

Abb. 1. Se_2Br_2 -Molekülgeometrie in $\beta\text{-SeBr}$ (Bindungslängen [Å], Bindungswinkel (Diederwinkel) [°]; Standardabweichungen in Klammern).

Intermolekular zeigt die $\beta\text{-SeBr}$ -Struktur einige $\text{Se}\cdots\text{Br}$ -Kontakte, die signifikant enger sind als die Summe der van-der-Waals-Radien von 3.95 Å^[7] (vgl. Abbildung 2). Die kürzesten Wechselwirkungen dieser Art bestehen mit 3.373(1) Å 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 $\text{Se}(1)\cdots\text{Br}(2)$ -Kontakte von 3.514(1) Å auf. Jedes Se(1)-Atom hat zudem noch einen relativ kurzen Abstand von 3.773(1) Å zu Br(1)-Atomen von in b -Richtung benachbarten Molekülen.

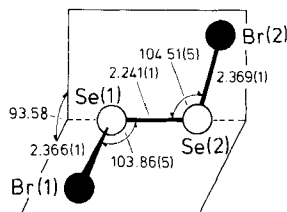


Abb. 2. Intermolekulare $\text{Se}\cdots\text{Br}$ -Abstände <3.95 Å (Summe der van-der-Waals-Radien [7]); Standardabweichungen in Klammern.

Auf eine gewisse Ähnlichkeit der Röntgenpulverdiagramme von $\beta\text{-SeBr}$ und makromolekularem $\beta\text{-TeI}$ wurde schon hingewiesen^[3]. Betrachtet man nun das sich in $\beta\text{-TeI}$ erstreckende $\left(\frac{1}{\infty}\right)$ -Bauelement^[2] (Te-Kette mit alternierend brückenbildenden und terminalen I-Atomen) als aus n kovalent gebundenen ITeTeI -Einheiten aufgebaut, so zeigt sich für $\beta\text{-SeBr}$ entlang der kürzesten Identitätsperiode ($c=4.974(2)$ Å; 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. Wilner, *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 symmetrieunabhängige Reflexe ($M_{\text{O}_{\text{K}\alpha}}$, $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer, ω -Scan), davon 1168 signifikant ($F_0 > 3\sigma_F$). Strukturanalyse mit Programmsystem E-XTL: monoklin, $P2_1/c$, $a=7.345(2)$, $b=14.282(5)$, $c=4.974(2)$ Å, $\beta=97.11(3)^\circ$, $Z=4$ Se_2Br_2 , $\rho_{\text{ber}}=4.01$ g cm⁻³, $R=4.8\%$. Identifizierung der Phase als $\beta\text{-SeBr}$ über das aus dem Strukturmodell berechnete Röntgenpulverdiagramm. Kristallzucht und Strukturanalyse von $\alpha\text{-SeBr}$ ($F_p=5^\circ\text{C}$; 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 $\beta\text{-SeBr}$ und $\beta\text{-TeI}$ werden ausführlicher zusammen mit der Kristallstruktur von $\alpha\text{-SeBr}$ [5] diskutiert werden.

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

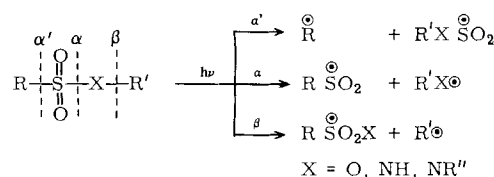
Von Bernd Weiß, Heinz Dürr und Hermann Josef Haas^[*]

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 Chemotherapeuticums 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 $\text{R}'\dot{\text{X}}\text{SO}_2$, $\text{R}\dot{\text{SO}}_2$ und $\text{R}\dot{\text{SO}}_2\text{X}$ 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-Apparatur (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

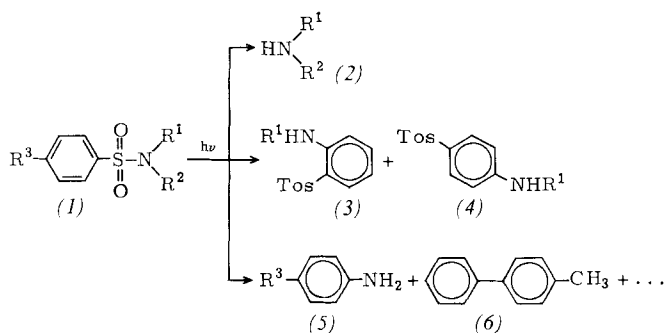


Tabelle 1. Photolyse der Sulfonamide (1a-e).

(1)	R ¹	R ²	R ³	Solvens	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	sonstige Produkte
a	H	Ph	Me	Et ₂ O	21 [a]	6	13	—	—	
b	Ph	Ph	Me	Et ₂ O	24	20	30	—	—	
				MeOH	7	17	35	—	—	
c	H	PhCO	Me	Et ₂ O	4	—	—	1	20	H ₂ N—CO ₂ Et 7% + PhCO—NH—C ₆ H ₄ Ph 2%
				EtOH	32	—	—	—	31	H ₂ N—CO ₂ Et 7% + PhCO—NH—C ₆ H ₄ Ph 1%
d	PhCO	Ph	Me	Et ₂ O	31	35	20	—	—	PhCO—NPh—C ₆ H ₄ —NH—COPh 5%
e	H	2-Thiazolyl	NH ₂	Et ₂ O	Spuren	—	—	—	—	PhNH ₂ 23%

[a] Isoliert als PhNH₂⁺ Tos⁻.

standen sowohl in Ether als auch in Methanol Toluol (8a), *n*-Butylharnstoff (9) und 4,4'-Dimethylbiphenyl (10a). In MeOH/O₂ wurden Toluol und Dimethylbiphenyl jedoch überhaupt nicht gebildet. Dies deutet eher auf chemische als physikalische Löschung durch O₂ hin. (7b) ergab in Methanol bei extrem langen Photolysezeiten (100 h) Anilin (8b), *n*-Butylharnstoff (9) und drei Produkte ungeklärter Struktur. Eine *p*-Aminogruppe erhöht also die photochemische Stabilität der Sulfonamide (1) sowie der Sulfonylharnstoffe (7) in drastischer Weise.

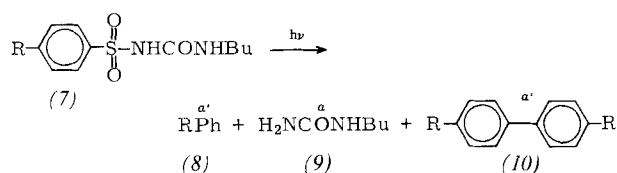


Tabelle 2. Photolyse der Sulfonylharnstoffe (7a) in Ether (2 h, 50% Umsatz), Methanol (2 h, 50% Umsatz) oder CH₃OH/O₂ und (7b) in Methanol (100 h).

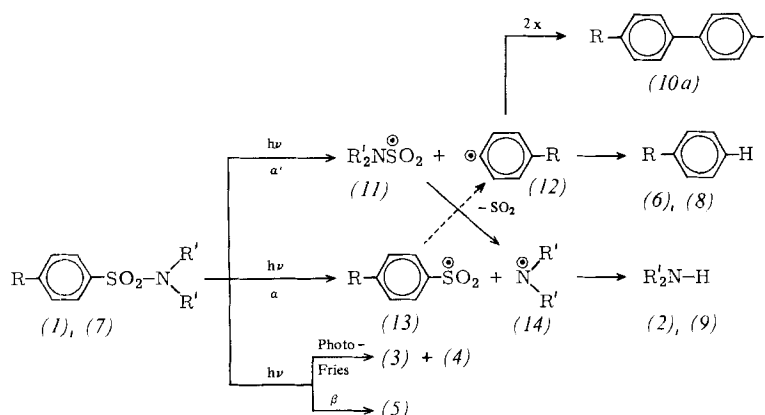
(7)	R	Solvens	(8)	(9)	(10)
a	Me	Et ₂ O	34	80	10
		MeOH	30	26	1
		MeOH/O ₂	—	40	—
b	NH ₂	MeOH	24	27	— [a]

[a] Außerdem drei unbekannte Produkte.

Bei mechanistischen Studien an (7a) erhielten wir folgende Resultate: 1) Der angeregte Zustand dürfte $n\pi^*$ - oder $\pi\pi^*$ -Charakter haben. 2) Die Effektivität der Photofragmentierung von (7a) ist mäßig, d. h. die Quantenausbeute beträgt nur 0.04 (Verschwinden des Edukts). 3) Sensibilisierungsexperimente mit Xanthon ($E_T = 73$ kcal/mol) verliefen negativ, während die Befunde mit MeOH/O₂ eher auf chemische als physikalische Löschung des angeregten Zustandes hinweisen. Lumineszenz wird bei (7a) nicht beobachtet [bei (7b)

und (1e) jedoch Fluoreszenzemission]. 4) An der Produktbildung ist ein Käfig-Effekt beteiligt. – Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß die Photofragmentierung von (7a, b) von einem angeregten Singulett-Zustand ausgeht. 5) Mit der ED- und EDQ-Technik nach Mauser^[2] läßt sich keine langlebige Zwischenstufe nachweisen. 6) Durch ESR-Spektroskopie (direkte Methode und Spin-Trap-Technik) können radikalische Intermediate gesichert werden.

Der Reaktionsmechanismus der Photofragmentierung von Sulfonamiden (1) und Sulfonylharnstoffen (7) ist in Schema 2 dargestellt. Schlüsselfragment bei der α -Spaltung ist das Radikalpaar (13) + (14), bei der α' -Spaltung (11) + (12).



Schema 2

Fazit: 1) Die *N*-Arylsulfonamide (1a) und (1b) reagieren unter α -Spaltung zu (2a) bzw. (2b), die *N*-Aroylsulfonamide (1c) und (1d) vorzugsweise unter α' -Spaltung zu (2c) bzw. (2d); als Nebenreaktion wird bei (1c) etwas β -Spaltung zu Ethylcarbamit und (5c) beobachtet. Der für die Photoreaktion entscheidende Spinzustand dürfte S_1 -Charakter haben. 2) Befindet sich am Stickstoffatom der Sulfonamide (1a, b, d) eine Phenylgruppe, so tritt Photo-Fries-Umlagerung zu (3a, b, d) + (4a, b, d) als wichtige Konkurrenzreaktion ein. 3) Bei der α -Spaltung von *N*-Alkylsulfonamiden des Typs (1)^[3] und von Sulfathiazol (1e) werden T_1 -Zustände durchlaufen; (1e) ergibt durch α' -Spaltung über einen S_1 -Zustand Anilin. 5) Die Sulfonylharnstoffe (7a, b) fragmentieren im wesentlichen im Sinne einer α -Spaltung. Die Produkte Toluol (8a) bzw. Anilin (8b) deuten auf zusätzliche α' -Spaltung hin. Eine direkte Spaltung der Arylsulfonylradikale mit Kohlenwasserstoffbildung ist endotherm und daher wenig wahrscheinlich^[4].

Trotz der „nichtphysiologischen“ Bedingungen bei der Photolyse von (7) dürften folgende Schlüsse aufgrund der mechanistischen Befunde für das Problem der Photosensibilisierung von Bedeutung sein: Die Ergebnisse der Sulfon-

amid-Photolyse hängen vom Solvens ab. Da (7a) ($\lambda = 222$ nm) weit unterhalb 280 nm absorbiert, sollte es durch Sonnenlicht nicht direkt angeregt werden können. Für die durch (7a) ausgelöste Photosensibilisierung [Analoges gilt bedingt für (7b) und (1e)] dürfte eine Sekundärwirkung der bei der Photofragmentierung gebildeten Produkte (8)–(10) wenig plausibel sein. Wesentlich wahrscheinlicher scheint folgende Hypothese:

(7a) könnte das UV-Licht direkt absorbieren; die gebildeten Radikale würden dann mit den Zellbestandteilen reagieren und die beobachteten Schädigungen hervorrufen. Entstehendes SO_2 könnte zusätzliche Komplikationen mit sich bringen. Dies würde auf eine *phototoxische Reaktion* hinauslaufen. Außerdem könnte (7a) als Hapten direkt am Zellprotein angreifen. Dieses System würde jetzt durch bathochrome Verschiebung lichtempfindlich und könnte zu Produkten gespalten werden, die eine Langzeitwirkung hervorrufen, was als *photoallergischer Prozeß* anzusehen wäre.

Eingegangen am 18. April 1980 [Z 515]

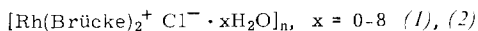
- [1] M. A. Pathak, T. B. Fitzpatrick, *Ration. Drug Ther.* 6, 1 (1977).
 [2] H. Mauser, *Z. Naturforsch. B* 23, 1025 (1968).
 [3] H. Dürr in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/2; J. P. Pete et al., *Tetrahedron Lett.* 1971, 4555; J. P. Pete, C. Portella, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 20; J. Reisch, J. H. Niemeyer, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 305, 135 (1972); J. Haas, persönliche Mitteilung; P. C. Rowbotham et al., *Pharm. Acta Helv.* 51, 364 (1976); L. D. Souza, R. A. Day, *Science* 160, 882 (1968); F. A. Davies, U. K. Nader, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1721; H. Nozaki et al., *Tetrahedron* 22, 2177 (1966).
 [4] J. L. Kice in J. K. Kochi: *Free Radicals*. Wiley, New York 1973, Vol. II, S. 527.

Templat-Polymerisation von Rhodium(I) mit starren, gewinkelten Diisocyanid-Liganden^[**]

Von Avi Efraty, Irene Feinstein, Lorenz Wackerle und Felix Frolow^[*]

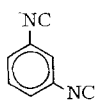
Zweizählige Liganden, die keine Chelate, aber starre Brücken zwischen Metallatomen bilden, interessieren besonders im Hinblick auf die Erzeugung ungewöhnlicher Koordinationspolymere. Dieses neuartige Konzept wird hier am Beispiel der zweidimensionalen Rhodium(I)-Koordinationspolymere vom Typ (1) und (2) vorgestellt. Sie enthalten als Struktureinheit ein Kreuz mit abgewinkelten Armen und sind schichtweise gestapelt.

1,3-Diisocyanatoluol, 2,4-Diisocyanatoluol und 4,4'-Diisocyanodiphenylmethan^[1] sind starre, zum Aufbau gewinkelter Brücken geeignete Liganden, mit denen sich Metallatome im

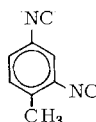


Brücke in

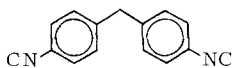
(1a):



(1b):



(2):



[*] Prof. Dr. A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle
 Department of Organic Chemistry
 The Weizmann Institute of Science
 Rehovot (Israel)
 F. Frolow
 Department of Structural Chemistry
 The Weizmann Institute of Science
 Rehovot (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom K. F. A. und vom N. R. C. D. unterstützt.

Abstand von ca. 10, 10 bzw. 14 Å verknüpfen lassen. Diese Liganden reagieren leicht und quantitativ mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu unlöslichen grünen Polymeren vom Typ (1a), (1b) bzw. (2). Die neuen Polymere sind luftbeständig, absorbieren jedoch die Luftfeuchtigkeit und müssen daher als $[\text{Rh}(\text{Brücke})_2^+ \text{Cl}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$, $x = 0-8$, formuliert werden, sofern sie nicht scharf im Vakuum getrocknet wurden ($x = 0$). Die starke $\nu(\text{NC})$ -Absorption bei $2142 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für terminal koordinierte Isocyanide in symmetrischer Umgebung.

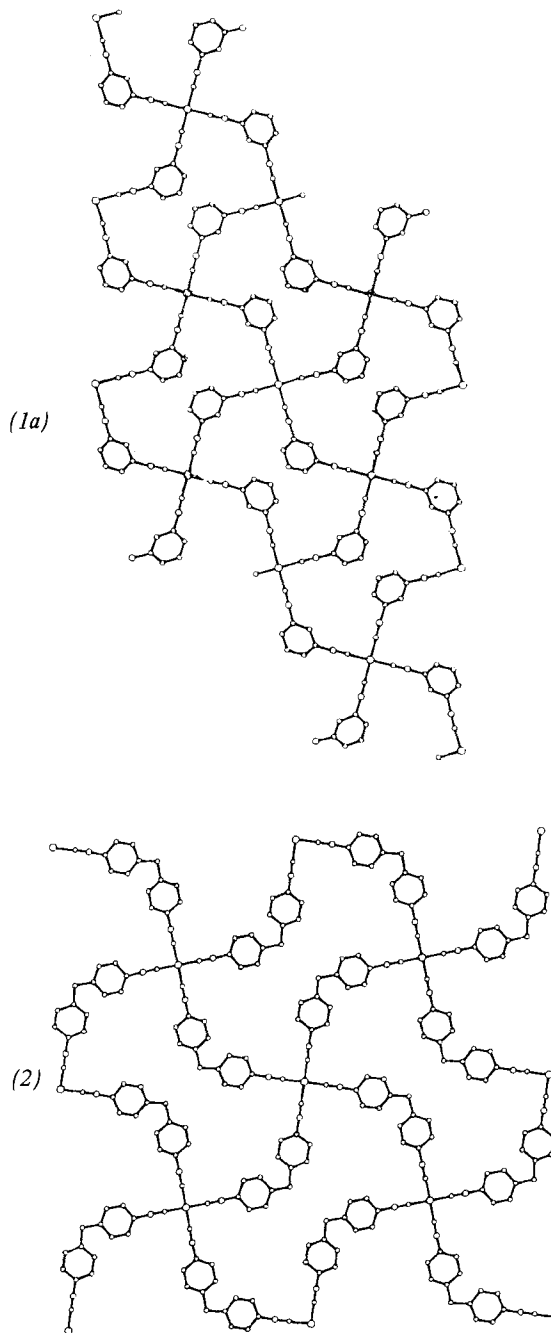


Abb. 1. Zweidimensionale Modelle der Polymer-Netzwerke in (1a) und (2).

Die Modelle in Abbildung 1 simulieren die zweidimensionalen Netzwerke, die durch Templat-Polymerisation des tetragonalen Rh^{I} mit 1,3-Diisocyanbenzol zu (1a) und 4,4'-Diisocyanodiphenylmethan zu (2) entstehen. Die Modelle wurden mit idealisierten Bindungswinkeln und -längen (ähnlich denen von verwandten Komplexen^[2,3]) konstruiert.