

was zur Selbstorganisation in eine ausgedehnte Helixstruktur führen kann.

Eingegangen am 27. Juli 1992 [Z 5481]

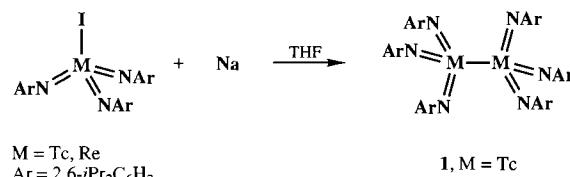
- [1] Neue Übersichten zum Thema Selbstorganisation: a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science (Washington, DC)* **1992**, *254*, 1312.
- [2] Allgemeine Literaturhinweise: J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1987**; G. D. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**.
- [3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120; M. C. Etter, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Zia-Ebrahimi, T. W. Panunto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8415; L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London A* **1983**, *388*, 133; L. Leiserowitz, M. Tuval, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *24*, 1230.
- [4] Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5789; M. Gallant, M. T. Phan Viet, J. D. Wuest, *ibid.* **1991**, *56*, 2284; M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4697.
- [5] X. Zhao, Y.-L. Chang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6627.
- [6] J. A. Zerkowski, C. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025; J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.
- [7] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fisher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 461.
- [8] a) S. J. Geib, S. C. Hirst, C. Vicent, A. D. Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1283; b) F. Garcia-Tellado, S. J. Geib, S. Goswami, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9265.
- [9] Übersicht über die Bildung helicaler Strukturen in Festkörper-Einschlüssekomplexen: R. Bishop, I. G. Dance, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *149*, 137.
- [10] Über auf einem Templat-Effekt von Metall-Ionen beruhende Selbstorganisationen von Helices wurde berichtet: E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1450; A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *ibid.* **1991**, *103*, 1530 bzw. **1991**, *30*, 1490; U. Koert, M. M. Harding, J. M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675.
- [11] Beispiele für Moleküle, die aus sterischen Gründen eine Helixstruktur einnehmen: K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6787, zit. Lit.; R. Fritsch, E. Hartmann, D. Andert, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 849; D. Gange, P. Magnus, L. Bass, E. V. Arnold, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2134.
- [12] F. Garcia-Tellado, S. Goswami, S. K. Chang, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7393.
- [13] S. K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318; S. K. Chang, E. Fan, D. Van Engen, A. D. Hamilton, *ibid.* **1991**, *113*, 7640.
- [14] Kristallstrukturdaten für $C_{27}H_{30}N_4O_6$: triklin, $P\bar{1}$; $a = 9.156(2)$, $b = 11.860(2)$, $c = 12.355(2)$ Å, $\alpha = 79.89(3)$, $\beta = 78.30(3)$, $\gamma = 81.88(3)$ °, $V = 1285.5(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.309$ g cm⁻³, $T = 23$ °C. Auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer wurden 4276 Reflexe gesammelt, von denen 2095 mit $F > 5.0\sigma(F)$ zur Lösung und Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig ($\lambda(Cu_K\alpha) = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, wodurch alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ($d(C-H) = 0.96$ Å), nur die N-gebundenen Wasserstoffatome konnten lokalisiert und verfeinert werden. Der R -Faktor betrug am Ende 0.0811 und R_w war 0.1166; GOF = 1.38, größte Restelektronendichte 0.38 e Å⁻³.
- [15] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [16] A. V. Muehldorf, D. Van Engen, J. C. Warner, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1318.
- [17] Wiederholte Versuche, die Helixbildung in Lösung durch Zugabe chiraler Shiftreagentien zu bestätigen, waren – auch bei tiefer Temperatur – erfolglos, was wahrscheinlich auf den schnellen Austausch zwischen der linken und der rechtsgegenigen Helix zurückzuführen ist.
- [18] Kristallstrukturdaten für $C_{25}H_{26}N_4O_6$: triklin, $P\bar{1}$; $a = 8.300(2)$, $b = 11.422(2)$, $c = 12.833(3)$ Å, $\alpha = 81.78(3)$, $\beta = 84.88(3)$, $\gamma = 71.99(3)$ °, $V = 1143.8(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$ g cm⁻³, $T = 23$ °C. Auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer wurden 4296 Reflexe gesammelt, von denen 2254 mit $F > 5.0\sigma(F)$ zur Lösung und Verfeinerung der Struktur verwendet wurden. Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig ($\lambda(Cu_K\alpha) = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, wobei alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ($d(C-H) = 0.96$ Å), nur die N-gebundenen Wasserstoffatome konnten lokalisiert und verfeinert werden. Der R -Faktor betrug am Ende 0.0532 und R_w war 0.0736; GOF = 1.39, größte Restelektronendichte 0.30 e Å⁻³.

Synthese und Struktur des ersten homoleptischen Imidotechnetium-Komplexes: $[Tc_2(NAr)_6]$ ($Ar = 2,6\text{-Diisopropylphenyl}$)**

Von Anthony K. Burrell und Jeffrey C. Bryan*

Übergangsmetallkomplexe, die nur Imidoliganden enthalten, sind von Niob, Rhenium, Osmium und den Metallen der sechsten Nebengruppe bekannt^[1–3]. Von diesen ist für die vorliegende Arbeit vor allem der Komplex $[Re_2(NtBu)_4\cdot(\mu\text{-}NtBu)_2]$ relevant, der durch Reduktion von $[Re(NtBu)_3\cdot(OSiMe_3)]$ mit Natriumamalgam entsteht^[2]. Dieser Komplex ist dimer und aus zwei kantenverknüpften Tetraedern, ähnlich wie die übrigen strukturell charakterisierten M_2E_6 -Komplexe, aufgebaut (E steht für zweifach negativ geladene Liganden wie $NtBu$, S, Se, die Mehrfachbindungen zum Metallzentrum M bilden)^[2–4]. Wir berichten hier über den ersten homoleptischen Imidotechnetium-Komplex $[Tc_2(NAr)_6]$ **1**, der eine ungewöhnliche ethanartige Struktur hat.

$[Tc(NAr)_3I]$ ^[5] reagiert in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit metallischem Natrium schnell und in hoher Ausbeute zu **1** (Schema 1, M = Tc). Gibt man zu Komplex **1** bei Raumtemperatur Iod, so wird die Ausgangsverbindung $[Tc(NAr)_3I]$ nicht zurückgebildet; **1** ist in Lösung luftstabil und kann an einer Silicagelsäule gereinigt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** weist nur einen Datensatz für die Arylreste auf, woraus sich schließen lässt, daß alle Imidoliganden chemisch äquivalent sind.



Schema 1. Synthese von **1**. Die Herstellung des analogen Re-Komplexes scheint ebenfalls gelungen zu sein.

Eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **1**, der durch langsames Verdampfen einer Lösung von **1** in THF/(Me₃Si)₂O erhalten wurde, ergab eine ethanartige Struktur (Abb. 1)^[6]. Die beiden Tc-Atome sind über eine nicht-verbrückte Metall-Metall-Bindung verbunden, und alle sechs Imidoliganden, drei an jedem Tc-Atom, sind terminal koordiniert. Die Tc-Tc-Bindung liegt auf einer kristallographischen S_6 -Achse, wodurch alle sechs Imidoliganden symmetriäquivalent und gestaffelt angeordnet sind. Betrachtet man die Imidoliganden in **1** als zweifach negativ geladen^[7], so haben die Tc-Atome formal die Oxidationsstufe + vi. Die Tc-Tc-Bindung mit der Länge von 2.744(1) Å ist dann als Einfachbindung zu interpretieren, was mit der Formulierung von **1** als d¹-d¹-Dimer und dem diamagnetischen Verhalten des Komplexes in Einklang wäre. Die Tc-Tc-Bindung ist länger als bekannte Einfachbindungen in $Tc^{VI}\text{-}Tc^{VI}$ -Dimeren^[8]; dies könnte jedoch auf die sterisch anspruchsvollen Ar-Gruppen der Imidoliganden zurückzuführen sein. Der kurze Tc-N-Abstand von 1.758(2) Å und die nahezu lineare An-

[*] Dr. J. C. Bryan

Inorganic and Structural Chemistry Group, INC-1, C346
Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, NM 87545 (USA)

Dr. A. K. Burrell

Nuclear and Radiochemistry Group, Los Alamos National Laboratory

[**] Diese Arbeit wurde vom Laboratory Directed Research and Development Program am Los Alamos National Laboratory gefördert. Wir danken Dr. David L. Clark für hilfreiche Diskussionen.

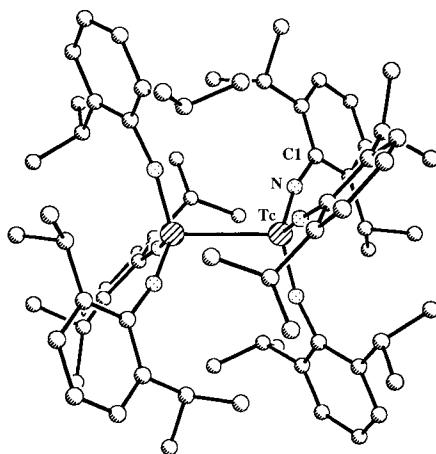
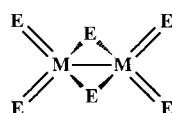


Abb. 1. Struktur von **I** im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel, die im Text noch nicht erwähnt wurden [°]: N-Te-Te(A) = 103.6(1), N-Te-N(A) = 114.6(1).

ordnung der Te-N-C-Einheiten [167.6(3)°] sind folgerichtig für ausgeprägte Mehrfachbindungen zwischen dem Te-Atom und den Imidoliganden^[7].

Alle strukturell charakterisierten M_2E_6 -Komplexe waren bisher Dimere aus kantenverbrückten Tetraedern mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden wie S, Se oder $NiBu$ (Schema 2)^[2-4]. Einfache Molekülmechanikrechnungen^[9]



Schema 2. M_2E_6 -Komplexe, die als Dimer aus zwei kantenverknüpften Tetraedern betrachtet werden können.

an $[Te_2(NAr)_6]$ führen zu dem Ergebnis, daß die ethanartige Struktur gegenüber der kantenverbrückten dimeren tetraedrischen Struktur eindeutig bevorzugt ist. Für M_2X_6 -Komplexe mit monoanionischen Liganden X wurde gezeigt, daß sie mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden X die kantenverbrückte dimere Tetraederstruktur einnehmen, mit voluminösen Liganden X jedoch die ethanartige Struktur^[10]. Da $[Re_2(NiBu)_4(\mu-NiBu)_2]$ in der kantenverbrückten dimeren Tetraederstruktur vorliegt, versuchten wir den analogen Te-Komplex herzustellen; jedoch blieb uns ein schneller Erfolg versagt. Unsere Arbeiten deuten jedoch darauf hin, daß bei der Reduktion von $[Re(NAr)_3I]$ ^[11] mit Natrium in guter Ausbeute $[Re_2(NAr)_6]$ entsteht, und dieser Komplex ethanartig aufgebaut ist (Schema 1, M = Re)^[12]. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß sterische Faktoren bestimmd für die Struktur der Komplexe sind.

Experimentelles

Achtung: Das zur Synthese verwendete Isotop ^{99}Te emittiert β -Strahlung niedriger Energie ($E_{max} = 0.29$ MeV), hat eine sehr lange Halbwertszeit (2.1×10^5 Jahre) und emittiert keine nuclidspezifische γ -Strahlung. Alle präparativen Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten durchgeführt.

$[TeI(NAr)_3]$: Iodtrimethylsilan (0.6 mL, 0.42 mmol) wurde zu einer Lösung von $[Te(OSiMe_3)(NAr)_3]$ (100 mg, 0.14 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde etwa 1 h gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit 15 mL heißem $(Me_3Si)_2O$ extrahiert und durch Celite filtriert. Die Lösung wurde auf $-40^{\circ}C$ abgekühlt und 12 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde das dunkelgrüne Produkt abfiltriert (97 mg, 92% Ausbeute). 1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 6.97$ (m, 9H; ArH), 3.72 (hep, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H; CH), 1.09 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 36H; CH_3); korrekte Elementaranalyse.

1: Na (3 mg, 0.13 mmol) wurde zu einer Lösung aus $[TeI(NAr)_3]$ (100 mg, 0.13 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde etwa 3 h gerührt

und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit $(Me_3Si)_2O$ (15 mL) extrahiert und durch Celite filtriert. Nach Abziehen von $(Me_3Si)_2O$ erhielt man das Produkt als grünen Feststoff. **I** wurde säulenchromatographisch an Silicagel mit einer Mischung von Hexan/Toluol (9:1) als Eluens gereinigt. 1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 6.97$ (m, 18H; ArH), 3.94 (hep, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, 12H; CH), 1.08 (d, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, 72H; CH_3); ^{13}C NMR (62.8 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 144.3$ (NC), 128.1 (Ar), 126.8 (Ar), 123.5 (Ar), 28.3 (CH), 24.0 (CH_3); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 17. August 1992 [Z 5519]

- [1] a) M. H. Schofield, T. P. Kee, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, K. H. Johnson, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3595–3604; b) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2947–2949; A. A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1990**, *9*, 2625–2634; A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, *ibid.* **1990**, *9*, 1009–1010; c) $Li_3[Nb(Nmes)_4]$, D. E. Wigley, University of Arizona, persönliche Mitteilung.
- [2] A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657–2670.
- [3] A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 269–275, 1855–1860.
- [4] Y.-J. Lu, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4049–4050; A. I. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *ibid.* **1987**, *26*, 2400–2408; „ MO_3 “ ($M = Re$ etc.) bildet polymere Strukturen ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen (siehe F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, (siehe auch [10])).
- [5] J. C. Bryan, C. J. Burns, A. P. Sattler, *Isotope and Nuclear Chemistry Division Annual Report FY*, **1990**, *S*, 40–41, National Technical Information Service, US Department of Commerce, LA-12143-PR.
- [6] Kristalldaten für $C_{72}H_{102}N_6Te_3$ **I**: rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 13.264(3)$, $c = 33.284(12)$ Å, $V = 5069(3)$ Å 3 , $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.226$ g cm $^{-3}$, $\mu = (Mo_K) = 4.53$ cm $^{-1}$, $T = 203$ K; 1496 unabhängige Reflexe mit $4^{\circ} < 2\theta < 55^{\circ}$, davon wurden 1222 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ zur Verfeinerung verwendet; $R = 0.0326$, $R_w = 0.0407$, GOF = 1.12. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Zitates angefordert werden.
- [7] W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123; W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- [8] Sowohl uns bekannt ist, wurden drei weitere Te^{VI} -Te VI -Dimere strukturell charakterisiert. Deren Te-Te-Bindungslängen betragen 2.543(1) Å [8a], 2.5617(3) Å [8b] und 2.694(1) Å [8c]. Bei allen drei Verbindungen sind die beiden Te-Atome verbrückt. a) J. Baldas, J. F. Boas, J. Bonnynan, S. F. Colmanet, G. A. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1163–1165; b) W. A. Hermann, R. Alberto, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 189–191; c) $[Te_2(NAr')_4(\mu-NAr')(CH_3)_2]$ ($Ar' = 2,6$ -Dimethylphenyl): A. K. Burnett, D. L. Clark, C. J. Burns, J. C. Bryan, unveröffentlicht.
- [9] CACheTM vom 2. August 1991, CAChe Scientific, Inc.
- [10] M. H. Chisholm, J. F. Corning, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1985**, *4*, 383–390; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240–7254.
- [11] Die Herstellung erfolgt ähnlich wie $[TeNAr_3]I$. Siehe Experimentelles sowie T. Toreki, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3367–3380.
- [12] Kürzlich wurde ebenfalls berichtet, daß NAr weniger als beispielsweise ein *tert*-Butylimidoligand dazu neigt, zwei Metallatome zu verbrücken [1a].

Synthese und Struktur des Arsaaalkin-Tetramers ($AsCtBu_4$ und seines $Fe(CO)_4$ -Derivats**

Von Peter B. Hitchcock, Julian A. Johnson und John F. Nixon*

Das gegenwärtige Interesse an der Chemie von Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ist auch im Zusammenhang mit der Tatsache zu sehen, daß man einst der Überzeugung war, diese Substanzklasse sei nicht

[*] Prof. Dr. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. J. A. Johnson
School of Chemistry and Molecular Sciences
University of Sussex, GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.