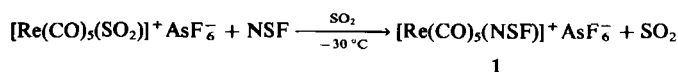


Synthese des Thionitrosylrhenium-Dikations [Re(CO)₅(NS)]²⁺ aus dem Thiazylfluorid-Komplex [Re(CO)₅(NSF)]⁺***

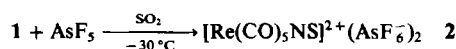
Von Rüdiger Mews* und Chao-shiuan Liu

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]:



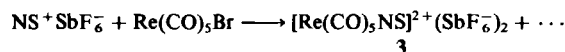
1

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 Dihalogemaleinimiden 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
1d	CH ₃	CH ₃	3d	7	—	29 [c]
1e	NO ₂	H	—	—	—	—

[a] 5a¹: R³ = Br. [b] 5a²: 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.