

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-Azauracil **6** unter glatter [2+2]-Cycloaddition.

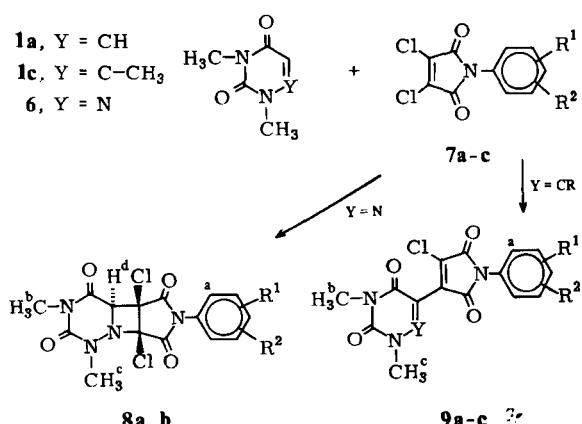


Tabelle 2. Präparative Ausbeuten an **8a, b** und **9a-c**.

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

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**: $\delta = 1.67$; **4b**: $\delta = 1.40$).

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

- [1] G. Szilágyi, H. Wamhoff, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1026.
- [2] 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.
- [3] G. Szilágyi, H. Wamhoff, P. Sohár, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1265.
- [4] Über die Photoreaktion von 5- oder 6-halogenierten oder 5,6-dihalogenierten Uracil-Derivaten mit **2** werden wir an anderer Stelle berichten.
- [5] Vgl. G. J. Fischer, H. E. Johns in S. Y. Wang: *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids, Vol. 1. Chemistry*, S. 255, Academic Press, New York 1976.

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^[1,2] (Cr: Edelgas = 1:10³ bis 1:10⁴; 12 K), zeigen im IR-Spektrum Bänder der Cr-Cr-Streck- und -Deformationsschwingungen zwischen 350 und 95 cm⁻¹. Die FIR-Spektren bei verschiedenen Cr:Ar-Verhältnissen und Temperbedingungen sind exemplarisch in Figur 2 dargestellt (Tabelle 1 im Supplement enthält die Zuordnung der Bänder 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 ν_1 - und ν_3 -Streckschwingung und 2–8 cm⁻¹ bei der ν_2 -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. 2 A) läßt sich durch Phononenkopplung und/oder vibronische Kopplung, Inhomogenitätsef-

[*] 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), Canada, 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.

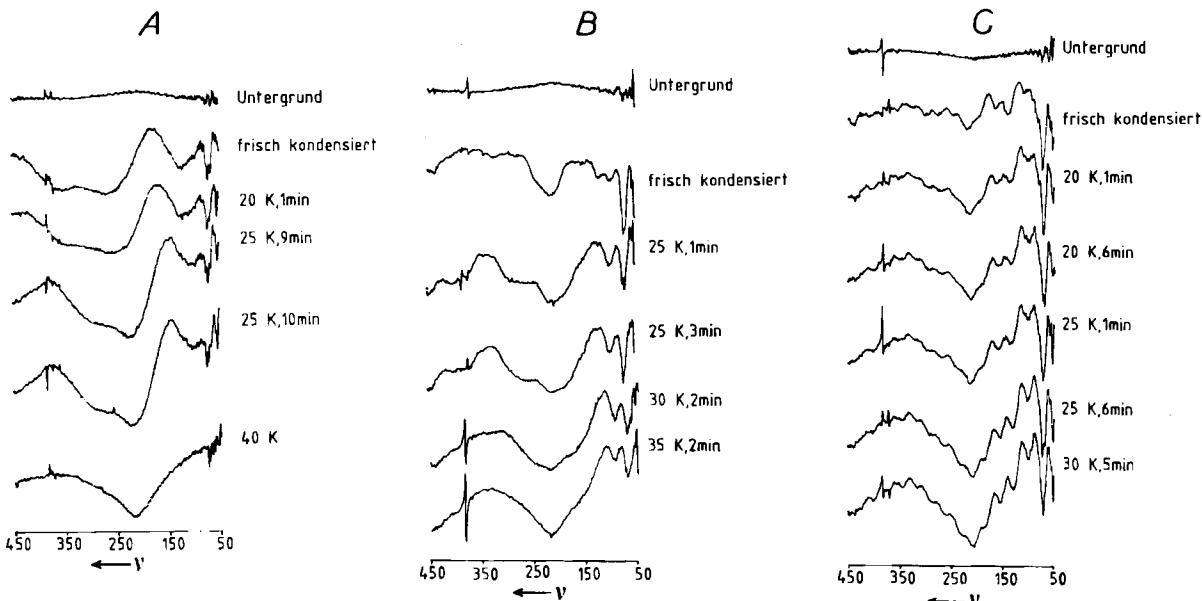


Fig. 2. FT-FIR-Spektren von Cr/Ar-Matrizes bei Cr:Ar-Verhältnissen von ca. $1:10^3$ (A), $2.5:10^4$ (B) und $1:10^4$ (C); die Matrices wurden bei 12 K kondensiert und bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich lange getempert (Angaben in der Fig.). Signal/Signal-Rauschen bei $200 \text{ cm}^{-1} = 0.5\%$.

fekte und Beiträge von Isotopomeren sowie von Struktur-isomeren (Winkel schwankt zwischen 100 und 150° in frisch kondensierten Matrices sowie 60 und 80° in getemperten (40 K) Proben) erklären. Im Gegensatz dazu ergibt Cr₃ in Ar bei hoher Verdünnung besser aufgelöste FIR-Spektren mit schmaleren Banden (Fig. 2C), so daß die Cr₃-Cluster (Winkel von 60 bis mindestens 130°) besser identifiziert werden können. Die Isomere mit größeren Winkeln (100 – 130°) werden bei der Kondensation (12 K, hohe Verdünnung) bevorzugt gebildet; die Isomere mit kleineren Winkeln (60 – 90°) entstehen dann vor allem beim Tempern auf 40 K.

Wir konnten erstmals demonstrieren, daß sich mit der FT-FIR-Spektroskopie Schwingungseigenschaften, Strukturen und Wechselwirkungen mit dem Träger bei Liganden-freien Metall-Clustern untersuchen lassen. Die so erhaltenen Ergebnisse ergänzen die Befunde von Raman-, Resonanz-Raman- und Resonanz-Fluoreszenz-spektroskopischen Studien^[7–9]. Cr₃ kann in Ar- und Xe-Matrizes in Abhängigkeit von der Cr-Konzentration und der thermischen Behandlung in Strukturen vom gleichseitigen Dreieck bis zur fast linearen Anordnung vorliegen (Fig. 4). Der Cr₃-Cluster muß folglich einem äußerst flachen Minimum auf der Energiehyperfläche entsprechen^[10]. Leichte Variation der experimentellen Bedingungen kann eine drasti-

sche Veränderung der Struktur des Clusters hervorrufen. Die Ergebnisse unterstreichen, daß selbst schwache Wechselwirkungen zwischen einem Träger und molekularen Metall-Clustern die elektronischen Eigenschaften, das Schwingungsverhalten und die Struktur solcher Träger-fixer Cluster stark beeinflussen^[17].

Eingegangen am 5. Oktober 1982 [Z 168]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 92–113

- [7] W. Schulze, H. U. Becker, R. Minkwitz, K. Manzel, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 59; W. Krasser, U. Kettler, P. S. Bechthold, *ibid.* 86 (1982) 223.
- [8] M. Moskovits, D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2267.
- [9] K. Manzel, W. Schulze, F. W. Froben, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 557; K. Manzel, U. Engelhardt, H. Abe, W. Schulze, F. W. Froben, *ibid.* 77 (1981) 514; V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 42; F. Ahmed, E. R. Nixon, *ibid.* 75 (1981) 110; V. E. Bondybey, G. P. Schwartz, J. E. Griffiths, *J. Mol. Spectrosc.* 89 (1981) 328; D. D. Stranz, R. K. Khanna, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2116.
- [11] G. A. Ozin, W. Klotzbücher, *J. Mol. Catal.* 3 (1977/78) 195; *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2101; *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2262.
- [16] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4657.
- [17] V. E. Bondybey, L. E. Brus, *Adv. Chem. Phys.* 36 (1980) 269; G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *ACS Symp. Ser.*, im Druck; G. A. Ozin, F. Hugues, D. F. McIntosh, *ACS Symp. Ser.*, im Druck, zit. Lit.

Chromatographische Enantiomerentrennung von cyclischen organischen Verbindungen an einer Λ -Tris(1,10-phenanthrolin)ruthenium(II)-Montmorillonit-Säule

Von Akihiko Yamagishi* und Ryuichiro Ohnishi

Für die chromatographische Trennung enantiomerer organischer Verbindungen gibt es mehrere Methoden^[11]. Wir verwendeten als Adsorbens erstmals einen Ton, der durch einen optisch aktiven Metallkomplex modifiziert wurde.

Eine Säule (1.2 cm äußerer Durchmesser, 3 cm Länge) wurde mit Natriummontmorillonit gefüllt, dessen Kationen zu 67% durch Λ -Ru(phen)₃²⁺^[2] ersetzt waren (Λ - = R-Enantiomer). Auf diese Säule wurden etwa 100 mg der zu

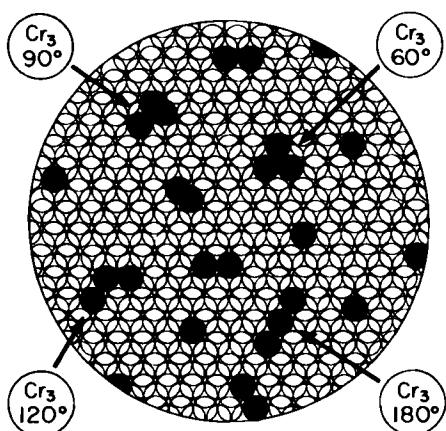


Fig. 4. Mögliche Strukturen (schematisch) von Cr₃-Clustern in Ar- oder Xe-Matrizes.

[*] Dr. A. Yamagishi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)
Dr. R. Ohnishi
Research Institute for Catalysis
Hokkaido University, Sapporo 060 (Japan)