

was zur Selbstorganisation in eine ausgedehnte Helixstruktur führen kann.

Eingegangen am 27. Juli 1992 [Z 5481]

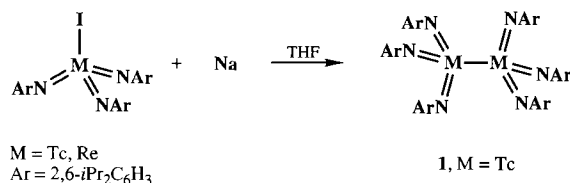
- [1] Neue Übersichten zum Thema Selbstorganisation: a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science (Washington, DC)* **1992**, 254, 1312.
- [2] Allgemeine Literaturhinweise: J. D. Wright, *Molecular Crystals*, Cambridge University Press, 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-Einschlusskomplexen: 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, $\alpha = 79.89(3)$, $\beta = 78.30(3)$, $\gamma = 81.88(3)^\circ$, $V = 1285.5(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.309$ g cm⁻³, $T = 23^\circ\text{C}$. 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 ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, wodurch alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ($d(\text{C-H}) = 0.96$ 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 links- und der rechtsgängigen 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, $\alpha = 81.78(3)$, $\beta = 84.88(3)$, $\gamma = 71.99(3)^\circ$, $V = 1143.8(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 1.389$ g cm⁻³, $T = 23^\circ\text{C}$. 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 ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54178$ Å). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, wobei alle Nichtwasserstoffatome lokalisiert werden konnten. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet ($d(\text{C-H}) = 0.96$ 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: $[\text{Tc}_2(\text{NAr})_6]$ (Ar = 2,6-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 $[\text{Re}_2(\text{NtBu})_4(\mu\text{-NtBu})_2]$ relevant, der durch Reduktion von $[\text{Re}(\text{NtBu})_3(\text{OSiMe}_3)]$ mit Natriumamalgam entsteht^[12]. 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 $[\text{Tc}_2(\text{NAr})_6]$ **1**, der eine ungewöhnliche ethanartige Struktur hat.

$[\text{Tc}(\text{NAr})_3\text{I}]^{[5]}$ 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 $[\text{Tc}(\text{NAr})_3\text{I}]$ 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 symmetrieäquivalent 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}-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.

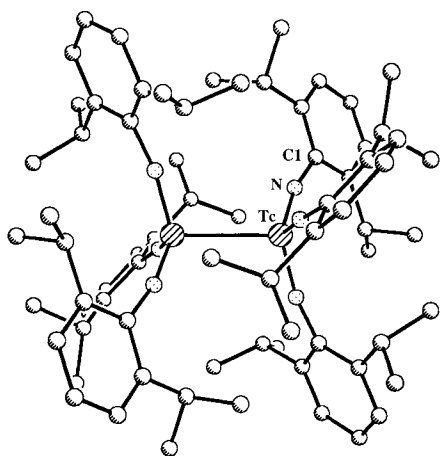
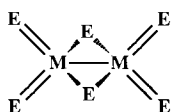


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel, die im Text noch nicht erwähnt wurden [$^\circ$]: N-Tc-Tc(A) = 103.6(1), N-Tc-N(A) = 114.6(1).

ordnung der Tc-N-C-Einheiten [167.6(3) $^\circ$] sind folgerichtig für ausgeprägte Mehrfachbindungen zwischen dem Tc-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 NtBu (Schema 2)^[2–4]. Einfache Molekülmechanikrechnungen^[9]



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

an $[Tc_2(NAr)_6]$ 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 dimeren Tetraederstruktur einnehmen, mit voluminösen Liganden X jedoch die ethanartige Struktur^[10]. Da $[Re_2(NtBu)_4(\mu-NtBu)_2]$ in der kantenerbrückten dimeren Tetraederstruktur vorliegt, versuchten wir den analogen Tc-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 bestimmend für die Struktur der Komplexe sind.

Experimentelles

Achtung: Das zur Synthese verwendete Isotop ^{99}Tc 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.

$[TcI(NAr)_3]$: Iodtrimethylsilan (0.6 mL, 0.42 mmol) wurde zu einer Lösung von $[Tc(OSiMe_3)(NAr)_3]$ (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 , $25^\circ C$): $\delta = 6.97$ (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 $[Tc(NAr)_3]$ (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. **1** wurde säulenchromatographisch an Silicagel mit einer Mischung von Hexan/Toluol (9:1) als Eluens gereinigt. 1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 6.97$ (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 , $25^\circ C$): $\delta = 144.3$ (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. Sattelberger, *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 $C_{72}H_{102}N_6Tc_2$ **1**: rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 13.264(3)$, $c = 33.284(12)$ Å, $V = 5069(3)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.226$ g cm⁻³, $\mu = (MoK\alpha) = 4.53$ 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] Soweit uns bekannt ist, wurden drei weitere Tc^{VI} - Tc^{VI} -Dimere strukturell charakterisiert. Deren Tc-Tc-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 Tc-Atome verbrückt. a) J. Balda, J. F. Boas, J. Bonnyman, 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) $[Tc_2(NAr')_4(\mu-NAr')(CH_3)_2]$ ($Ar' = 2,6$ -Dimethylphenyl): A. K. Burrell, D. L. Clark, C. J. Burns, J. C. Bryan, unveröffentlicht.
- [9] CAChe™ 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 $[Tc(NAr)_3I]$. 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 Arsaalkin-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.