

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]

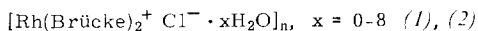
- [1] M. A. Pathak, T. B. Fitzpatrick, *Ration. Drug Ther.* 6, 1 (1977).
 [2] H. Mauser, *Z. Naturforsch. B* 23, 1025 (1968).
 [3] H. Dürr in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/2; J. P. Pete et al., *Tetrahedron Lett.* 1971, 4555; J. P. Pete, C. Portella, *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^[*]

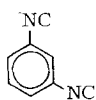
Zweizählige Liganden, die keine Chelate, aber starre Brücken zwischen Metallatomen bilden, interessieren besonders im Hinblick auf die Erzeugung ungewöhnlicher Koordinationspolymere. Dieses neuartige Konzept wird hier am Beispiel der zweidimensionalen Rhodium(I)-Koordinationspolymere vom Typ (1) und (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

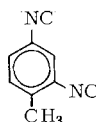


Brücke in

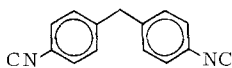
(1a):



(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.

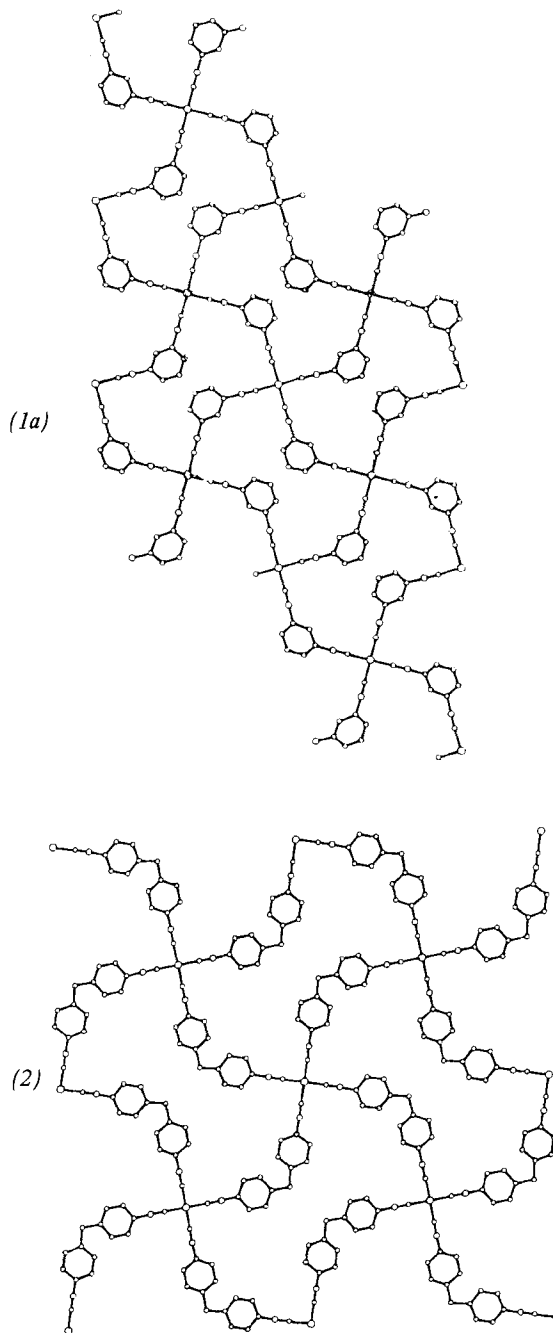


Abb. 1. Zweidimensionale Modelle der Polymer-Netzwerke in (1a) und (2).

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.

Für die Modelle wurden die Zellkonstanten $a=14.47 \text{ \AA}$ (1a) [und (1b)] sowie $a=20.26 \text{ \AA}$ (2) berechnet. Diese planaren Modelle weisen allerdings einige unrealistisch kurze Abstände zwischen den Brücken in (1a) (z. B. $C5 \cdots C5$) sowie innerhalb der Brücken in (2) auf ($C2 \cdots C2'$). Bei (2) wird die Spannung durch Änderung der relativen Orientierung der Phenylengruppen verringert oder aufgehoben. Die gesicherte Tendenz monomerer Kationen vom Typ $Rh(CNR)_4^+$, über schwach bindende $Rh^I \cdots Rh^I$ -Wechselwirkungen zu oligomerisieren^[2], könnte eine Stapelung der zweidimensionalen Strukturen (1) und (2) in ekliptischer Anordnung nahelegen^[3].

Mangels geeigneter Einkristalle wurden Röntgen-Pulveraufnahmen der neuen Polymere (1a), (1b) und (2) angefertigt. Informative Resultate wurden speziell für (1b) und (2) erhalten. Beide Polymere haben die Raumgruppe P4; die Zellkonstanten betragen $a=15.42(6)$, $c=3.21 \text{ \AA}$ bzw. $a=21.95(8)$, $c=3.36 \text{ \AA}$. Die Pulveraufnahmen scheinen mit einem tetragonalen System^[4] von Rh-Atomen in den Polymeren in Einklang zu sein. Die stärksten Reflexe ließen sich den Rh-haltigen 110-Ebenen zuordnen, deren Abstände der Spannweite der Brücken entsprechen (10.91 bzw. 15.49 Å). Neben weiteren $hk0$ -Reflexen^[4] trat jeweils ein Reflex auf, der der 001-Ebene zugeordnet wurde. Die Rh—Rh-Abstände $[d(001)]$ in (1b) (3.21 Å) und (2) (3.36 Å) sind ähnlich wie in zweikernigen kationischen Komplexen vom Typ $[Rh_2(CNAr)_4]^{2+}$ (z. B. 3.19^[2], 3.21^[3], 3.25^[3]) sowie in einem verwandten Rh-Polymer mit linearen 1,4-Diisocyanbenzol-Brücken (3.31 Å)^[5].

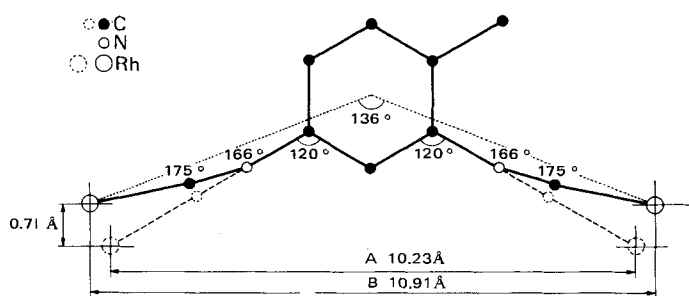


Abb. 2. $d(110)$ im Polymer (1b); A: für das Modell berechnet, B: experimentell bestimmt.

Die Mängel des Modells sind im realen Polymer (1b) durch eine etwas verlängerte ($\approx 0.68 \text{ \AA}$) Spannweite der 2,4-Diisocyanatoluolbrücke aufgehoben (siehe Abb. 2); dies entspricht einer Verschiebung der Methylphenyleneinheit um $\approx 0.71 \text{ \AA}$ zur 110-Ebene. Auf dieser Basis ergibt sich für dicht benachbarte, verdeckt angeordnete 2,4-Diisocyanatoluoleinheiten im realen Polymer (1b) eine viel größere Distanz der Brücken (z. B. $C6 \cdots C6 \approx 3.64 \text{ \AA}$; $CH_3 \cdots CH_3 \approx 4.90 \text{ \AA}$) als im Modell (≈ 1.54 bzw. $\approx 2.80 \text{ \AA}$). Die Verlängerung der Spannweite der Brücken läßt sich durch die nicht-idealisierten Bindungswinkel $C-N-C(Rh)$ und $N-C-Rh$ erklären (siehe Abb. 2). – Die Pulveraufnahme des Polymers (1a) ist noch nicht vollständig interpretiert; sie weicht vom erwarteten Muster für ein tetragonales System ab.

Arbeitsvorschrift

1.06 g (8.28 mmol) 1,3-Diisocyanbenzol in 100 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei Raumtemperatur in eine Lösung von 0.4 g (1.03 mmol) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Das quantitativ entstehende dunkelgrüne polykristalline (1a) wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 ($5 \times 50 \text{ ml}$) gewaschen und bei $80^\circ C/0.1 \text{ Torr}$ getrocknet. Die Polymere (1b) und (2) konnten analog erhalten werden. Die Elementaranalysen

der neuen Polymere sind mit der Formulierung $[Rh(\text{Brücke})_2 Cl^- H_x O]_n$ konsistent.

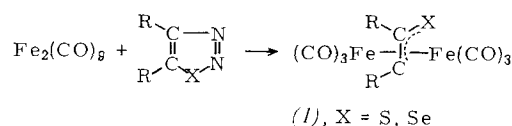
Eingegangen am 9. April 1980 [Z 526]

- [1] I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971.
- [2] K. R. Mann, N. S. Lewis, R. M. Williams, H. B. Gray, J. G. Gordon II, Inorg. Chem. 17, 828 (1978).
- [3] H. Endres, N. Gottstein, H. J. Keller, R. Martin, Z. Naturforsch. B 34, 827 (1979).
- [4] H. Lipson, H. Steeples: Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns. Macmillan, London 1970.
- [5] A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolow, L. Wackerle, noch unveröffentlicht.

Reaktionen von Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazolen mit Übergangsmetallcarbonylverbindungen^[**]

Von Keith H. Pannell, Armin J. Mayr, Rodney Hoggard und Roger C. Pettersen^[*]

Rees et al.^[1] sowie Schrauzer et al.^[2] berichteten über die Stabilisierung von Thioxo- und Selenoxoketenen durch Carbonylverbindungen. Ausgehend von einem Thia- oder Selenadiazol und $Fe_2(CO)_9$ erhielten sie Komplexe der allgemeinen Struktur (1).



Bei einer Untersuchung der Eigenschaften der verwandten Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole (2a-c)^[3] beobachteten wir, daß bei der Reaktion dieser Liganden mit $Fe_2(CO)_9$ in Hexan bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten zwei Komplexe entstehen, die leicht an einer Al_2O_3 -Säule getrennt werden können: Elution mit Hexan ergibt (1a-c), $X = Se$, mit Dichlormethan (3a-c). Die Komplexe (3a-c) sind Beispiele einer neuen Verbindungsklasse.

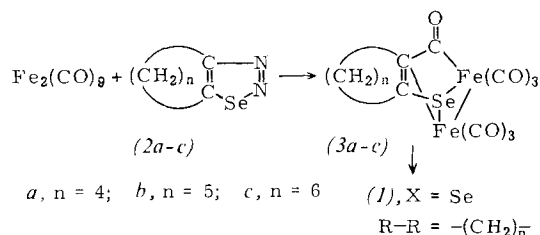


Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur von (3a). Das Molekül enthält einen Selenaferrroling, der über das Se- und Fe-Atom sowie die Doppelbindung eine zweite $Fe(CO)_3$ -Gruppe komplexiert.

Beim Erhitzen auf $60^\circ C$ oder bei UV-Bestrahlung lagern sich die Komplexe (3a-c) unter Decarbonylierung zu Komplexen vom Typ (1) um. Diese Beobachtung legt nahe, daß die Komplexe (1) nicht direkt entstehen. Sowohl Rees als auch Schrauzer verwendeten polare Solventien und arbeiteten

[*] Prof. Dr. K. H. Pannell [†], Dr. A. J. Mayr, R. Hoggard
Department of Chemistry, University of Texas at El Paso
El Paso, Texas 79968 (USA)
Prof. Dr. R. C. Pettersen
Department of Chemistry, Texas A. & M. University
College Station, Texas 77483 (USA)

[†] Korrespondenzautor.

[**] Organometallchemie der Heterocyklen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation, Houston, Texas, und dem N.I.H. Institute of Arthritis, Metabolism, and Digestive Diseases (S06 RR-08012-09) unterstützt.
– 3. Mitteilung: K. H. Pannell, R. Iglesias, Inorg. Chim. Acta 33, L161 (1979).