

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 [Analogen 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 bathochromie 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. Niermeyer, *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^{1,2)}

Von Avi Efraty, Irene Feinstein, Lorenz Wackerle und Felix Frolov¹⁾

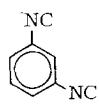
Zweizähnige Liganden, die keine Chelate, aber starre Brücken zwischen Metallatomen bilden, interessieren besonders im Hinblick auf die Erzeugung ungewöhnlicher Koordinationspolymere. Dieses neuartige Konzept wird hier am Beispiel der zweidimensionalen Rhodium(I)-Koordinationspolymere vom Typ (1) und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

1,3-Diisocyanobenzol, 2,4-Diisocyanotoluol und 4,4'-Diisocyaniddiphenylmethan¹⁾ sind starre, zum Aufbau gewinkelter Brücken geeignete Liganden, mit denen sich Metallatome im

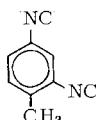
$[\text{Rh}(\text{Brücke})_2]^+ \text{Cl}^- \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$, $x = 0-8$ (1), (2)

Brücke in

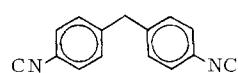
(1a):



(1b):



(2):



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.

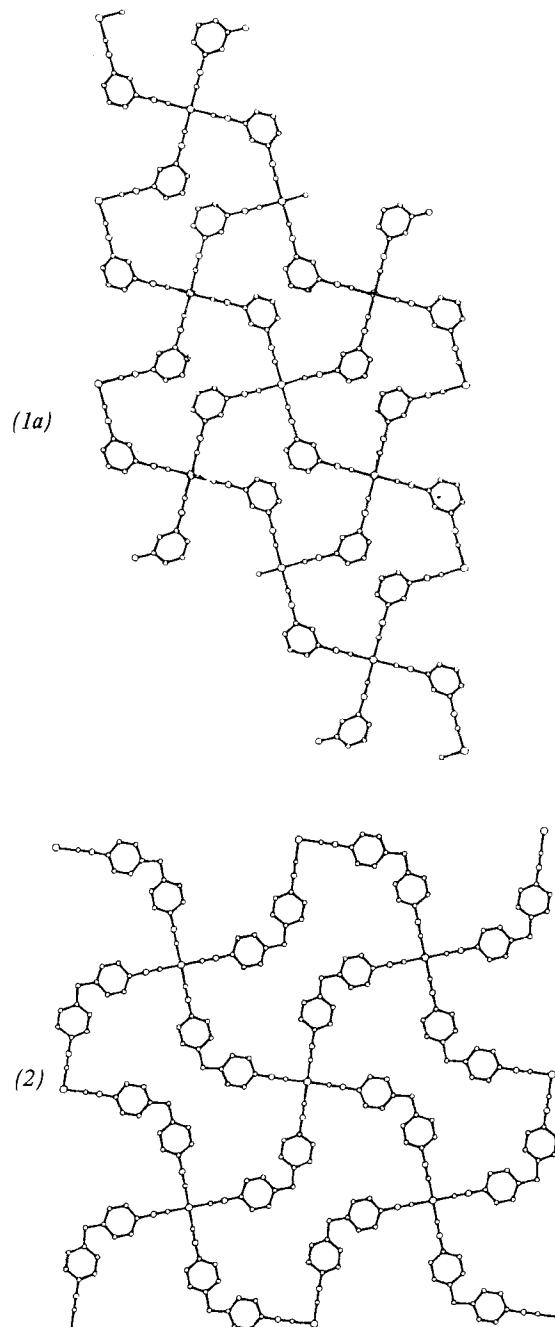


Abb. 1. Zweidimensionale Modelle der Polymer-Netzwerke in (1a) und (2).

Die Modelle in Abbildung 1 simulieren die zweidimensionalen Netzwerke, die durch Templat-Polymerisation des tetragonalen Rh¹ mit 1,3-Diisocyanobenzol zu (1a) und 4,4'-Diisocyanididiphenylmethan zu (2) entstehen. Die Modelle wurden mit idealisierten Bindungswinkeln und -längen (ähnlich denen von verwandten Komplexen^{2,3)}) konstruiert.

[*] Prof. Dr. A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle

Department of Organic Chemistry
 The Weizmann Institute of Science
 Rehovot (Israel)

F. Frolov
 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.

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...C5) sowie innerhalb der Brücken in (2) auf (C2...C2'). Bei (2) wird die Spannung durch Änderung der relativen Orientierung der Phenylengruppen verringert oder aufgehoben. Die gesicherte Tendenz monomerer Kationen vom Typ $\text{Rh}(\text{CNR})_4^+$, über schwach bindende $\text{Rh}^{\text{l}}\cdots\text{Rh}^{\text{l}}$ -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 $a = 15.42(6)$, $c = 3.21$ Å bzw. $a = 21.95(8)$, $c = 3.36$ Å. 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 $[\text{Rh}_2(\text{CNAr})_8]^{2+}$ (z. B. 3.19^[2], 3.21^[3], 3.25^[3]) sowie in einem verwandten Rh-Polymer mit linearen 1,4-Diisocyanobenzol-Brücken (3.31 Å)^[5].

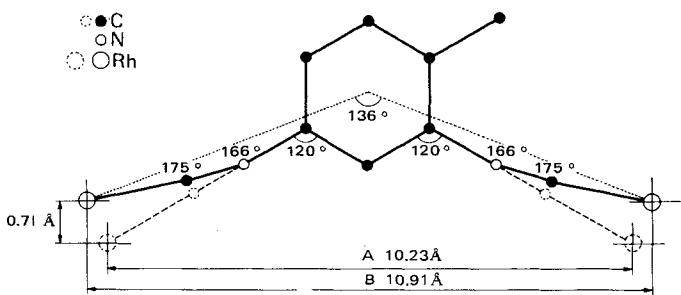


Abb. 2. $d(110)$ im Polymer (1b); A: für das Modell berechnet, B: experimentell bestimmt.

Die Mängel des Modells sind im realen Polymer (1b) durch eine etwas verlängerte ($\approx 0.68 \text{ \AA}$) Spannweite der 2,4-Diisocyanotoluolbrücke 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-Diisocyanotoluoleinheiten im realen Polymer (1b) eine viel größere Distanz der Brücken (z. B. $\text{C}_6 \cdots \text{C}_6 \approx 3.64 \text{ \AA}$; $\text{CH}_3 \cdots \text{CH}_3 \approx 4.90 \text{ \AA}$) als im Modell (≈ 1.54 bzw. $\approx 2.80 \text{ \AA}$). Die Verlängerung der Spannweite der Brücken lässt sich durch die nicht-idealisierten Bindungswinkel $\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Rh})$ und $\text{N}=\text{C}=\text{Rh}$ 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) $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Das quantitativ entstehende dunkelgrüne polykristalline (*1a*) wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 (5×50 ml) gewaschen und bei $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr getrocknet. Die Polymere (*1b*) und (*2*) konnten analog erhalten werden. Die Elementaranalysen

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

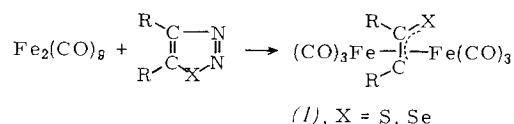
Eingegangen am 9. April 1980 [Z 526]

- [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. Steeple: 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 Carbonyleisenverbindungen. Ausgehend von einem Thia- oder Selenadiazol und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 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 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 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.

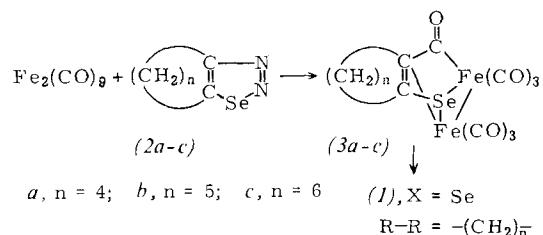


Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur von (3a). Das Molekül enthält einen Selenaferrrolring, der über das Se- und Fe-Atom sowie die Doppelbindung eine zweite $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe komplexiert.

Beim Erhitzen auf 60 °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 arbeite-

[*] 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 Heterocyclen, 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).