die Verwendung als wertvolles Nachschlagewerk zu fördern, sollte das bisher nur siebenseitige Sachregister einheitlich gestaltet (z. B. sind nicht alle Abkürzungen aufgeführt) und wesentlich erweitert werden (z. B. interessieren den Chemiker die untersuchten Stoffklassen; bisher sind nur Benzylpyridinium-Ionen, Carbonsäurehydrazide, Phenylguanidine, Sulfonamide und Sulfonylharnstoffe erwähnt).

Das Buch kann allen denjenigen als anspruchsvolle Lektüre und/oder interessantes Nachschlagewerk empfohlen werden, die auf dem komplexen interdisziplinären Arbeitsgebiet der Wirkstoffforschung – sei es Arzneimittel- oder Pflanzenschutzmittelforschung – tätig sind.

Eike Möller [NB 511]

Radiotracers in Agricultural Chemistry. Von M. F. L'Annunziata. Academic Press, New York 1979. XX, 536 S., geb. \$ 62.00.

Der besondere Wert des Buches liegt in seiner Art, als Lehr- und Arbeitsbuch Studenten wie Praktikern zunächst eine Einführung in das weit gefaßte Arbeitsgebiet zu geben, von Kernstrahlung und Isotopenzerfall bis hin zur Scintillatorteknik. Nur gut ein Drittel des Inhalts befaßt sich mit Problemen der Agrikulturchemie und ihrer Lösung durch Anwendung radioaktiver Isotope; zwei Drittel der angeführten Verfahren und Daten könnten auch in einem Laboratoriumsbuch für radioaktives Arbeiten stehen. Insofern ist der Titel leider etwas irreführend.

Hervorzuheben ist die Aktualität der jedem Abschnitt reichlich beigegebenen Literaturzitate. Wenn also trotz der übersichtlichen Darstellung beim Leser noch Fragen offen bleiben, sind Wege zu intensiverem Studium aufgezeigt.

Im Abschnitt über spezielle agrikulturchemische Probleme und Techniken liegt der Schwerpunkt auf der Isolierung und Lokalisierung eines radioaktiv markierten Elementes oder dessen Verbindungen. Der Hauptteil, die Studien an Böden, Pflanzen und Tieren, ist etwas weniger umfangreich, allerdings ergänzt durch rund 250 Literaturzitate, größtenteils aus