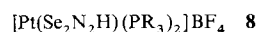
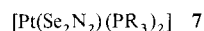


stabil sind. Dennoch ist der eben beschriebene Syntheseweg nicht sonderlich zufriedenstellend, da  $\text{Se}_4\text{N}_4$  äußerst gefährlich und die Ausbeute niedrig ist (die Gesamtausbeute an **6** beträgt ca. 2%). Wir haben deshalb eine neue Methode unter Verwendung von flüssigem Ammoniak entwickelt.

Nach Zugabe von  $\text{SeCl}_4$  zu flüssigem Ammoniak erhält man eine blaßorange Lösung und einen grünen Niederschlag (**Vorsicht:** Dieser Niederschlag kann bei Raumtemperatur oder beim Versetzen mit Wasser heftig explodieren!), der nach Erwärmen auf Raumtemperatur in einem Druckgefäß  $\text{Se}_4\text{N}_4$  liefert. Wenn jedoch **2** zu dem Reaktionsgemisch in flüssigem Ammoniak gegeben wird, isoliert man nach Erwärmen auf Raumtemperatur im Argonstrom **7** in bis zu 74% Ausbeute. **7** kann zu **8** protoniert werden (ca. 70%



Ausbeute; NMR-spektroskopisch: quantitative Umsetzung). Diese neue Eintopfsynthese ist sehr bequem, relativ ungefährlich und macht präparativ nutzbare Mengen von Metall-Selen-Stickstoff-Verbindungen zugänglich, die zum Aufbau neuer Heterocyclen dienen könnten. Die Existenz von **4–8** legt die Erschließung einer vielfältigen Chemie der Se-N-Anionen nahe.

#### Experimentelles

**6:** Das Gemisch aus 90 mg (0.24 mmol)  $\text{Se}_4\text{N}_4$  und 200 mg (0.24 mmol) **3** in 25 mL  $\text{CHCl}_3$  wurde ca. 12 h auf 90 °C erhitzt. Es resultierte eine dunkle Lösung und ein schwarzer Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die Lösung durch Kieselgur filtriert und auf eine „bio-beads“-Gelpermationssäule (S-X8) gegeben, von der sie mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert wurde. Dabei bildeten sich drei Zonen, von denen die am langsamsten wandernde (violett-blauer Farbe) gesammelt und im Vakuum getrocknet wurde. Man erhielt ein Gemisch aus **4** und **5** (17 mg). [An dieser Stelle können **4** und **5** durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt werden. Die violette Spezies **5** ( $R_f \approx 0.2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluens) wurde massenspektrometrisch ( $m/z$  556 ( $M^+$ ); 426 ( $[\text{Pt}(\text{SeN})(\text{PMe}_2\text{Ph})]^\oplus$ ) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ( $\delta = -26.3$ ;  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 3178 \text{ Hz}$ ) identifiziert.] Das Gemisch aus **4** und **5** wurde in 20 mL THF gelöst und mit 1 mL einer 0.03 M Lösung von  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in THF versetzt. Die dunkelviolette Farbe des Gemisches wechselte sofort nach blaßrot, später nach gelb-orange. Nach 20 min Rühren wurde das Volumen im Vakuum auf 1 mL eingengt und das Rohprodukt nach Zugabe von Hexan als blaßrosa-oranger Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6** wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erhalten.

**7**,  $\text{PR}_3 = 1/2 \text{ dppe}$ : 0.60 g (19.8 mmol)  $\text{SeCl}_4$  wurden bei –78 °C vorsichtig in kleinen Portionen zu 30 mL flüssigem Ammoniak gegeben. Man erhielt einen grünen Feststoff und eine blaßorange Lösung. 0.21 g (3.15 mmol)  $[\text{PtCl}_2 \text{ dppe}]$  wurden hinzugefügt. Die Suspension wurde 2 h bei –78 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur gebracht (ca. 0.5 h), wobei das Ammoniak im Argonstrom verdampfte. Man erhielt einen orange-grünen Feststoff. Extraktion mit 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Filtration durch Kieselgur/Glaswolle ergab eine orange Lösung, aus der nach Übersichten mit 50 mL Petrolether orange Kristalle von **7**,  $R = 1/2 \text{ dppe}$ , kristallisierten (0.184 g, 74%). Es wurden zufriedenstellende Elementaranalysen und die erwarteten IR-, Massen- sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\delta = 45.7$ , 37.1;  $^2J(\text{P}, \text{P}) = 10$ ,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 2817$ , 2627 Hz) erhalten.

**8**,  $\text{PR}_3 = 1/2 \text{ dppe}$ : Zu 0.057 mmol **7**,  $\text{PR}_3 = 1/2 \text{ dppe}$ , gelöst in 10 mL THF/Benzol (1/1) wurden drei Tropfen  $\text{HBF}_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$  (85proz. in Ether, Aldrich) gegeben. Diese Lösung wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt, wobei die Farbe der Lösung von hellorange nach grünbraun wechselte. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wurde in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhielt grüne Kristalle von **8**,  $\text{PR}_3 = 1/2 \text{ dppe}$ , (0.040 mmol, 71%, quantitativ laut  $^{31}\text{P}$ -NMR), die zufriedenstellende Elementaranalysen und die erwarteten IR-, Massen- sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\delta = 48.9$ , 36.2;  $^2J(\text{P}, \text{P}) = 10$ ,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}) = 2698$ , 3094 Hz) lieferten.

Die Komplexe mit anderen Phosphan-Liganden wurden analog in Gesamtausbeuten von 25–40% hergestellt.

Eingegangen am 13. März 1989 [Z 3230]

[1] R. Jones, P. F. Kelly, C. P. Warrens, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 711.

[2] R. Jones, P. F. Kelly, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 803.

[3] J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Chimia* 42 (1988) 70.

[4] J. M. Jolliffe, P. F. Kelly, J. D. Woollins, unveröffentlicht.

[5] M. B. Hursthouse, M. Motevalli, P. F. Kelly, J. D. Woollins, *Polyhedron*, im Druck.

[6] P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

[7] Kristallstrukturdaten von **6**,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{PtSe}_2$ ,  $M = 693.8$ : monoklin,  $a = 24.331(10)$ ,  $b = 10.088(5)$ ,  $c = 19.409(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.35(3)^\circ$ ,  $V = 4231 \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $I2/a$  (es wurde die raumzentrierte Zelle gewählt, da die C-Flächen-zentrierte Zelle einen Winkel  $\beta$  von  $131.8^\circ$  aufwies),  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.18 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 193$ . Nicolet-R3m-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop bis zu einem  $R$ -Wert von 0.049 verfeinert (1982 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe beobachtet [ $\theta \leq 50^\circ$ ,  $|F_0| > 3 \sigma(|F_0|)$ ]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[8] In Übereinstimmung mit unserem Befund bei **1** liegt das H an N(1) beträchtlich außerhalb der  $\text{PtE}_2\text{N}_2$ -Ebene ( $E = \text{S, Se}$ ). Wir haben dieses Phänomen nun in einer ausreichenden Zahl von Fällen beobachtet, um von der Realität dieses Effektes überzeugt zu sein.

[9] In  $[\text{Pt}(\text{S}_2\text{N}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Cl} \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$  sind die entsprechenden Werte 3.48 und  $3.50 \text{ \AA}$  [2].

### N-Arylierung und N,N-Dibenzilylierung von koordinativ gebundenem $\text{N}_2$ mit organischen Halogeniden; Unterschiede in der Reaktivität von *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Me}_8[16]\text{anS}_4)]$ und seinen Phosphan-Analoga \*\*

Von Toshikatsu Yoshida\*, Tomohiro Adachi, Tatsuo Ueda, Manabu Kaminaka, Nobuyoshi Sasaki, Taiichi Higuchi, Takayuki Aoshima, Izumi Mega, Yasushi Mizobe und Masanobu Hidai\*

Die Bildung von C-N-Bindungen durch Reaktion von  $\text{N}_2$ , das an Übergangsmetallzentren koordiniert ist, und organischen Verbindungen wurde im Hinblick auf die Entwicklung neuer Syntheseverfahren für Organostickstoffverbindungen intensiv studiert<sup>[1–5]</sup>. Dabei fand man, daß viele organische Verbindungen, etwa  $\text{RX}$  ( $R = \text{Alkyl, Acyl}$ ) und Säureanhydride, mit  $\text{Mo}^0$ -,  $\text{W}^0$ - und  $\text{Re}^I$ - $\text{N}_2$ -Phosphan-Komplexen zu Organodiazenido- und/oder -hydrazido-Komplexen reagieren. Bisher gelangen, abgesehen von der über den Diazenido-Komplex  $[\text{WX}(\text{N}_2\text{H})(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) indirekt verlaufenden N-Arylierung mit dem sehr stark elektrophilen Arylfluorid 2,4-( $\text{NO}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ <sup>[6,7]</sup>, jedoch mit Aryl X und  $\text{PhCH}_2\text{X}$  keine N-Arylierungen bzw. N-Benzilylierungen von koordiniertem  $\text{N}_2$ <sup>[2,3]</sup>.

Kürzlich berichteten wir über die Synthese des neuen Molybdän(0)-distickstoff-Komplexes *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{Me}_8[16]\text{anS}_4)]$  **1** mit dem vierzähligen Thiokronenether-

[\*] Prof. Dr. T. Yoshida, T. Adachi, T. Ueda, M. Kaminaka, N. Sasaki  
Department of Chemistry, Faculty of Integrated Arts and Sciences  
University of Osaka Prefecture  
Sakai, Osaka 591 (Japan)

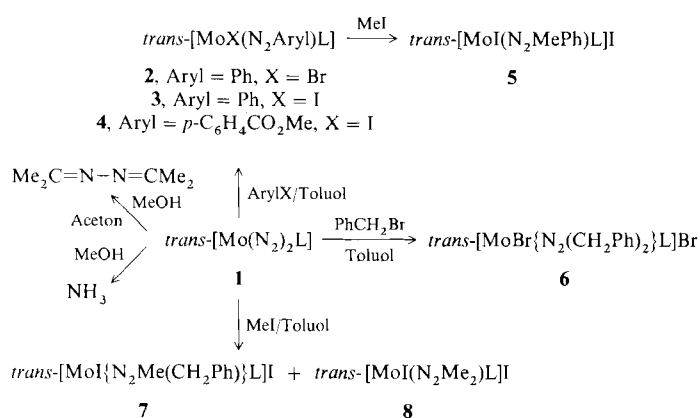
Prof. Dr. T. Higuchi  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka City University  
Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)

Prof. Dr. M. Hidai, T. Aoshima, I. Mega, Dr. Y. Mizobe  
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering  
Tokyo University  
Hongo, Tokyo 113 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministry of Education, Science, and Culture (Grant-in-Aid for Scientific Research No. 61125004) und der Asahi Glass Foundation for Industrial Technology (*M. H.*) gefördert. –  $\text{Me}_8[16]\text{anS}_4 = 3,3,7,7,11,11,15,15$ -Octamethyl-1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecan

Liganden  $\text{Me}_8[16]\text{anS}_4$  und über dessen  $p_\pi$ -Elektronendonoreigenschaften<sup>[10]</sup>, die ihn von Phosphanen unterscheidet. Im Vergleich zu den Phosphan-Analoga  $\text{trans}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$ ) ist **1** sehr nucleophil, was sich etwa in der leichten  $N,N$ -Dimethylierung des koordinativ gebundenen  $\text{N}_2$  in **1** mit  $\text{MeBr}$  unter Normalbedingungen zeigt. Uns gelang nun erstmalig die  $N$ -Arylierung und  $N,N$ -Dibenzylie- rung des koordinativ gebundenen Distickstoffs in **1** mit entsprechenden Halogeniden zu Aryldiazenido- bzw. Dibenzylhydrazido-Komplexen. Zur Verdeutlichung der Reaktivitätsunterschiede zwischen **1** und seinen Phosphan-Analoga wurde weiterhin die Freisetzung von  $\text{NH}_3$  und Acetonazin aus **1** untersucht.

Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten  $\text{PhX}$  in Toluol unter Normalbedingungen (keine besondere Bestrahlung) ergab nach 10 h die Phenylidiazenido-Komplexe **2** (17%) und **3** (26%)<sup>[11]</sup> sowie Biphenyl (Schema 1). Mit dem aktiveren Arylhalogenid  $p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$  wurde in etwas besserer Ausbeute (32%) **4** erhalten.



Schema 1.  $\text{L} = \text{Me}_8[16]\text{anS}_4$ .

Die Bildung der Aryldiazenido-Komplexe wurde durch die Umsetzung von **3** mit  $\text{MeI}$  bei 20 °C zum Hydrazido-Komplex **5** sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **4** (Abb. 1) eindeutig bewiesen<sup>[12]</sup>. Der Komplex **4** hat

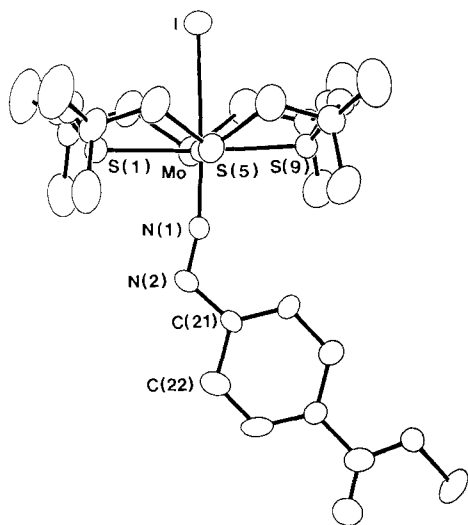


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo-S1 2.435(4), Mo-S5 2.443(3), Mo-S9 2.440(4), Mo-I 2.925(2), Mo-N1 1.775(11), N1-N2 1.257(15), N2-C21 1.369(17), S1-Mo-S5 90.0(1), S5-Mo-S9 90.0(1), I-Mo-N1 176.9(4), Mo-N1-N2 168.6(10), N1-N2-C21 117.6(11).

eine leicht verzerrte oktaedrische Geometrie, wobei die vier S-Atome äquatoriale und die Liganden  $p\text{-N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$  und I axiale Positionen einnehmen. Die „all-up“-Konformation des Liganden  $\text{Me}_8[16]\text{anS}_4$  in **1**<sup>[10]</sup> blieb während der  $N$ -Arylierung erhalten. Der I-Ligand liegt bezüglich der Äquatorebene der vier S-Atome auf derselben Seite wie die C-Atome des Makrocyclus. Der Komplex hat im Kristall  $C_s$ -Symmetrie mit den Atomen Mo, S1, S9, I, N1 und N2 sowie dem Phenylring und der  $\text{CO}_2$ -Gruppe in der Symmetrieebene. Die Bindungslängen und -winkel in der  $\text{MoN}_2\text{-p-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ -Einheit sind typisch für  $\text{Mo}^{\text{II}}$ - und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ -Organodiazenido-Komplexe<sup>[13, 14]</sup>. Trotz geringer Ausbeute ist doch die Leichtigkeit der  $N$ -Arylierung bemerkenswert und steht im krassen Gegensatz zum Ausbleiben einer Reaktion zwischen  $\text{trans}[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{PhX}$  unter ähnlichen Bedingungen und zur ausschließlichen Bildung von  $\text{trans}[\text{MoX}_2(\text{dppe})_2]$  unter schärferen Reaktionsbedingungen<sup>[15]</sup>.

Die  $N,N$ -Dibenzylie- rung von **1** mit  $\text{PhCH}_2\text{Br}$  zu **6** (60%) verlief bei 20 °C in Toluol ebenfalls leicht. Die gleiche Reaktion mit dem dppe-Analoga ergab wiederum nicht den entsprechenden Diazenido- oder Hydrazido-Komplex, sondern  $\text{trans}[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$  und Bibenzyl<sup>[15]</sup>. Sehr überraschend lieferte die Reaktion von **1** mit  $\text{MeI}$  in Toluol bei 20 °C den  $N,N$ -Benzyl(methyl)hydrazido-Komplex **7** zusammen mit dem erwarteten **8** im Verhältnis 1:3. Hervorzuheben ist, daß die Reaktion in Benzol als Lösungsmittel in quantitativer Ausbeute ausschließlich **8** ergab. Die Bildung von **7** kann unter Annahme eines Radikalprozesses ähnlich dem für die  $N$ -Monoalkylierung von  $\text{trans}[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) durch Alkylhalogenide nachgewiesen<sup>[15]</sup> verstanden werden. Danach würde **7** über das Intermediat  $[\text{MoI}(\text{N}_2\text{CH}_2\text{Ph})(\text{Me}_8[16]\text{anS}_4)]$  gebildet. Entscheidende Primärreaktion wäre eine H-Abstraktion von Toluol durch ein Methyl-Radikal, das aus **1** und  $\text{MeI}$  zusammen mit  $[\text{MoI}(\text{N}_2)\text{Me}_8[16]\text{anS}_4]$  entsteht; letzteres würde durch das Benzyl-Radikal  $N$ -benzylt. Der  $\text{N}_2$ -Ligand in **1** ist offensichtlich für einen Angriff durch ein so stabiles Radikal wie  $\text{PhCH}_2$  reaktiv genug.

Die hohe Nucleophilie von **1** zeigt sich ferner in der Freisetzung von  $\text{NH}_3$  durch 45 h Behandeln mit  $\text{MeOH}$  bei 50 °C (0.06 mol/Mo-Atom). Wurde zu diesem System Aceton gegeben, so wurde Acetonazin erhalten (0.16 mol/Mo-Atom, 18 h; 0.40 mol/Mo-Atom, 40 h). Zwar ist die Erzeugung von  $\text{NH}_3$  und Acetonazin aus **1** nicht so effektiv wie bei den entsprechenden Reaktionen von  $\text{cis}[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$  ( $\text{NH}_3$  1.01 mol/W-Atom<sup>[16, 17]</sup>,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CMe}_2$  0.88 mol/W-Atom<sup>[17]</sup>, 18 h bei 50 °C), doch sind Molybdändistickstoffkomplexe wie  $\text{trans}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  und  $\text{cis}[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$  vollkommen inaktiv bezüglich der Bildung von Stickstoffverbindungen unter ähnlichen Bedingungen<sup>[17]</sup>. Die neuartige Reaktivität des koordinativ gebundenen  $\text{N}_2$  in **1**, die wahrscheinlich eine Folge der  $p_\pi$ -Elektronendonorfähigkeit des Thiokronenethers ist, könnte eine Grundlage für die Aufklärung der Rolle der Schwefelliganden im Nitrogenase-Cofaktor liefern.

Eingegangen am 5. April 1989 [Z 3276]

- [1] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589.
- [2] J. R. Dilworth, J. R. Richards in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Kap. 60, Pergamon, Oxford 1982.
- [3] H. M. Colquhoun, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 23.
- [4] M. Hidai in S. Spiro (Hrsg.): *Molybdenum Enzymes*, Wiley, New York 1985, S. 285.
- [5] M. Hidai, Y. Mizobe in P. S. Braterman (Hrsg.): *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 2, Plenum, London 1988, S. 53.
- [6] H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res. (S)* 1979, 325.

- [7] Außer der *N*-Arylierung mit Arylhalogeniden sind die nucleophile *N*-Phenylierung des elektronenarmen Komplexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{N}_2)]$  mit PhLi und die Bildung von Anilin durch Reaktion zwischen Titan(IV)-Verbindungen und PhLi unter hohem  $\text{N}_2$ -Druck bekannt [8, 9].
- [8] M. E. Vol'pin, V. B. Shur, R. V. Kudryavster, L. A. Prodayko, *Chem. Commun.* 1968, 7038.
- [9] D. Sellman, W. Weiss, *Angew. Chem.* 90 (1978) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 269.
- [10] T. Yoshida, T. Adachi, M. Kaminaka, T. Ueda, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4872.
- [11] Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende Elementaranalysen mit Ausnahme von 7, das durch  $^1\text{H}$ -NMR-Daten charakterisiert wurde. Spektroskopische und physikalische Daten: **2**: gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 262\text{--}263^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.05$  (s, 12H; Me), 1.21 (s, 12H; Me), 2.60 (d,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.92 (d,  $J = 11.5\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.0–7.3 (m, 5H; Ph). **3**: gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 252\text{--}254^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.06$  (s, 12H; Me), 1.20 (s, 12H; Me), 2.61 (d,  $J = 12.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.98 (d,  $J = 12.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.0–7.3 (m, 5H; Ph). **4**: orange Kristalle,  $\text{Fp} = 285\text{--}287^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1540$ ,  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1702\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.09$  (s, 12H; Me), 1.19 (s, 12H; Me), 2.62 (d,  $J = 11.3\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.96 (d,  $J = 11.3\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.82 (s, 3H;  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 7.17 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H; Ar), 7.19 (d,  $J = 8.8\text{ Hz}$ , 2H; Ar). **5**: hellbraune Kristalle,  $\text{Fp} = 278\text{--}281^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.20$  (s, 24H; Me), 2.87 (d,  $J = 11.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.05 (d,  $J = 11.0\text{ Hz}$ , 8H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.81 (s, 3H; NMe), 7.1–7.4 (m, 5H; Ph). **6**: rosa Kristalle,  $\text{Fp} = 254^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.17$  (s, 6H; Me), 1.19 (s, 6H; Me), 2.81 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.93 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.56 (s, 2H; NCH<sub>2</sub>), 7.2–7.4 (m, 5H; Ph). **7**:  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.18$  (s, 12H; Me), 1.23 (s, 12H; Me), 2.86 (d,  $J = 11.4\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.98 (d,  $J = 11.4\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.12 (s, 3H; NMe), 4.56 (s, 2H; NCH<sub>2</sub>), 7.15–7.40 (m, 5H; Ph). **8**: rosa Kristalle,  $\text{Fp} = 297\text{--}299^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.18$  (s, 6H; Me), 1.23 (s, 6H; Me), 2.84 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.94 (d,  $J = 11.6\text{ Hz}$ , 4H;  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.24 (s, 3H; NMe). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen, daß der Ligand  $\text{Me}_8[16]\text{anS}_4$  in **2–8** die „all-up“-Konformation einnimmt.
- [12] Kristalldaten für **4**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{ImO} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 964.18$ , orthorhombisch,  $a = 23.353(4)$ ,  $b = 13.055(3)$ ,  $c = 13.985(4)\text{ Å}$ ,  $V = 4264(2)\text{ Å}^3$ , Raumgruppe  $Pnam$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.50\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 14.86\text{ cm}^{-1}$ . Kristallgröße:  $0.15 \times 0.15 \times 0.40\text{ mm}^3$ ; Datensammlung im Bereich  $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ,  $2\theta/\omega$ -Scan; Intensitäten bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Patterson- (Mo-Atom) und Fourier-Methoden (übrige Atome), Block-Diagonalmatrix-Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate). Eines der Lösungsmittelmoleküle ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und die Methylgruppe des Esters waren leicht fehlgeordnet, konnten aber erfolgreich modelliert werden. Konvergenz bei  $R(R_w) = 0.062(0.063)$ ,  $S_w = 1.56$  für 2218 Einheitsreflexe ( $|F_o| \geq 3\sigma(F_o)$ ). Restelektronendichte max.  $0.72\text{ e Å}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53791, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] M. Sato, T. Kodama, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* 152 (1978) 239.
- [14] T.-C. Hsieh, T. Nicholson, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 241.
- [15] J. Chatt, R. A. Head, G. I. Leigh, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1638.
- [16] J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1853.
- [17] A. Watanabe, T. Takahashi, D.-M. Jin, I. Yokota, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 75.

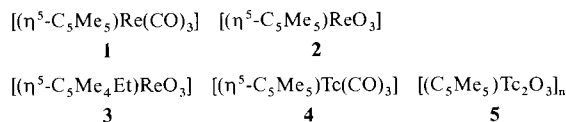
## Eine polymere Technetiumverbindung der Zusammensetzung $[\text{Tc}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]_n$

Von Basil Kanellakopulos\*, Bernd Nuber, Konstantinos Raptis und Manfred L. Ziegler\*

Frau Professor Margot Becke zum 75. Geburtstag gewidmet

Der Tricarbonylrheniumkomplex **1**<sup>[1]</sup> reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Trioxokomplex **2**, der sich als interessante und viel-

seitige Ausgangsverbindung für eine bemerkenswerte Chemie des Rheniums in hohen Oxidationsstufen erwiesen hat<sup>[1]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** konnte bisher nicht durchgeführt werden; bekannt ist jedoch die Struktur seines Derivates **3**<sup>[2]</sup>, das diskrete Moleküle bildet. Dies sollte auch für **2** angenommen werden können.



Bei der Umsetzung des Tricarbonyltechnetiumkomplexes **4** mit Perhydrol hat sich nun gezeigt, daß sich die Technetiumspezies **4** anders verhält als ihr Rheniumhomologes **1**. Elementaranalyse, Massenspektren und vor allem eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[3]</sup> ergaben für das Produkt **5** die Bruttozusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Tc}_2\text{O}_3$  bei polymerem Aufbau. Aus Abbildung 1 wird deutlich, daß in **5** zwei Tc-Atome

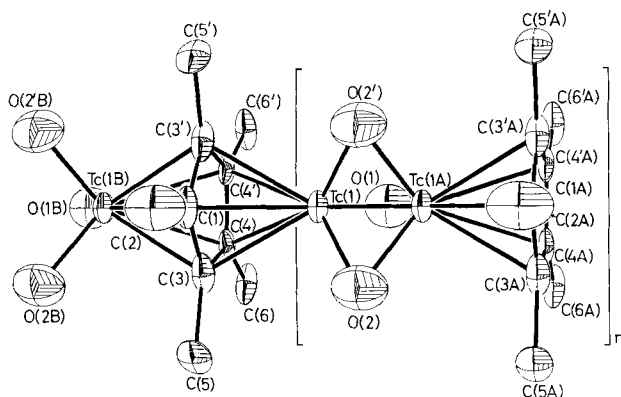


Abb. 1. Darstellung eines Ausschnittes des Polymers **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. **5** wird in Blickrichtung einer der Spiegelebenen gezeigt. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°], soweit im Text nicht enthalten: Tc1-O1 190(2), Tc1-O2 185(2), Tc-C<sub>Ring</sub> 238(2); Tc1-O1-Tc1 A 58.8(8), Tc1-O2-Tc1 A 60.7(6), O1-Tc1-O2 97.5(5), O2-Tc1-O2' 96.3(9).

durch drei  $\mu$ -Oxoliganden verbrückt sind und die Koordination der Tc-Atome durch jeweils einen  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Ring (= Cp\*) vervollständigt wird. Diese Cp\*-Ringe sind aber zugleich auch Bestandteil der nächsten Einheiten, so daß sich die oben genannte Summenformel ergibt. Die Ebenen der Cp\*-Ringe und der Oxo-Brückenliganden sind kristallographisch bedingt absolut parallel zueinander, d. h. es bildet sich eine Art „Polydeckerstruktur“ (Abstände: Cp\*-Ebenen 594.6(5), O<sub>3</sub>-Ebenen 594.6(5), Cp\*-O<sub>3</sub>-Ebenen 297.3(3), Tc-O<sub>3</sub>-Ebene 93.4(3), Tc-Cp\*-Ebene 204.0(4) pm). Auffallend ist der mit 186.7(4) pm ungewöhnlich kurze Abstand der beiden durch die drei  $\mu$ -Oxoliganden verknüpften Technetiumatome (Abstand der Cp\*-verbrückten Tc-Atome 407.7(4) pm); der kürze ste bisher nachgewiesene Tc-Tc-Abstand beträgt 213(1) pm<sup>[4]</sup>. Noch kürzere Metall-Metall-Abstände findet man nur in zweikernigen Chromkomplexen<sup>[5]</sup> mit einem Minimum von 182.8(2) pm in  $[\text{Cr}_2(2\text{-MeO-5-MeC}_6\text{H}_3)_4]$ <sup>[6]</sup>.

Formal muß den beiden Technetiumzentren eine Oxidationszahl von +3.5 zugeordnet werden. Dies würde bedeuten, daß der Grundzustand die relativ seltene  $\sigma^2\pi^4\delta^1$ -Konfiguration hat und somit eine Bindungsordnung von 3.5 vorliegt<sup>[7]</sup>. Diese Bindungsordnung zusammen mit den drei  $\mu$ -Oxoliganden macht den äußerst kurzen Tc-Tc-Abstand verständlich.

Die spektroskopischen Daten sind mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse gut vereinbar. So ist im EI-Massenspektrum der Molekülpeak bei  $m/z$  381.6 (18%)

Dr. B. Kanellakopulos, Dipl.-Chem. K. Raptis  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie  
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg