

amidato-Komplexen^[4]. Wie bei (1A) handelt es sich bei diesen Komplexen ausnahmslos um die im Gleichgewicht begünstigten A-Diastereomere. Beim Thioamidato-Komplex mit R' = 1-C₁₀H₇, R* = CH(CH₃)(C₆H₅) konnte erstmals eine Röntgen-Strukturanalyse von einem B-Diastereomer durchgeführt werden^[4]. Dabei ergab sich folgende Konformation des (S)-1-Phenylethylrestes: C—H-Bindung in der Ligandenebene, Methylgruppe in Richtung auf den C₅H₅-Rest und Phenylgruppe in Richtung auf einen der beiden CO-Liganden. Diese Konformation ist auch in (1B) angedeutet.

Diese Ergebnisse können folgendermaßen interpretiert werden: Konformationsbestimmend für die Orientierung eines (S)-1-Phenylethylrestes ist die koplanare Einstellung der C—H-Bindung des Asymmetriezentrums mit der C—R'-Bindung des Chelatrings. Dazu kommen die schwache Anziehung zwischen dem Phenylsubstituenten des Asymmetriezentrums in R* und der MC₅H₅-Gruppe (der β-Phenyleffekt) sowie die schwache Abstoßung zwischen dem Alkylrest des Asymmetriezentrums in R* und der MC₅H₅-Gruppe.

Die C₅H₅-Signale der Diastereomere (1A) und (1B) erscheinen in [D₆]Aceton bei δ = 4.73 und 5.39, die der Analoga (2A) und (2B) mit R = Isopropyl anstelle von Benzyl bei δ = 5.11 bzw. 5.77. Diese Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind die Konsequenz einer Hochfeldverschiebung der C₅H₅-Signale in allen Verbindungen, in denen eine MC₅H₅/Phenyl-Wechselwirkung auftritt. Diese Verschiebung kommt dadurch zustande, daß die C₅H₅-Protonen in den inneren Anisotropiebereich der Phenylgruppe fallen. Die Hochfeldverschiebung durch den β-Phenyleffekt, die bei (1A) zweimal, bei (1B) und (2A) einmal und bei (2B) gar nicht auftritt, charakterisiert die ¹H-NMR-Spektren von 46 C₅H₅(CO)₂Mo-amidinato- und -thioamidato-Komplexen^[5,6]. Sie beweist, daß die durch Röntgen-Strukturanalysen ermittelten Konformationen nicht nur auf Kristalleffekten beruhen, sondern auch in Lösung die Vorzugskonformationen sind.

Im Gleichgewicht A ⇌ B sind die Isomere A stets in höheren Konzentrationen vorhanden als die Isomere B. Dies ist in erster Linie auf die Anziehung C₆H₅/MC₅H₅ zurückzuführen, die für die (R)-Konfiguration des Mo-Atoms in (1A) möglich ist, nicht jedoch für die (S)-Konfiguration in (1B). Dieser β-Phenyleffekt erklärt jedoch nicht den Gang in den Gleichgewichtswerten A:B = 70:30, 87:13, 97:3, wenn in den Amidinato-Komplexen (1) die Alkylgruppe am Asymmetriezentrum in R* in der Reihe Methyl, Ethyl, Isopropyl variiert. Hierzu ist die Annahme einer zunehmenden Abstoßung Alkyl/MC₅H₅ bei größer werdendem Alkylrest in R* erforderlich, entsprechend einer Destabilisierung von B. Bestehten sich neben H zwei verschiedene Alkylreste am Asymmetriezentrum in R*, dann sind die Energieunterschiede zwischen A und B nur klein. A:B liegt zwischen 50:50 und 60:40; die kleinere Alkylgruppe dürfte in A auf den C₅H₅-Liganden weisen.

Die Einstellung eines 1-Phenylethylrestes zur Ligandenebene gemäß A oder B, je nach der Konfiguration am Mo-Atom, gilt nur für Verbindungen, die am benachbarten C-Atom des Chelatrings einen großen Substituenten enthalten. Wie die Gleichgewichtsverhältnisse A:B = 74:26, 78:22 und 87:13 für die Thioamidato-Komplexe C₅H₅(CO)₂Mo-SC(R')N(R*) zeigen, werden die Effekte in der Richtung R' = CH₃, C₆H₅, 1-C₁₀H₇ größer^[5,6]. Im Gegensatz dazu sind die Konformationen A und B nicht die Vorzugskonformationen der Verbindungen, in denen dem 1-Phenylethyl-Substituenten im Chelatring eine C—H-Bindung benachbart ist, wie in den C₅H₅(CO)₂Mo-thioformamidato- und -pyridinium-Komplexen^[1,5]. Dies deutet darauf hin, daß der konformationsbestimmende Effekt (C—H des 1-Phenylethylrestes in der Ligandenebene) auf die sterische Hinderung zwischen

Phenyl- und Methylgruppen in R* und dem großen Substituenten R' am benachbarten C-Atom zurückzuführen ist. Auch die Abstoßung Alkyl von R*/MC₅H₅ dürfte sterische Gründe haben. Die Anziehung C₆H₅ von R*/MC₅H₅, die auch im stark negativen λ-Parameter für Phenyl im Ruch/Ugi-Modell zum Ausdruck kommt^[6], wird in der vorliegenden Röntgen-Strukturanalyse insbesondere durch die Orientierung der Benzylgruppe bestätigt.

Die katalytische Aktivität von Amidinato-Komplexen ist belegt^[7]. Damit bietet die beschriebene Konformationsanalyse die Möglichkeit, mit optisch aktiven 1-Phenylalkyl-Substituenten in Amidinato-Komplexen und ähnlichen Verbindungen dem Chelatring benachbarte Koordinationsstellen kontrolliert zu beeinflussen.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 533]

- [1] H. Brunner, D. K. Rastogi, Inorg. Chem. 19, 891 (1980).
- [2] D. A. Slack, I. Greveling, M. C. Baird, Inorg. Chem. 18, 3125 (1979); B. D. Vinyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauf, J. Am. Chem. Soc. 99, 5946 (1977); M. D. Fryzuk, B. Bosnich, ibid. 99, 6262 (1977); 100, 5491 (1978); R. G. Ball, N. C. Payne, Inorg. Chem. 16, 1187 (1977); S. Brunie, J. Mazan, N. Langlois, H. B. Kagan, J. Organomet. Chem. 114, 225 (1976); V. Gramlich, C. Saloman, ibid. 73, C61 (1974).
- [3] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 137, 329 (1977).
- [4] I. Bernal, unveröffentlicht.
- [5] H. Brunner, J. Wachter, Chem. Ber. 100, 721 (1977).
- [6] H. Brunner, R. Lukas, Chem. Ber. 112, 2528 (1979).
- [7] H. Brunner, G. Agrifoglio, Monatsh. Chem. 111, 275 (1980).

Molekül- und Kristallstruktur von β-SeBr^[**]

Von Detlef Katryniok und Rüdiger Kniep^[*]

Beiträge zur Strukturchemie von Verbindungen des Typs A₂B₂ (A = S, Se; B = F, Cl, Br) stützten sich bisher vor allem auf spektroskopische Methoden^[1]. Die Mehrzahl dieser elektronenreichen Chalkogenhalogenide ist leicht zugänglich und bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt. Erstmals stellen wir nun das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse an einem Beispiel aus dieser Gruppe vor: Es wird sowohl die Struktur des Moleküls von β-SeBr als auch der Molekülverband im kristallinen Zustand diskutiert. Strukturbeziehungen zu einem Tellursubiodid^[2] zeichnen sich deutlich ab.

Nach DTA- und Röntgenpulveruntersuchungen enthält das System Se-Br die thermodynamisch stabilen Phasen α-SeBr und β-SeBr₄^[3]; beide Verbindungen sind dimorph mit jeweils einer weiteren in bezug auf das Phasendiagramm metastabilen β-Phase. Ein Einkristall von β-SeBr wurde in einer Glaskapillare (Durchmesser 0.2 mm) mit einer Anordnung nach Simon et al.^[4] im Temperaturgradienten 25 °C → -13 °C auf einem Diffraktometer aus der Schmelze (SeBr) gezüchtet und seine Struktur bei -80 °C analysiert^[5].

Die Kristallstruktur von β-SeBr enthält BrSeSeBr-Moleküle, deren Geometrie und Bindungsverhältnisse in Abbildung 1 dargestellt sind. Der Se—Se-Abstand von 2.241 Å im Molekül ist signifikant kleiner als in den Elementstrukturen (Se_{hex}: 2.373, Se_{mkl}: 2.318 Å^[6]) und vergleichbar mit dem entsprechenden IR-spektroskopisch bestimmten Abstand in FSeSeF (2.25 Å^[1]); die Se—Br-Bindungslängen in β-SeBr entsprechen den terminalen Bindungslängen in den cubanartigen Molekülen (SeBr₄)₄ von α-SeBr₄ (Mittelwerte 2.368(1) und 2.36(3) Å^[3]).

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Kniep, Dr. D. Katryniok
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

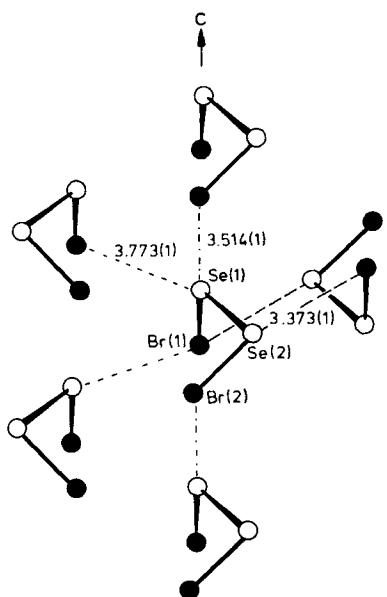


Abb. 1. Se_2Br_2 -Molekülgeometrie in β -SeBr (Bindungslängen [\AA], Bindungswinkel (Diederwinkel) [$^\circ$]; Standardabweichungen in Klammern).

Intermolekular zeigt die β -SeBr-Struktur einige Se...Br-Kontakte, die signifikant enger sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von 3.95\AA ^[7] (vgl. Abbildung 2). Die kürzesten Wechselwirkungen dieser Art bestehen mit $3.373(1) \text{\AA}$ jeweils zwischen den Atomen Se(2) und Br(1) zweier benachbarter (über Symmetriezentren der Struktur generierter) BrSeSeBr -Moleküle. In Richtung der kurzen kristallographischen c -Achse weisen translationsäquivalente benachbarte Moleküle $\text{Se}(1)\dots\text{Br}(2)$ -Kontakte von $3.514(1) \text{\AA}$ auf. Jedes Se(1)-Atom hat zudem noch einen relativ kurzen Abstand von $3.773(1) \text{\AA}$ zu Br(1)-Atomen von in b -Richtung benachbarten Molekülen.

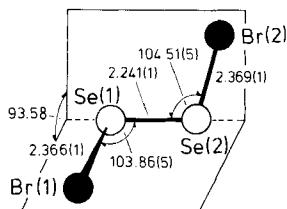


Abb. 2. Intermolekulare Se...Br-Abstände $<3.95 \text{\AA}$ (Summe der van-der-Waals-Radien [7]); Standardabweichungen in Klammern.

Auf eine gewisse Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiagramme von β -SeBr und makromolekularem β -TeI wurde schon hingewiesen^[3]. Betrachtet man nun das sich in β -TeI erstreckende ($^1_\infty$)-Bauelement^[2] (Te-Kette mit alternierend brückenbildenden und terminalen I-Atomen) als aus n-kovalent gebundenen ITeTeI -Einheiten aufgebaut, so zeigt sich für β -SeBr entlang der kürzesten Identitätsperiode ($c=4.974(2) \text{\AA}$; siehe auch Abbildung 2) eine analoge Aufeinanderfolge der BrSeSeBr -Moleküle^[8].

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 538]

[1] Übersicht: K. Seppelt, Angew. Chem. 91, 199 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 186 (1979); Selenfluoride: A. Haas, H. Willner, Z. Anorg. Allg. Chem. 454, 17 (1979); Chloride und Bromide: z. B. P. J. Henda, P. J. D. Park, J. Chem. Soc. A 1968, 908.

[2] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 17 (1976).

- [3] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. 451, 12 (1979).
- [4] A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 203 (1976).
- [5] 1503 symmetrieeunabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\text{P}2_1$ -Vierkreisdiffraktometer, ω -Scan), davon 1168 signifikant ($F_0 > 3\sigma_F$). Strukturanalyse mit Programmssystem E-XTL: monoklin, $\text{P}2_1/c$, $a=7.345(2)$, $b=14.282(5)$, $c=4.974(2) \text{\AA}$, $\beta=97.11(3)^\circ$, $Z=4$, Se_2Br_2 , $\rho_{\text{ber}}=4.01 \text{ g cm}^{-3}$, $R=4.8\%$. Identifizierung der Phase als β -SeBr über das aus dem Strukturmodell berechnete Röntgenpulverdiagramm. Kristallzucht und Strukturanalyse von α -SeBr ($\text{Fp}=5^\circ\text{C}$; Zuchtbedingungen nach [3]) sind in Arbeit.
- [6] P. Cherin, P. Unger, Acta Crystallogr. 21, A 46 (1966).
- [7] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960.
- [8] Weitere strukturelle Verwandtschaften zwischen β -SeBr und β -TeI werden ausführlicher zusammen mit der Kristallstruktur von α -SeBr [5] diskutiert werden.

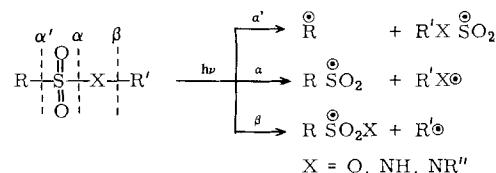
Photochemie von Sulfonamiden und Sulfonylharnstoffen: Ein Beitrag zum Problem der Lichtdermatosen

Von Bernd Weiß, Heinz Dürr und Hermann Josef Haas^[*]
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Sulfonamide und Sulfonylharnstoffe haben große Bedeutung als Pharmaka erlangt, können aber als Nebenwirkung Lichtdermatosen oder Photosensibilisierung des menschlichen Organismus hervorrufen^[1]. Die Photochemie der Sulfonamide und Sulfonylharnstoffe ist bis jetzt nicht sehr intensiv studiert worden. Die Verbindungen sind relativ photostabil, ergeben jedoch bei längerer Belichtung komplizierte Produktgemische.

Wir berichten 1) über Modellstudien an den einfachen Sulfonamiden (1a-d), 2) über die Photochemie des Chemothapeuticums Sulfathiazol (1e) und 3) über die Photochemie der Antidiabetica Tolbutamid (Rastinon) (7a) und Carbutamid (Invenol) (7b).

Bei Sulfonamiden und Sulfonylharnstoffen können im Prinzip die in Schema 1 markierten Bindungen photochemisch gespalten werden (α' -, α - und β -Spaltung). Die Radikale $\text{R}'\text{X}\overset{\bullet}{\text{S}}\text{O}_2$, $\text{R}\overset{\bullet}{\text{S}}\text{O}_2$ und RSO_2X sollten SO_2 eliminieren und dabei einfache Alkyl- oder Arylradikale bilden, die sich durch Rekombination oder durch H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel stabilisieren^[2].



Schema 1

Die Sulfonamide (1a-e) wurden in einer Gräntzel-Aparatur (Hg-Niederdrucklampe, 70 W) bei Raumtemperatur in Ether, Methanol oder Ethanol belichtet. Niedrigsiedende Komponenten wurden dabei durch GC-Analyse (Vergleich mit authentischen Proben) identifiziert, Feststoffe durch Säulen- oder Schichtchromatographie abgetrennt (Tabelle 1).

Die Sulfonylharnstoffe Tolbutamid (Rastinon) (7a) und Carbutamid (Invenol) (7b) wurden unter analogen Bedingungen wie (1) photolysiert (siehe Tabelle 2). Aus (7a) ent-

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dr. B. Weiß
Fachbereich 14 der Universität
D-6600 Saarbrücken
Prof. Dr. H. J. Haas
Fachbereich 3 der Universität Saarbrücken
D-6650 Homburg