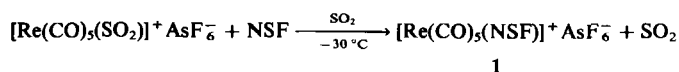


Synthese des Thionitrosylrhenium-Dikations [Re(CO)₅(NS)]²⁺ aus dem Thiazylfluorid-Komplex [Re(CO)₅(NSF)]⁺ +

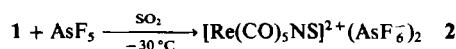
Von Rüdiger Mews* und Chao-shiuan Liu

Thionitrosyl-Komplexe sind auf mehreren Wegen zugänglich^[1]. Wir fanden, daß sich zur Erzeugung des Thionitrosyl-Liganden im Komplex als Vorstufen Thiazylfluorid-Komplexe eignen, die aus den entsprechenden SO₂-Derivaten leicht erhalten werden können^[2a]:



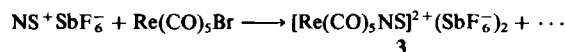
1

Wie beim freien NSF^[3], so läßt sich auch hier mit Fluoro-Lewis-Säuren ein Fluorid-Ion abspalten, z. B.



wobei in quantitativer Ausbeute das Hexafluoroarsenat des Pentacarbonyl(thionitrosyl)rhenium-Dikations entsteht^[2b]. Die neue Verbindung **2** wurde durch Elementaranalyse und IR-Spektrum identifiziert. Die CO-Valenzschwingungen im Dikation [A₁ 2219 (m), B 2191 (w), E 2157 (s), A₁ 2073 cm⁻¹ (m)] sind erwartungsgemäß sehr stark nach höheren Wellenzahlen verschoben; aufgrund der zweifach positiven Ladung und des „weichen“ Thionitrosyl-Liganden (guter π-Acceptor) sollte die Rückbindung vom Zentralatom zu den CO-Liganden nur sehr schwach sein, die CO-Bindung entsprechend stark. Die MCO-Deformations- und MC-Valenzschwingungen [546 (m), 524 (m), 491 (w), 318 cm⁻¹ (w)] sind im Vergleich mit 1 nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Die SN-Valenzschwingung wird bei 1371 cm⁻¹ beobachtet, somit um etwa 80 cm⁻¹ höher als bei allen bisher bekannten Thionitrosyl-Komplexen^[1].

Das **2** entsprechende Hexafluoroantimonat **3**^[2c] konnte aus Re(CO)₅Br und NS⁺SbF₆⁻ in geringer Ausbeute erhalten werden.



3

Eingegangen am 20. Juli 1980,
ergänzt am 23. September 1981 [Z 414]

[1] Übersicht: M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 369 und zit. Lit.; vgl. auch K. K. Pandey, U. C. Agarwala, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1308.

[2] a) Zu 2.64 g (4.56 mmol) [Re(CO)₅SO₂]⁺AsF₆⁻ [4] werden bei -196 °C 10 mL SO₂ (als Solvens) und 0.297 g (4.56 mmol) NSF kondensiert, die klare Lösung 1 h bei -30 °C gerührt und dann die flüchtigen Komponenten bei dieser Temperatur im Ölpumpenvakuum entfernt. **1** bleibt analysenrein als orangerote Kristalle zurück, Zers. 115 °C. ¹⁹F-NMR: δ(SF) = 219.7, δ(AsF) = 100.0, J(AsF) = 930 Hz. IR: 2179 m, 2146 vs, br (ν_{CO}); 1390 vw (ν_{SN}); 647 m (ν_{SF}); 585 s, 450 w, 341 w (δ_{Re-C-O}, ν_{Re-C}); 702 vs, 678 vw, 400 s cm⁻¹ (ν_{As-F}). Raman (in SO₂): 1396 s (ν_{SN}). - b) 0.9259 g (1.596 mmol) **1** und 0.283 g (1.666 mmol) AsF₅ werden bei -30 °C 1 h in 10 mL SO₂ gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte verbleibt **2** in quantitativer Ausbeute als rötlicher, in SO₂ unlöslicher Festkörper, Zers. 130 °C. - c) IR: ν_{CO} 2218 (m) (A₁), 2191 (w) (B), 2152 (s) (E), 2067 (m) (A₁); δ_{MCO}, ν_{MC} 545 (m), 524 (m), 491 (w), 320 (w); ν_{SN} 1366 (m) cm⁻¹.

[*] Prof. Dr. R. Mews
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen
Prof. Dr. C. S. Liu
Department of Chemistry, National Tsing Hua University
Hsinchu, Taiwan (Republic of China)

[**] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Landes Niedersachsen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[3] O. Glemser, W. Koch, *Angew. Chem.* 83 (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 127; *An. Asoc. Quim. Argentina* 59 (1971) 143.
[4] R. Mews, *Angew. Chem.* 87 (1975) 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 640.

Über einige Substituenteneffekte bei der Photocycloaddition von Dihalogenmaleinimiden an Uracile**

Von Géza Szilágyi und Heinrich Wamhoff*

Professor Alexander Schönberg zum

90. Geburtstag gewidmet

Als Modellreaktionen zur Photochemotherapie^[1] haben wir die Umsetzung der 1,3-Dimethyluracile **1a-e** sowie des Dimethyl-6-azauracils **6** mit Dibrom-*N*-methylmaleinimid **2** sowie mit den phenylsubstituierten Dichlor-*N*-phenylmaleinimiden **7a-c** studiert, was bisher kaum untersucht wurde^[3,4]. Dabei interessierten speziell die Substituenteneffekte und das jeweilige Ausmaß von Cycloaddition (→ **3a-d**, **4b**, **8a,b**) und Photosubstitution (→ **5a,c**, **9a-c**).

Langwellige UV-Bestrahlung (Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W, λ > 313 nm) von 10 mmol **1a-e** mit äquimolaren Mengen **2** in Aceton (200 mL, Solvens und Sensibilisator) ergibt nebeneinander die *cis-anti-cis*- bzw. *cis-syn-cis*-[2+2]-Cycloaddukte **3a-d** bzw. **4b**, ferner die Photosubstitutionsprodukte **5a**, **c**.

Tabelle 1. Präparative Ausbeuten an **3a-d**, **4b** und **5a,c**.

| Edukt | R ¹ | R ² | Produkte; Ausb. [%] | | | |
|-----------|-----------------|-----------------|---------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|
| 1a | H | H | 3a 41 | — | 5a ¹ 1 [a] | 5a ² 7 [b] |
| 1b | CH ₃ | H | 3b 8 | 4b 3 | — | — |
| 1c | H | CH ₃ | 3c 1 | — | 5c 29 [c] | — |
| 1d | CH ₃ | CH ₃ | 3d 7 | — | — | — |
| 1e | NO ₂ | H | — | — | — | — |

[a] **5a**¹: R³ = Br. [b] **5a**²: R³ = 1,3-Dimethyl-5-uracilyl. [c] **5c**: R³ = Br.

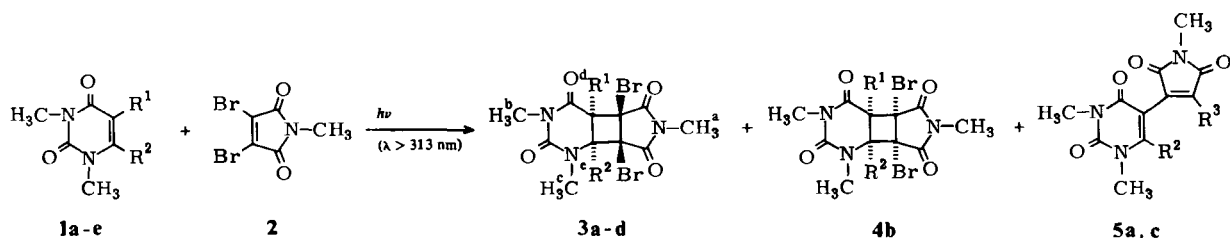
Gemäß Tabelle 1 ist bei der Reaktion von **1a-c** und **2** der sterische Effekt als steuernder Faktor für Richtung und Stereochemie der Verknüpfung anzusehen. Im Vergleich zur Reaktion von **1a** und **2**^[4] sinken die präparativen Ausbeuten an Cycloaddukten **3b**, **d** bei den 5-Methyl-**1b** und 5,6-Dimethyluracilen **1d**, obgleich hier keine ausweichende 5-Substitution^[4] möglich ist. Die Einführung des sperrigen und elektronenziehenden 5-Nitrorestes unterdrückt jegliche Photoreaktion^[9]. Aus dem sterisch gehinderten 6-Methyluracil **1c** entstehen mit **2** dagegen nur Spuren an Cycloaddukt **3c**, daneben ausschließlich das 5-Substitutionsprodukt **5c**. Diese Befunde decken sich mit Beobachtungen zur Abhängigkeit der Uracil-Photodimerisierung^[10] von den Substituenten an C-5 und C-6.

Auch die *N*-Substitution der Dichlormaleinimide **7a-c** ist von signifikantem Einfluß (siehe Tabelle 2). **2** reagiert

[*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. G. Szilágyi [***]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Photochemie von Heterocyclen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 10. Mitteilung: [1].

[***] Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung 1979/1980.



bekanntlich mit **6** und **1a** bei Belichtung ausschließlich unter Cycloaddition^[1,4]. Die Photoreaktion von **7a, b** mit **1a, c** führt stattdessen lediglich zu Substitutionsprodukten, wobei elektronenziehende Reste am Arylrest (**7a, b**) die Substitutionstendenz deutlich fördern; Donoren (**7c**) bewirken das Gegenteil. **7a, b** reagieren mit dem 6-Aza-uracil **6** unter glatter [2+2]-Cycloaddition.

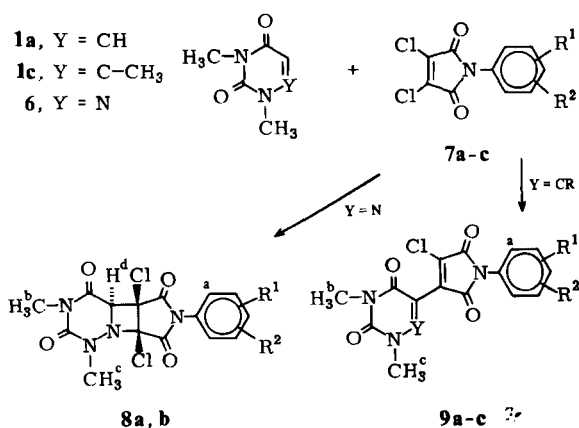


Tabelle 2. Präparative Ausbeuten an **8a, b** und **9a-c**.

| Edukte | R ¹ | R ² | Produkte; Ausb. [%] |
|-------------|----------------|----------------------|---------------------|
| 1a | 7a | 3-Cl | 5-Cl — 9a 31 |
| 1c | 7a | 3-Cl | 5-Cl — 9b 13 |
| 6 | 7a | 3-Cl | 5-Cl 8a 62 — |
| 1a | 7b | 4-CO ₂ Et | H — 9c 6 |
| 6 | 7b | 4-CO ₂ Et | H 8b 47 — |
| 1a/6 | 7c | 4-CH ₃ | H — — |

Die Stereochemie der Verknüpfung von **3a-d** und **8a, b** folgt aus den ¹H-NMR-Daten; analog **3a**^[4] liegt eine *cis-anti-cis*-Verknüpfung vor. **1b** und **2** ergeben neben **3b** das Isomer **4b** mit *cis-syn-cis*-Verknüpfung; das Signal der C-CH₃-Protonen wird entsprechend durch die Nachbarschaft zum Imid-C=O diamagnetisch verschoben (**3b**: δ = 1.67; **4b**: δ = 1.40).

Eingegangen am 7. März 1980,
in veränderter Fassung am 5. März 1982 [Z 412]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 120–127

FT-FIR-spektroskopische Untersuchung von Liganden-freien Metall-Clustern; Einfluß der Matrix auf die Struktur von Cr₃-Molekülen**

Von Geoffrey A. Ozin*, Mark D. Baker, Steven A. Mitchell und Douglas F. McIntosh

Wir berichten hier über IR-Studien an dem Liganden-freien dreiatomigen Metall-Cluster Cr₃, der in festen Argon- oder Xenonmatrices immobilisiert ist. Frisch präparierte Cr/Ar- und Cr/Xe-Matrices, die unter Bedingungen hergestellt wurden, unter denen nur solche mit Cr-Atomen und Cr₂- sowie Cr₃-Spezies entstehen^[1] (Cr:Edelgas = 1:10³ bis 1:10⁴; 12 K), zeigen im IR-Spektrum Banden der Cr-Cr-Streck- und -Deformationsschwingungen zwischen 350 und 95 cm⁻¹. Die FIR-Spektren bei verschiedenen Cr:Ar-Verhältnissen und Temperbedingen sind exemplarisch in Figur 2 dargestellt (Tabelle 1 im Supplement enthält die Zuordnung der Banden zu Schwingungsmoden der verschiedenen Cr₃-Cluster).

Die Struktur der Cr₃-Moleküle wird davon bestimmt, ob sie direkt beim Kondensieren oder erst beim Tempern der Matrices entstehen. So ergibt Cr₃ in frisch hergestellter Xe-Matrix bei 12 K nur eine breite Bande bei 210 cm⁻¹, die von dem einzigen IR-aktiven E'-Schwingungsmodus des cyclischen Cr₃ (gleichseitiges Dreieck, D_{3h}-Symmetrie) herrührt. In einer Ar-Matrix tritt diese Spezies erst nach Tempern bei 40 K auf und verursacht eine Bande bei 215 cm⁻¹ (Fig. 2). Nach Tempern der Xe-Matrices, die D_{3h}-Cr₃ enthalten, bei 25–75 K entstehen Cr₃-Spezies mit Winkeln zwischen 60 und 90° und solche mit ca. 120°. In frisch kondensierten und in bis 25 K getemperten Ar-Matrices sind Cr₃-Moleküle mit größeren Winkeln bevorzugt; zwischen 25 und 40 K wandeln sie sich in die stabileren Cr₃-Cluster mit 60–80°-Winkeln um.

Die Berechnung der Normalkoordinaten von Cr₃ in Abhängigkeit vom Winkel (60–180°) ermöglichte die Zuordnung der FIR-Banden zu den verschiedenen Strukturisomeren und Isotopomeren; letztere liefern einen Beitrag zur Bandenbreite: 8–10 cm⁻¹ bei der ν₁- und ν₃-Streckschwingung und 2–8 cm⁻¹ bei der ν₂-Deformationsschwingung. Das D_{3h}-Isomer von Cr₃ zeigt in Ar und in Xe praktisch gleiche Bandenlagen und -breiten. Demzufolge müssen die Beiträge der Phononenkopplung und/oder der vibronischen Kopplung zur Bandenbreite in beiden Matrices vergleichbar groß aber nicht vernachlässigbar sein. Die Breite der FIR-Banden von Cr₃ in Ar-Matrices bei relativ hoher Cr-Konzentration (Fig. 2A) läßt sich durch Phononenkopplung und/oder vibronische Kopplung, Inhomogenitätseff-

[1] G. Szilágyi, H. Wamhoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1026.

[3] A. Wexler, R. J. Balchunis, J. S. Swenton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 601; A. Wexler, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1602.

[4] G. Szilágyi, H. Wamhoff, P. Sohár, *Chem. Ber.* 107 (1974) 1265.

[9] Über die Photoreaktion von 5- oder 6-halogenierten oder 5,6-dihalogenierten Uracil-Derivaten mit **2** werden wir an anderer Stelle berichten.

[10] Vgl. G. J. Fischer, H. E. Johns in S. Y. Wang: *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, Vol. I, Chemistry, S. 255, Academic Press, New York 1976.

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. M. D. Baker, Dr. D. F. McIntosh
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
Dr. S. A. Mitchell
Chemistry Division, National Research Council of Canada
Sussex Drive, Ottawa (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), Kanada, und dem Connaught-Fonds der Universität Toronto unterstützt. S. A. M. dankt NSERC und Noranda für ein Stipendium. K. Molnar und W. Panning danken wir für technische Hilfe.