

Discussion

The results listed in Table 1 confirm the increasing stack formation in the Cu(bpy)(5'-NMP) complexes, $IMP^{2\ominus} < AMP^{2\ominus} \approx GMP^{2\ominus}$, and they show in addition that the formation degree of the stack in aqueous solution in all three cases is rather large. It may be added that X-ray crystal studies of $[Cu(H \cdot 5'-AMP)(bpy)(H_2O)_2] \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O^{[12]}$, $[Cu(H \cdot 5'-AMP)(phen)_2] \cdot (NO_3)_2 \cdot 8H_2O^{[13]}$, and of similar mixed ligand complexes^[14] have proven the formation of intramolecular stacks also for the solid state.

It is remarkable that the intramolecular stack of Equilibrium (1) reaches within the error limits the same formation degree for Cu(bpy)(5'-GMP) and Cu(bpy)(5'-AMP). Indeed, the mentioned order warrants attention as it differs from that observed for the self-stacking tendency of the corresponding base residues (which occurs head-to-tail): inosine ($K = 3.3 M^{-1}$) < guanosine ($8 M^{-1}$) < adenosine ($15 M^{-1}$)^[5]. This observation indicates that in the stack formation donor-acceptor effects are involved because these evidently change in the two compared stacking processes. Furthermore, the results confirm earlier observations^[4,5,7,15] that a metal ion-bridge facilitates stacking interactions.

All the mentioned effects certainly influence the recognition reactions of the base moieties in enzymic reactions of nucleotides, as well as those of nucleic acids with other substances. The occurrence of nucleic base interactions with amino acid side chains^[4,7] in enzymes is well-known^[16], as is the intercalation of bpy, phen, and related ligands^[17] into nucleic acids, especially into DNA.

Received: February 9, 1990 [FC 184]

[1] S.S. Massoud, R. Tribolet, H. Sigel, *Eur. J. Biochem.* 187 (1990) 387.
 [2] P. D. Boyer, *Biochemistry* 26 (1987) 8503.
 [3] R. B. Martin, *Met. Ions Biol. Syst.* 23 (1988) 315.
 [4] H. Sigel in T. D. Tullius (Ed.): *Metal-DNA Chemistry*, ACS Symp. Ser. No. 402, Washington DC (1989), p. 159.
 [5] H. Sigel, *Biol. Trace Element Res.* 21 (1989) 49.
 [6] H. Sigel, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 453.
 [7] a) H. Sigel, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 923; b) H. Sigel, R. Tribolet, O. Yamauchi, *Comments Inorg. Chem.*, in press.
 [8] S.S. Massoud, H. Sigel, *Inorg. Chim. Acta* 159 (1989) 243.
 [9] The source of the NMPs is the same as previously, and the determinations of equilibrium constants via potentiometric pH titrations were carried out exactly as described^[11,8].

[10] a) Cu(bpy)^{2\oplus} is practically completely formed^[8]. In the calculations for Equation (2) H^\oplus , $H_2(NMP)$, $H(NMP)^\ominus$, $NMP^{2\ominus}$, Cu(bpy)^{2\oplus}, and Cu(bpy)(NMP) are taken into account^[1,8]. The acidity constants are based on direct pH-meter reading, i.e. they are defined for H^\oplus activity (so-called «mixed» or Brønsted constants): $K_{H_2(NMP)}^H = [H^\oplus][H(NMP)^\ominus]/[H_2(NMP)]$ and $K_{H(NMP)}^H = [H^\oplus][NMP^{2\ominus}]/[H(NMP)^\ominus]$. - b) In the Cu^{2\oplus} complexes of $IMP^{2\ominus}$, $GMP^{2\ominus}$, and $AMP^{2\ominus}$ macrochela formation with N-7 of the purine moiety occurs^[4,10c]; however, N-7 is released from the coordination sphere of metal ions upon formation of mixed ligand complexes^[4]. - c) H. Sigel, S.S. Massoud, R. Tribolet, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6857.
 [11] R. B. Martin, H. Sigel, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1988) 285.
 [12] K. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7106.
 [13] K. Aoki, H. Yamazaki, *Nippon Kagaku Kaishi* (1988) 611.
 [14] a) P. Orioli, R. Cini, D. Donati, S. Mangani, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4446; b) W.S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 460; c) W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 863.
 [15] a) H. Sigel, *Chimia* 41 (1987) 11; b) H. Sigel, R. Malini-Balakrishnan, U. K. Häring, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5137.
 [16] a) D. C. Fry, D. M. Byler, H. Susi, E. M. Brown, S. A. Kuby, A. S. Mildvan, *Biochemistry* 27 (1988) 3588; b) M. I. Khamis, J. R. Casas-Finet, A. H. Maki, *J. Biol. Chem.* 262 (1987) 1725; c) M. Vašák, K. Nagayama, K. Wüthrich, M. L. Mertens, J. H. R. Kägi, *Biochemistry* 18 (1979) 5050.
 [17] a) L. A. Basile, J. K. Barton, *Met. Ions Biol. Syst.* 25 (1989) 31; b) C. Hélène, G. Lancelot, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 39 (1982) 1.

Chimia 44 (1990) 57-58
 © Schweizerischer Chemiker-Verband: ISSN 0009-4293

Herstellung von $[(CH_3)_3Si]_2NSe_xN[Si(CH_3)_3]_2$ (x = 1, 2) und neuen Se-S-N-Heterocyclen

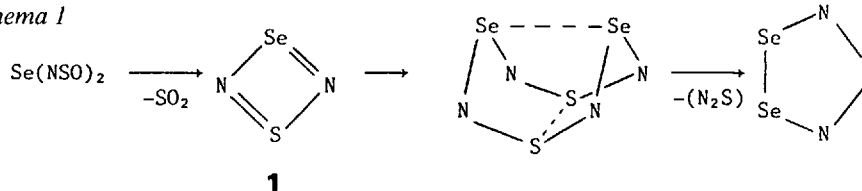
Alois Haas* und Jörg Kasproski

Abstract: Reaction of $Se(NSO)_2$ with $TiCl_4$ yields the four-membered ring SeN_2S (1) which was isolated as the adduct $SeSN_2 \cdot TiCl_4$ (2). This adduct forms with AsF_5 (molar ratio 1:1) in SO_2 the ionic compound $[Se_3N_3]^\oplus[AsF_6]^\ominus$ showing a cage structure for the cation (3). The covalent isomer (4b) of the ionic $[ClSe_2N_2S]^\oplus Cl^\ominus$ (4a) is obtained from $Se(NSO)_2$ and $POCl_3$. Lithium bis(trimethylsilyl)amid reacted with Se_2Cl_2 (molar ratio 2:1) to give the bis(disilylamido)-derivatives of Se_x , x = 1, 2. The monoselenium derivative (5a) forms with $SeCl_4$ in good yields explosive Se_4N_4 and with SCl_2 a salt $\{SeS_2N_2Cl\}_2$ (6) of unknown structure.

Umsetzungen von Bis(sulfinylamido)-selen mit MF_5 (M = As, Sb, Nb) oder MCl_5 (M = P, Sb) führten zu den Cyclothiadiselenazanium-Kationen^[1] $[Se_2N_2S]_2^\oplus$, $[XSe_2N_2S]^\oplus$ (X = Cl, Br) und $[Se_2N_2S]_2^\oplus$.

Wir vermuteten, dass diese Fünfringe über die in Schema 1 angegebenen Zwischenstu-

Schema 1



fen entstehen. Es ist nun gelungen, das postulierte Selen-schwefeldinitrid (1) als Addukt $SeSN_2 \cdot TiCl_4$ bei der Umsetzung von $Se(NSO)_2$ mit $TiCl_4$ in CH_2Cl_2 gemäss Schema 2 zu isolieren. Das gelb-orange Pulver schmilzt unter Zersetzung bei $250^\circ C$ und wurde durch vollständige Elementaranalyse sowie IR- und Raman-Spektrum charakterisiert. Im Massenspektrum erscheinen neben den Fragmenten der Lewis-Säure die Bruchstücke $SeNS^+$, SeN^+ , SN^+ und Se^+ . Durch Röntgen-Pulveranalysen lässt sich zeigen, dass aus S_2N_2 und $TiCl_4$ hergestelltes $S_2N_2 \cdot TiCl_4$ ^[2] mit dem homologen Addukt 2 isostrukturell ist. Einkristalle von 2 konnten bisher nicht erhalten werden, da es weder sublimiert noch in gebräuchlichen Solventien löslich ist.

Beim Versuch, $TiCl_4$ in 2 durch AsF_5 zu ersetzen, bildeten sich hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung $Se_3N_3[AsF_6]$, die bei $161-163^\circ C$ schmelzen. IR- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen

* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
 Ruhr-Universität Bochum
 Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1
 (Bundesrepublik Deutschland)

Discussion

The results listed in Table 1 confirm the increasing stack formation in the Cu(bpy)(5'-NMP) complexes, $IMP^{2\ominus} < AMP^{2\ominus} \approx GMP^{2\ominus}$, and they show in addition that the formation degree of the stack in aqueous solution in all three cases is rather large. It may be added that X-ray crystal studies of $[Cu(H \cdot 5'-AMP)(bpy)(H_2O)_2] \cdot (NO_3)_2 \cdot 6H_2O^{[12]}$, $[Cu(H \cdot 5'-AMP)(phen)_2] \cdot (NO_3)_2 \cdot 8H_2O^{[13]}$, and of similar mixed ligand complexes^[14] have proven the formation of intramolecular stacks also for the solid state.

It is remarkable that the intramolecular stack of Equilibrium (1) reaches within the error limits the same formation degree for Cu(bpy)(5'-GMP) and Cu(bpy)(5'-AMP). Indeed, the mentioned order warrants attention as it differs from that observed for the self-stacking tendency of the corresponding base residues (which occurs head-to-tail): inosine ($K = 3.3 M^{-1}$) < guanosine ($8 M^{-1}$) < adenosine ($15 M^{-1}$)^[5]. This observation indicates that in the stack formation donor-acceptor effects are involved because these evidently change in the two compared stacking processes. Furthermore, the results confirm earlier observations^[4,5,7,15] that a metal ion-bridge facilitates stacking interactions.

All the mentioned effects certainly influence the recognition reactions of the base moieties in enzymic reactions of nucleotides, as well as those of nucleic acids with other substances. The occurrence of nucleic base interactions with amino acid side chains^[4,7] in enzymes is well-known^[16], as is the intercalation of bpy, phen, and related ligands^[17] into nucleic acids, especially into DNA.

Received: February 9, 1990 [FC 184]

[1] S.S. Massoud, R. Tribolet, H. Sigel, *Eur. J. Biochem.* 187 (1990) 387.
 [2] P. D. Boyer, *Biochemistry* 26 (1987) 8503.
 [3] R. B. Martin, *Met. Ions Biol. Syst.* 23 (1988) 315.
 [4] H. Sigel in T. D. Tullius (Ed.): *Metal-DNA Chemistry*, ACS Symp. Ser. No. 402, Washington DC (1989), p. 159.
 [5] H. Sigel, *Biol. Trace Element Res.* 21 (1989) 49.
 [6] H. Sigel, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 453.
 [7] a) H. Sigel, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 923; b) H. Sigel, R. Tribolet, O. Yamauchi, *Comments Inorg. Chem.*, in press.
 [8] S.S. Massoud, H. Sigel, *Inorg. Chim. Acta* 159 (1989) 243.
 [9] The source of the NMPs is the same as previously, and the determinations of equilibrium constants via potentiometric pH titrations were carried out exactly as described^[11,8].

[10] a) Cu(bpy)^{2\oplus} is practically completely formed^[8]. In the calculations for Equation (2) H^{\oplus} , $H_2(NMP)$, $H(NMP)^{\oplus}$, $NMP^{2\oplus}$, Cu(bpy)^{2\oplus}, and Cu(bpy)(NMP) are taken into account^[1,8]. The acidity constants are based on direct pH-meter reading, i.e. they are defined for H^{\oplus} activity (so-called «mixed» or Brønsted constants): $K_{H_2(NMP)}^H = [H^{\oplus}][H(NMP)^{\oplus}]/[H_2(NMP)]$ and $K_{H(NMP)}^H = [H^{\oplus}][NMP^{2\oplus}]/[H(NMP)^{\oplus}]$. - b) In the Cu^{2\oplus} complexes of $IMP^{2\oplus}$, $GMP^{2\oplus}$, and $AMP^{2\oplus}$ macrochela formation with N-7 of the purine moiety occurs^[4,10c]; however, N-7 is released from the coordination sphere of metal ions upon formation of mixed ligand complexes^[4]. - c) H. Sigel, S.S. Massoud, R. Tribolet, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6857.
 [11] R. B. Martin, H. Sigel, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1988) 285.
 [12] K. Aoki, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7106.
 [13] K. Aoki, H. Yamazaki, *Nippon Kagaku Kaishi* (1988) 611.
 [14] a) P. Orioli, R. Cini, D. Donati, S. Mangani, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4446; b) W.S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 460; c) W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 863.
 [15] a) H. Sigel, *Chimia* 41 (1987) 11; b) H. Sigel, R. Malini-Balakrishnan, U. K. Häring, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5137.
 [16] a) D. C. Fry, D. M. Byler, H. Susi, E. M. Brown, S. A. Kuby, A. S. Mildvan, *Biochemistry* 27 (1988) 3588; b) M. I. Khamis, J. R. Casas-Finet, A. H. Maki, *J. Biol. Chem.* 262 (1987) 1725; c) M. Vašák, K. Nagayama, K. Wüthrich, M. L. Mertens, J. H. R. Kägi, *Biochemistry* 18 (1979) 5050.
 [17] a) L. A. Basile, J. K. Barton, *Met. Ions Biol. Syst.* 25 (1989) 31; b) C. Hélène, G. Lancelot, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 39 (1982) 1.

Chimia 44 (1990) 57-58
 © Schweizerischer Chemiker-Verband: ISSN 0009-4293

Herstellung von $[(CH_3)_3Si]_2NSe_xN[Si(CH_3)_3]_2$ (x = 1, 2) und neuen Se-S-N-Heterocyclen

Alois Haas* und Jörg Kasproski

Abstract: Reaction of $Se(NSO)_2$ with $TiCl_4$ yields the four-membered ring SeN_2S (1) which was isolated as the adduct $SeSN_2 \cdot TiCl_4$ (2). This adduct forms with AsF_5 (molar ratio 1:1) in SO_2 the ionic compound $[Se_3N_3]^{\oplus}[AsF_6]^{-}$ showing a cage structure for the cation (3). The covalent isomer (4b) of the ionic $[ClSe_2N_2S]^{\oplus}Cl^{-}$ (4a) is obtained from $Se(NSO)_2$ and $POCl_3$. Lithium bis(trimethylsilyl)amid reacted with Se_2Cl_2 (molar ratio 2:1) to give the bis(disilylamido)-derivatives of Se_x , x = 1, 2. The monoselenium derivative (5a) forms with $SeCl_4$ in good yields explosive Se_4N_4 and with SCl_2 a salt $\{SeS_2N_2Cl\}_2$ (6) of unknown structure.

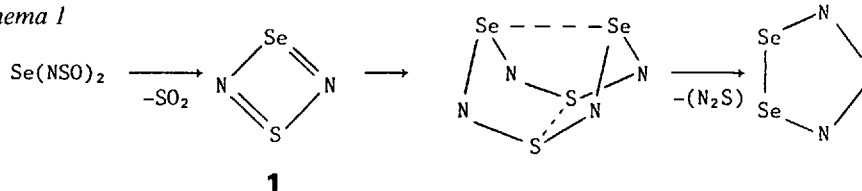
Umsetzungen von Bis(sulfinylamido)-selenen mit MF_5 (M = As, Sb, Nb) oder MCl_5 (M = P, Sb) führten zu den Cyclothiadiselenazanium-Kationen^[1] $[Se_2N_2S]_2^{\oplus}$, $[XSe_2N_2S]^{\oplus}$ (X = Cl, Br) und $[Se_2N_2S]_2^{\oplus}$.

Wir vermuteten, dass diese Fünfringe über die in Schema 1 angegebenen Zwischenstu-

fen entstehen. Es ist nun gelungen, das postulierte Selen-schwefeldinitrid (1) als Addukt $SeSN_2 \cdot TiCl_4$ bei der Umsetzung von $Se(NSO)_2$ mit $TiCl_4$ in CH_2Cl_2 gemäss Schema 2 zu isolieren. Das gelb-oranger Pulver schmilzt unter Zersetzung bei 250°C und wurde durch vollständige Elementaranalyse sowie IR- und Raman-Spektrum charakterisiert. Im Massenspektrum erscheinen neben den Fragmenten der Lewis-Säure die Bruchstücke $SeNS^+$, SeN^+ , SN^+ und Se^+ . Durch Röntgen-Pulveranalysen lässt sich zeigen, dass aus S_2N_2 und $TiCl_4$ hergestelltes $S_2N_2 \cdot TiCl_4$ ^[2] mit dem homologen Addukt 2 isostrukturell ist. Einkristalle von 2 konnten bisher nicht erhalten werden, da es weder sublimiert noch in gebräuchlichen Solventien löslich ist.

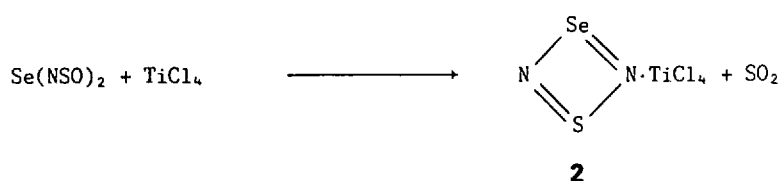
Beim Versuch, $TiCl_4$ in 2 durch AsF_5 zu ersetzen, bildeten sich hellgelbe Kristalle der Zusammensetzung $Se_3N_3[AsF_6]$, die bei 161-163°C schmelzen. IR- und ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Schema 1



* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
 Ruhr-Universität Bochum
 Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1
 (Bundesrepublik Deutschland)

Schema 2



Schema 3



weisen auf eine ionische Verbindung $[\text{SeS}_3\text{N}_3]^{\oplus}[\text{AsF}_6]^{-}$ (**3**) hin; die Ähnlichkeit der IR-Spektren von **3** und $[\text{S}_4\text{N}_3]^{\oplus}[\text{AsF}_6]^{-}$ [8] ist ein Indiz dafür, dass das Kation in **3** dem Bicyclus $[\text{S}_4\text{N}_3]^{\oplus}$ entspricht und die Struktur **3a** oder **3b** hat. Eine Röntgen-Strukturanalyse [9] ermöglichte die Entscheidung für Bicyclus **3a**, in dem das Selenatom eine Brückenkopfsposition einnimmt.

Bei Umsetzungen von Se(NSO)_2 mit PCl_5 oder SeCl_4 konnte die Verbindung $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ [11] in Form von Einkristallen isoliert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse [3] ergab, dass es sich hierbei um das ionische Isomer $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}\text{Cl}^{-}$ (**4a**) handelt. Im Kation betragen die Atomabstände $d(\text{Se}-\text{Se}) = 2.415(1) \text{ \AA}$, $d(\text{Se}-\text{N}) = 1.813(3)$ bzw. $1.820(2) \text{ \AA}$, $d(\text{S}-\text{N}) = 1.578(3)$ bzw. $1.545(3) \text{ \AA}$ und $d(\text{Se}-\text{Cl}) = 2.265(1) \text{ \AA}$. Der kürzeste Se-Anion-Abstand beträgt $d(\text{Se}-\text{Cl}^{-}) = 2.825(1) \text{ \AA}$. Mit POCl_3 reagiert Se(NSO)_2 hingegen unter Bildung eines orange-roten kristallinen

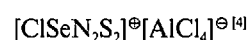
Produkts derselben stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ (**4b**). Aus den unterschiedlichen, dennoch aber ähnlichen IR-Spektren von **4a** und **4b** [**4a**: 1017 (m), 915 (s), 612 (s), 591 (m), 464 (w) cm^{-1} ; **4b**: 1012 (m), 908 (s), 612 (s), 607 (s), 600 (m), 476 (w), 473 (w) cm^{-1}] schliessen wir auf das Vorliegen der in Schema 4 formulierten Isomere. Erstmals wurde eine Ionenkovalenz-Isomerie bei Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen am Beispiel von $\text{N}_2\text{S}_2\text{SeCl}_2$ [6] beobachtet. Die Röntgen-Strukturanalyse dieser Substanz bewies, dass im Einkristall sowohl die ionische Form $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^{\oplus}\text{Cl}^{-}$ als auch die kovalente Form $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ vorliegen [5].

Mit dem Bis(disilylamido)selen **5a** haben wir nun ein weiteres Synthon zur Herstellung Se-S-N- oder Se-N-Heterocyclen gefunden. Das Monoselendiamid **5a** entsteht neben dem entsprechenden Diselendiamid **5b** bei der Umsetzung von Se_2Cl_2 mit $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ gemäss Schema 5. Das Produkt **5a** lässt sich als farblose Kristalle,

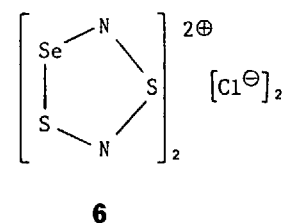
Schmelzpunkt $68-69^\circ\text{C}$, isolieren (Ausbeute 16%), **5b** wird als gelbes Öl erhalten (Ausbeute 21%). Beide Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-, ^1H -NMR-, ^{77}Se -NMR- und Massenspektren charakterisiert.

Bei der Umsetzung von **5a** mit SeCl_4 entsteht unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lediglich das explosive Se_4N_4 , das IR-spektroskopisch (KBr-Pressling) identifiziert [6] wurde.

Anders verlaufen Reaktionen von **5a** mit SCL_2 : Ausgehend vom Molverhältnis 1:2 erhält man als Produkt ein braunes Pulver der Zusammensetzung $\text{SeS}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Aus einem Vergleich des IR-Spektrums dieser Substanz mit dem von Salzen des Dikations $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2\oplus}$ [7] sowie mit dem erst kürzlich publizierten von

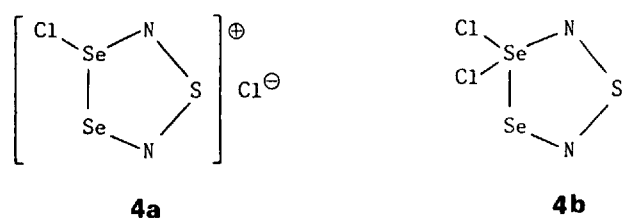


lässt sich der Strukturvorschlag **6** herleiten [$\nu(\text{Se}-\text{N})$ bei 606 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{S}-\text{N})$ bei 938 cm^{-1} und vermutlich $\nu(\text{S}-\text{N})$ bei 708 cm^{-1} als charakteristische intensive Banden]. Die Frage, wie die beiden Fünfringe in **6** miteinander verknüpft sind, ist noch ungeklärt.

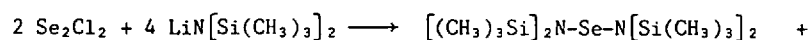


Eingegangen am 8. März 1990 [FC 186]

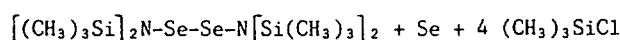
Schema 4



Schema 5



5a



5b

- [1] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* 42 (1988) 343.
- [2] H. W. Roesky, J. Anhaus, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 75.
- [3] C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] A. Appleby, T. Chivers, J. F. Fait, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1596.
- [5] J. P. Kent, *Dissertation*, McMaster University, Hamilton, Ontario (1984).
- [6] J. Adel, C. Ergezinger, R. Figge, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 639.
- [7] G. Wolmershäuser, C. R. Brulet, G. B. Street, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3586.
- [8] W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. B37* (1982) 1388.