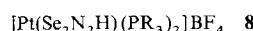
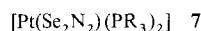


stabil sind. Dennoch ist der eben beschriebene Syntheseweg nicht sonderlich zufriedenstellend, da Se_4N_4 äußerst gefährlich und die Ausbeute niedrig ist (die Gesamtausbeute an **6** beträgt ca. 2%). Wir haben deshalb eine neue Methode unter Verwendung von flüssigem Ammoniak entwickelt.

Nach Zugabe von 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 Se_4N_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) Se_4N_4 und 200 mg (0.24 mmol) **3** in 25 mL 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 CH_2Cl_2 extrahiert, die Lösung durch Kieselgur filtriert und auf eine „bio-beads“-Gelpermeationssäule (S-X8) gegeben, von der sie mit CH_2Cl_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** ($R_f \approx 0.2$, CH_2Cl_2 als Eluens) wurde massenspektrometrisch (m/z 556 (M^+); 426 ($[\text{Pt}(\text{SeN})(\text{PMe}_2\text{Ph})]^+$)) und ^{31}P -NMR-spektroskopisch ($\delta = -26.3$; $^1\text{J}({}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}) = 3178$ Hz) identifiziert.] Das Gemisch aus **4** und **5** wurde in 20 mL THF gelöst und mit 1 mL einer 0.03 M Lösung von PMe_2Ph 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 eingeengt und das Rohprodukt nach Zugabe von Hexan als blaßrosa-orange Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **6** wurden durch langsame Diffusion von Hexan in eine CH_2Cl_2 -Lösung erhalten.

7, PR₃ = 1/2 dppe: 0.60 g (19.8 mmol) 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 CH_2Cl_2 und Filtration durch Kieselgur/Glaswolle ergab eine orange Lösung, aus der nach Überschichten mit 50 mL Petrolether orange Kristalle von **7, R = 1/2 dppe**, kristallisierten (0.184 g, 74%). Es wurden zufriedenstellende Elementaranalysen und die erwarteten IR-, Massen- sowie ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta = 45.7, 37.1$; $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 10$, $^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P}) = 2817, 2627$ Hz) erhalten.

8, PR₃ = 1/2 dppe: Zu 0.057 mmol **7, PR₃ = 1/2 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 CH_2Cl_2 aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhielt grüne Kristalle von **8, PR₃ = 1/2 dppe**, (0.040 mmol, 71%, quantitativ laut ^{31}P -NMR), die zufriedenstellende Elementaranalysen und die erwarteten IR-, Massen- sowie ^{31}P -NMR-Spektren ($\delta = 48.9, 36.2$; $^2\text{J}(\text{P}, \text{P}) = 10$, $^1\text{J}(\text{Pt}, \text{P}) = 2698, 3094$ Hz) liefern.

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. Motevali, 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, $a = 24.331(10)$, $b = 10.088(5)$, $c = 19.409(5)$ Å, $\beta = 117.35(3)$ °, $V = 4231$ Å³, Raumgruppe $I2/a$ (es wurde die raumzentrierte Zelle gewählt, da die C-Flächen-zentrierte Zelle einen Winkel β von 131.8° aufwies), $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.18$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 193$. Nicolet-R3m-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, ω -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 PTE_2N_2 -Ebene (E = 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 Å [2].

N-Arylierung und N,N-Dibenzylierung von koordinativ gebundenem 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 N_2 , das an Übergangsmetallzentren koordiniert ist, und organischen Verbindungen wurde im Hinblick auf die Entwicklung neuer Syntheseverfahren für Organostickstoffverbindungen intensiv studiert^[1–5]. Dabei fand man, daß viele organische Verbindungen, etwa RX (R = Alkyl, Acyl) und Säureanhydride, mit Mo^0 -, W^0 - und Re^I - N_2 -Phosphan-Komplexen zu Organodiazenido- und/oder -hydrazido-Komplexen reagieren. Bisher gelangen, abgesehen von der über den Diazenido-Komplex $[\text{WX}(\text{N}_2\text{H})(\text{dppe})_2]$ (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-(NO_2)₂ $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}$ ^[6, 7], jedoch mit Aryl X und PhCH_2X keine *N*-Arylierungen bzw. *N*-Benzylierungen von koordiniertem N_2 ^[2, 3].

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)

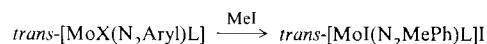
Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University
Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)

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_{π} -Elektronendonoreigenschaften^[10], die ihn von Phosphanen unterscheidet. Im Vergleich zu den Phosphan-Analoga *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{Et, Ph}$) ist **1** sehr nucleophil, was sich etwa in der leichten *N,N*-Dimethylierung des koordinativ gebundenen N_2 in **1** mit MeBr unter Normalbedingungen zeigt. Uns gelang nun erstmalig die *N*-Arylierung und *N,N*-Dibenzylierung 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 NH_3 und Acetonazin aus **1** untersucht.

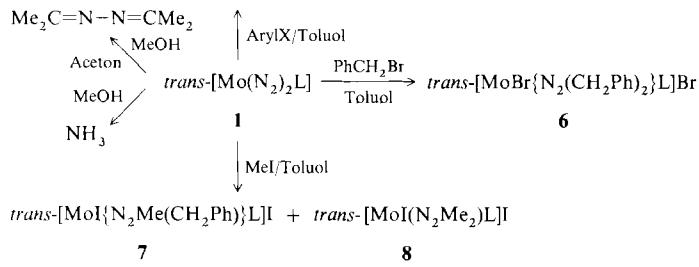
Reaktion von **1** mit zwei Äquivalenten PhX in Toluol unter Normalbedingungen (keine besondere Bestrahlung) ergab nach 10 h die Phenyl diazenido-Komplexe **2** (17%) und **3** (26%)^[11] sowie Biphenyl (Schema 1). Mit dem aktiveren Arylhalogenid *p*- $\text{IC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$ wurde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



2, Aryl = Ph, $\text{X} = \text{Br}$

3, Aryl = Ph, $\text{X} = \text{I}$

4, Aryl = *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$



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

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

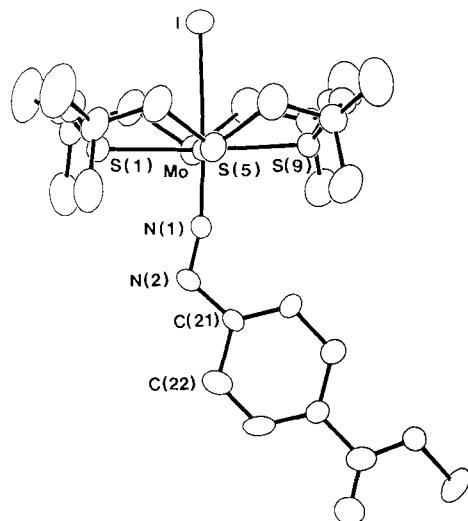


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (Ellipsoid mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mo-S1 2.435(4), Mo-S5 2.443(3), Mo-S9 2.440(4), Mo-I 2.925(2), Mo-N1 1.775(11), N1-N2 1.257(15), N2-C21 1.369(17); S1-Mo-S5 90.0(1), S5-Mo-S9 90.0(1), I-Mo-N1 176.9(4), 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**^[10] 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 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 Mo^{II} - und Mo^{IV} -Organodiazenido-Komplexe^[13, 14]. Trotz geringer Ausbeute ist doch die Leichtigkeit der *N*-Arylierung bemerkenswert und steht im krassen Gegensatz zum Ausbleiben einer Reaktion zwischen *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) und PhX unter ähnlichen Bedingungen und zur ausschließlichen Bildung von *trans*- $[\text{MoX}_2(\text{dppe})_2]$ unter schärferen Reaktionsbedingungen^[15].

Die *N,N*-Dibenzylierung von **1** mit PhCH_2Br zu **6** (60%) verlief bei 20°C in Toluol ebenfalls leicht. Die gleiche Reaktion mit dem dppe-Analogon ergab wiederum nicht den entsprechenden Diazido- oder Hydrazido-Komplex, sondern *trans*- $[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$ und Bibenzyl^[15]. Sehr überraschend lieferte die Reaktion von **1** mit 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 *trans*- $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) durch Alkylhalogenide nachgewiesenen^[15] 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 MeI zusammen mit $[\text{MoI}(\text{N}_2\text{Me}_8[16]\text{anS}_4)]$ entsteht; letzteres würde durch das Benzyl-Radikal *N*-benzyliert. Der N_2 -Ligand in **1** ist offensichtlich für einen Angriff durch ein so stabiles Radikal wie PhCH_2 reaktiv genug.

Die hohe Nucleophilie von **1** zeigt sich ferner in der Freisetzung von NH_3 durch 45 h Behandeln mit 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 NH_3 und Acetonazin aus **1** nicht so effektiv wie bei den entsprechenden Reaktionen von *cis*- $[\text{W}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ (NH_3 1.01 mol/W-Atom^[16, 17], $\text{Me}_2\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{CMe}_2$ 0.88 mol/W-Atom^[17], 18 h bei 50°C), doch sind Molybdändistickstoffkomplexe wie *trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ und *cis*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_4]$ vollkommen inaktiv bezüglich der Bildung von Stickstoffverbindungen unter ähnlichen Bedingungen^[17]. Die neuartige Reaktivität des koordinativ gebundenen N_2 in **1**, die wahrscheinlich eine Folge der p_{π} -Elektronendonorfähigkeit des Thioketonethers ist, könnte eine Grundlage für die Aufklärung der Rolle der Schwefel-liganden 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 nucleophilen *N*-Phenylierung des elektronenarmen Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{N}_2)]$ mit PhLi und die Bildung von Anilin durch Reaktion zwischen Titan(IV)-Verbindungen und PhLi unter hohem N₂-Druck bekannt [8, 9].
- [8] M. E. Vol'pin, V. B. Shur, R. V. Kudryavtsev, 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 ¹H-NMR-Daten charakterisiert wurde. Spektroskopische und physikalische Daten: 2: gelbe Kristalle, $F_p = 262 - 263^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR: $\delta = 1.05$ (s, 12H; Me), 1.21 (s, 12H; Me), 2.60 (d, $J = 11.5\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 2.92 (d, $J = 11.5\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 7.0 - 7.3 (m, 5H; Ph). 3: gelbe Kristalle, $F_p = 252 - 254^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1560\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR: $\delta = 1.06$ (s, 12H; Me), 1.20 (s, 12H; Me), 2.61 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 2.98 (d, $J = 12.0\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 7.0 - 7.3 (m, 5H; Ph). 4: orange Kristalle, $F_p = 285 - 287^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (Nujol): $\tilde{\nu}(\text{N}=\text{N}) = 1540$, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1702\text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR: $\delta = 1.09$ (s, 12H; Me), 1.19 (s, 12H; Me), 2.62 (d, $J = 11.3\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 2.96 (d, $J = 11.3\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 3.82 (s, 3H; CO₂Me), 7.17 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 2H; Ar), 7.19 (d, $J = 8.8\text{ Hz}$, 2H; Ar). 5: hellbraune Kristalle, $F_p = 278 - 281^\circ\text{C}$ (Zers.); ¹H-NMR: $\delta = 1.20$ (s, 24H; Me), 2.87 (d, $J = 11.0\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 3.05 (d, $J = 11.0\text{ Hz}$, 8H; CH₂S), 3.81 (s, 3H; NMe), 7.1 - 7.4 (m, 5H; Ph). 6: rosa Kristalle, $F_p = 254^\circ\text{C}$ (Zers.); ¹H-NMR: $\delta = 1.17$ (s, 6H; Me), 1.19 (s, 6H; Me), 2.81 (d, $J = 11.6\text{ Hz}$, 4H; CH₂S), 2.93 (d, $J = 11.6\text{ Hz}$, 4H; CH₂S), 4.56 (s, 2H; NCH₂), 7.2 - 7.4 (m, 5H; Ph). 7: ¹H-NMR: $\delta = 1.18$ (s, 12H; Me), 1.23 (s, 12H; Me), 2.86 (d, $J = 11.4\text{ Hz}$; CH₂S), 2.98 (d, $J = 11.4\text{ Hz}$; CH₂S), 3.12 (s, 3H; NMe), 4.56 (s, 2H; NCH₂), 7.15 - 7.40 (m, 5H; Ph). 8: rosa Kristalle, $F_p = 297 - 299^\circ\text{C}$ (Zers.); ¹H-NMR: $\delta = 1.18$ (s, 6H; Me), 1.23 (s, 6H; Me), 2.84 (d, $J = 11.6\text{ Hz}$, 4H; CH₂S), 2.94 (d, $J = 11.6\text{ Hz}$, 4H; CH₂S), 3.24 (s, 3H; NMe). Die ¹H-NMR-Spektren zeigen, daß der Ligand Me₈[16]JanS₄ in 2 - 8 die „all-up“-Konformation einnimmt.
- [12] Kristalldaten für 4: $C_{28}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4\text{IMo} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 964.18$, orthorhombisch, $a = 23.353(4)$, $b = 13.055(3)$, $c = 13.985(4)\text{ \AA}$, $V = 4264(2)\text{ \AA}^3$, 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 Polarisationseffekten korrigiert. Patterson- (Mo-Atom) und Fourier-Methoden (übrige Atome), Block-Diagonalmatrix-Verfeinerung (Methode der kleinsten Quadrate). Eines der Lösungsmittelmoleküle (CH_2Cl_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 ($|F_0| \geq 3\sigma(F_0)$), Restelektronendichte max. 0.72 e\AA^{-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. J. 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 $[\text{Tc}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)]_n$

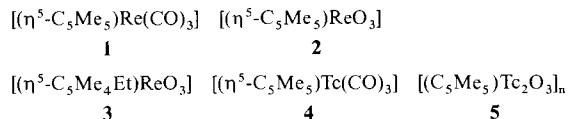
Von Basil Kanellakopoulos*, Bernd Nuber,
Konstantinos Raptis und Manfred L. Ziegler*

Frau Professor Margot Becke zum 75. Geburtstag gewidmet

Der Tricarbonyltechnetiumkomplex **1**^[1] reagiert mit H_2O_2 zum Trioxokomplex **2**, der sich als interessante und viel-

Dr. B. Kanellakopoulos, 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

seitige Ausgangsverbindung für eine bemerkenswerte Chemie des Rheniums in hohen Oxidationsstufen erwiesen hat^[1]. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2** konnte bisher nicht durchgeführt werden; bekannt ist jedoch die Struktur seines Derivates **3**^[2], 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^[3] 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

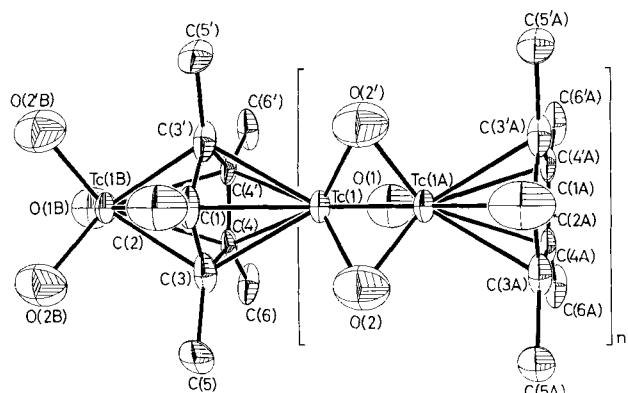


Abb. 1. Darstellung eines Ausschnittes des Polymers **5** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. **5** wird in Blickrichtung einer der Spiegelebenen gezeigt. Wichtige Bindungslängen [pm] und Winkel [°], soweit im Text nicht enthalten: Tc1-O1 190(2), Tc1-O2 185(2), Tc-C_{Ring} 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 μ -Oxoliganden verbrückt sind und die Koordination der Tc-Atome durch jeweils einen C_5Me_5 -Ring ($=\text{Cp}^*$) 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_3 -Ebenen 594.6(5), Cp^* - O_3 -Ebenen 297.3(3), Tc-O_3 -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 μ -Oxoliganden verknüpften Technetiumatome (Abstand der Cp^* -verbrückten Tc-Atome 407.7(4) pm); der kürzeste bisher nachgewiesene Tc-Tc-Abstand beträgt 213(1) pm^[4]. Noch kürzere Metall-Metall-Abstände findet man nur in zweikernigen Chromkomplexen^[5] mit einem Minimum von 182.8(2) pm in $[\text{Cr}_2(2\text{-MeO-5-MeC}_6\text{H}_3)_4]$ ^[6].

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^[7]. Diese Bindungsordnung zusammen mit den drei μ -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%)