

Einfache Methode zur Darstellung von $\text{Tc}(\text{CO})_3$ -Komplexen: Synthese und Struktur der neuartigen Technetium(I)-Clusterverbindung $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ mit Cuban-Struktur

Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Roger Alberto^a, Jeff C. Bryan^b und Alfred P. Sattelberger^b

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching b. München (F.R.G.)

Los Alamos National Laboratory, Isotope and Structural Chemistry Group^b,
Los Alamos, New Mexico 87545 (U.S.A.)

Eingegangen am 29. November 1990

Key Words: Technetium complexes / Isocarbonyl ligand

Metal Carbonyl Syntheses, XX¹⁾. — Simple Method for the Preparation of $\text{Tc}(\text{CO})_3$ Complexes: Synthesis, Structures, and Reactivity of the Novel Cubane-Type Cluster $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$

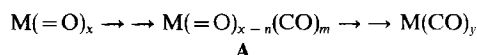
Carbonyltechnetium complexes of type $\text{LTc}(\text{CO})_3$ are accessible along a simple route from $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ (**2**) which represents a novel alkoxy complex of cubane-type geometry (single-crystal X-ray diffraction study). **2** is an isolable product of the incomplete carbonylation of sodium pertechnetate (**1**)

conducted in methanol. Under carbon monoxide pressure, **2** yields the binary metal carbonyl $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ (**3**), pentamethylcyclopentadiene gives the halfsandwich complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Tc}(\text{CO})_3$ (**4**), and with benzene/hydrochloric acid the ionic complex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Tc}(\text{CO})_3]\text{Cl}$ (**5**) is formed.

Metalloxide werden zur Synthese binärer, ein- und mehrkerniger Carbonyl-Komplexe verwendet²⁾. Das Rheniumcarbonyl $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gilt als eines der ersten und überzeugenden Beispiele dieser Methode³⁾. Auch das Osmiumcarbonyl $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ wird auf diese Weise (aus OsO_4) hergestellt⁴⁾. Ob bei den dabei ablaufenden Mehrelektronen-Redoxprozessen stabile Zwischenprodukte auftreten, ist bis jetzt noch nicht untersucht worden.

Eine Metalloxid-Carbonylierung in der Festphase oder in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln läßt Komplexe **A** erwarten, die simultan Oxo- und Carbonyl-Liganden aufweisen (Schema 1). Diese Stoffklasse ist bisher kaum belegt, insbesondere nicht für *einkernige* Systeme. Der strukturell charakterisierte Wolfram-Komplex $\text{W}(=\text{O})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ (PR_3 = Methylphenylphosphan) ist eine Ausnahmeerscheinung⁵⁾. *Mehrkernige* oxidische Metallcarbonyle, ebenfalls eine Seltenheit, hat man durch partielle Carbonylierung von Osmiumtetroxid erhalten⁶⁾.

Schema 1



Wir beschreiben hier das erste uns bekannte Beispiel einer Metalloxid-Carbonylierung, die auf der Alkoholat-Stufe abgebrochen werden kann und dabei ein präparativ nützliches Zwischenprodukt ergibt.

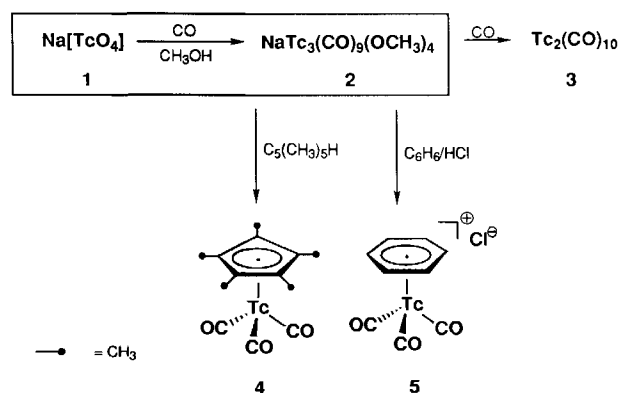
A. Präparative Ergebnisse

Decacarbonylditechnetium stellt man üblicherweise durch Hochdruck-Carbonylierung des Oxids Tc_2O_7 her, wo-

bei Ausbeuten von mehr als 30% kaum zu erreichen sind⁷⁾. Wir haben deshalb eine von Heinekey et al.^{8a)} publizierte Vorschrift zur Überführung von Natriumperrhenat in das Metallcarbonyl $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ⁸⁾ auf Technetium zu übertragen versucht.

Nach Schema 2 läßt sich das gewünschte Carbonyl $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ (**3**) in sehr guten Ausbeuten aus dem hydrolyseunempfindlichen Pertechtetat **1** herstellen, wenn die in Methanol geführte Autoklavenreaktion bei genügend hohen Drucken und Temperaturen (ca. 230 °C) ausgeführt wird.

Schema 2



In kleinen Mengen entsteht dabei der Komplex **2**. Er wird bei *Erniedrigung von Reaktionstemperatur und -druck* zum bevorzugten Produkt. Es konnte gezeigt werden, daß diese Verbindung eine Vorstufe des binären Metallcarbonyls **3** ist.

Der neue Cuban-Komplex **2** kann als Quelle für das $\text{Tc}(\text{CO})_3$ -Fragment genutzt werden, das bisher aus $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ – photochemisch oder unter drastischen thermischen Bedingungen – generiert werden mußte. Gemäß Schema 2 ergibt **2** bei Behandlung mit Pentamethylcyclopentadien den Halbsandwich-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Tc}(\text{CO})_3$ (**4**), dessen Darstellung bisher auf Umwege angewiesen war ($\text{Tc}_2\text{O}_7 \rightarrow 3 \rightarrow 4$)⁹. Der Benzol-Komplex **5** entsteht bei Behandlung von **2** mit Salzsäure in Gegenwart des Liganden (Schema 2). Die Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Mn}(\text{CO})_5]\text{Cl}^{10a)}$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Re}(\text{CO})_5]\text{Cl}^{10b)}$ sind seit langem literaturbekannt. Die schonenden Reaktionsbedingungen sind gerade in der Technetium-Chemie vorteilhaft, weil hier alle Arbeiten unter

Sicherheitsvorkehrungen gegen Radioaktivität ausgeführt werden müssen.

B. Strukturchemie

Neuartig an der Titelverbindung ist das Auftreten eines Alkalimetall-Ions in einer Cubanstruktur. Die relativ kurzen Bindungsabstände zwischen dem Na^+ -Ion und den CH_3O^- -Liganden von ca. 2.39 Å lassen auf eine starke Na–O-Koordination schließen (Abb. 1–3, Tab. 1). Die Koordinationssphären der drei Technetium-Atome sind mit sechs Liganden in stark verzerrter oktaedrischer Anordnung abgesättigt und erfüllen damit die 18-e-Regel. In Lösung wäre eine Dissoziation von **2** zu den formalen Ionenpaaren Na^+ und $[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]^-$ durchaus zu erwarten. Leitfähigkeitsmessungen haben indessen gezeigt, daß weder in Methanol noch in Acetonitril die Annahme eines 1:1-Elektrolyten gerechtfertigt ist (molare Grenzleitfähigkeit $\Lambda = 22$ bzw. $30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Verbindung liegt demzufolge

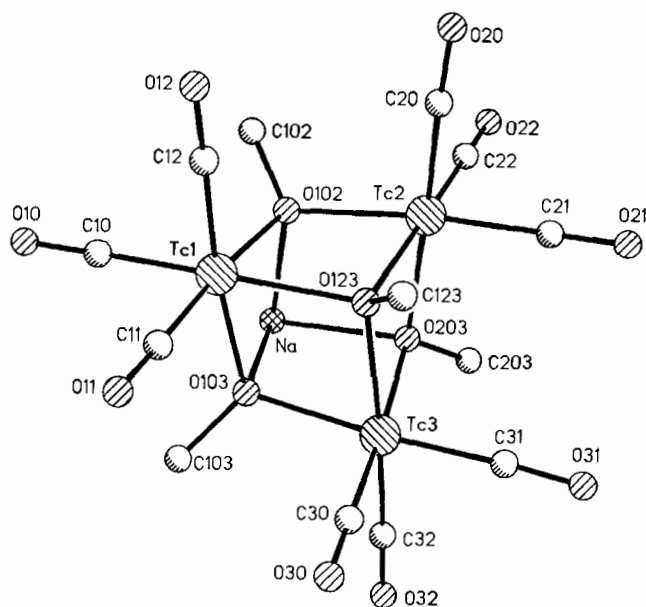


Abb. 1. Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall

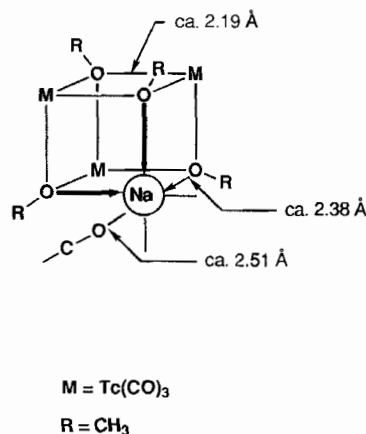


Abb. 3. Darstellung der Koordination des „anionischen Kronenethers“ $[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]^-$ in **2**

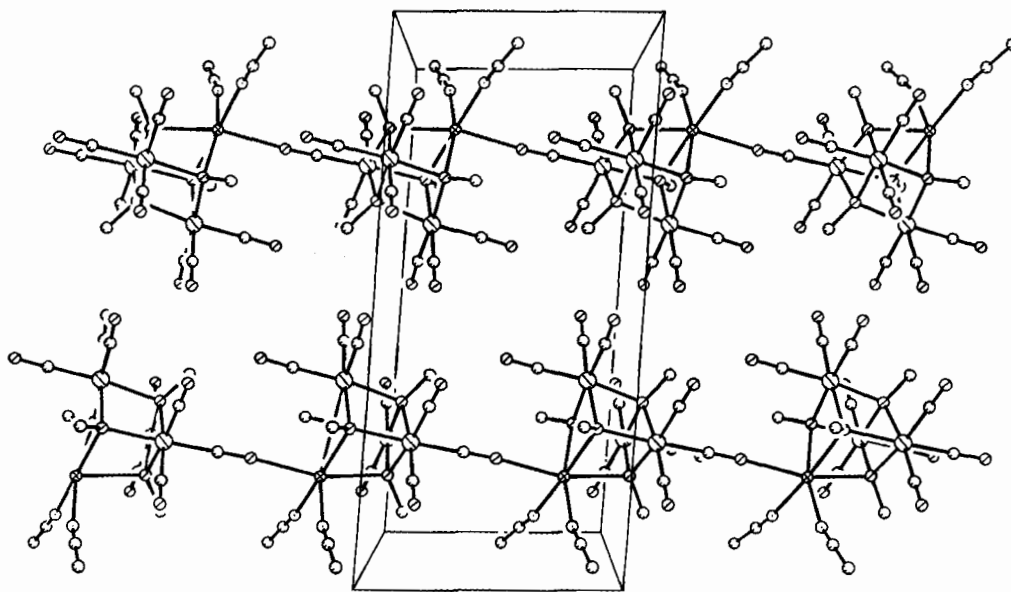


Abb. 2. Ausschnitt aus der Packung von **2** im Kristall

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **2**

Bindungslängen			
Tc(1)–O(102)	2.152(4)	Tc(1)–O(103)	2.160(3)
Tc(1)–O(123)	2.194(4)	Tc(1)–C(10)	1.875(6)
Tc(1)–C(11)	1.905(7)	Tc(1)–C(12)	1.901(6)
Tc(2)–O(203)	2.162(4)	Tc(2)–O(102)	2.151(4)
Tc(3)–O(103)	2.149(4)	Tc(2)–O(123)	2.194(4)
Tc(3)–O(123)	2.201(3)	Tc(3)–O(203)	2.140(4)
O(102)–Na	2.397(4)		
O(103)–Na	2.376(4)	O(123)–C(123)	1.442(7)
O(203)–Na	2.391(4)	C(11)–O(11)	1.159(8)
O(20)–NaA	2.510(5)	Na–N(2)	2.418(7)
Na–N(1)	2.440(6)	N(1)–C(1)	1.124(9)
Na–O(20A)	2.510(5)	N(2)–C(3)	1.099(10)
Bindungswinkel			
O(102)–Tc(1)–O(103)	82.7(1)	O(102)–Tc(1)–O(123)	75.9(1)
O(103)–Tc(1)–O(123)	76.3(1)	O(102)–Tc(1)–C(10)	97.7(2)
O(102)–Tc(1)–C(11)	174.7(2)	O(123)–Tc(1)–C(10)	171.8(2)
O(123)–Tc(1)–C(11)	99.2(2)	C(10)–Tc(1)–C(11)	86.9(3)
O(102)–Tc(1)–C(12)	94.5(2)	O(103)–Tc(1)–C(12)	173.5(2)
O(123)–Tc(1)–C(12)	97.4(2)	C(10)–Tc(1)–C(12)	88.1(3)
C(11)–Tc(1)–C(12)	88.2(3)	O(102)–Tc(1)–Na	43.2(1)
O(103)–Tc(1)–Na	42.7(1)	O(123)–Tc(1)–Na	84.2(1)
C(10)–Tc(1)–Na	87.6(2)	C(11)–Tc(1)–Na	135.0(2)
C(12)–Tc(1)–Na	136.2(2)	Tc(1)–O(102)–Tc(2)	104.8(1)
O(123)–Tc(3)–C(32)	173.1(2)	Tc(2)–O(102)–C(102)	118.4(3)
Tc(2)–O(203)–C(203)	117.5(3)	Tc(2)–O(102)–Na	102.9(1)
Tc(2)–O(203)–Na	102.8(1)	O(103)–Na–O(203)	71.5(1)
C(203)–O(203)–Na	111.9(3)	O(102)–Na–N(1)	104.8(2)
O(102)–Na–O(103)	73.3(1)	O(203)–Na–N(1)	168.6(2)
O(103)–Na–O(203)	70.8(1)	O(102)–Na–N(2)	94.8(2)
O(103)–Na–N(1)	97.2(2)	O(203)–Na–N(2)	93.9(2)
O(103)–Na–N(2)	163.9(2)	O(103)–Na–O(20A)	91.8(1)
O(203)–Na–O(20A)	99.1(2)	N(1)–Na–O(20A)	82.7(2)
N(2)–Na–O(20A)	98.4(2)		

auch in Lösung als Molekül (Cuban-Cluster) und nicht als Salz vor. Die Gruppierung $\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4$ verhält sich im weitesten Sinne wie ein (anionischer) Kronenether mit sehr großer Affinität für Natrium-Ionen (Abb. 3). Mit der Konstitution im Einklang, weist das ^1H -NMR-Spektrum zwei Methyl-Signale im Intensitätsverhältnis 3:1 auf (Exp. Teil).

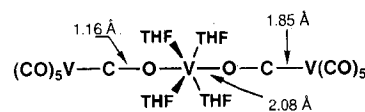
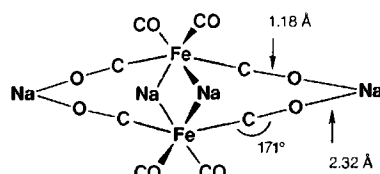
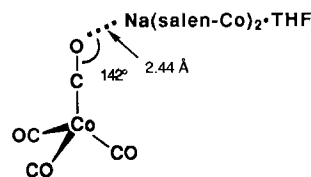
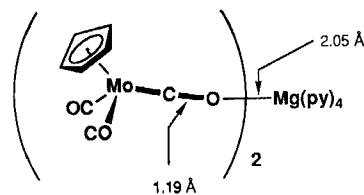
Die dreidimensionale Struktur von **2** im Kristall stellt sich in gegenläufigen Kettensträngen in a -Richtung dar (Abb. 2), wobei die Verbindung zwischen den Cuban-Clustereinheiten über je eine $\text{Na}-\text{O}-\text{C}-\text{Tc}$ -Sequenz („Isocarbonyl“) hergestellt wird ($\text{Na}-\text{O}20-\text{C}20-\text{Tc}2$). Alle Natrium-Ionen erreichen auf diese Weise Oktaederkoordination: Drei Sauerstoff-Atome (von Methanolat-Gruppen), zwei Acetonitril-Moleküle und die intermolekulare O -Carbonyl-Wechselwirkung bilden eine Struktur mit *fac*-Stereochemie. Komplexe mit (linearer) $\text{M}-\text{C}-\text{O}-\text{M}'$ -Konstitution sind bekannt aber selten^{11,12}. Beispiele sind die Komplexe **6–9** (Schema 3)^{12a,e,g,h}.

Der $\text{Na}-\text{O}$ -Abstand in der „Isocarbonyl“-Struktur (intermolekular) liegt mit 2.51 Å im Bereich einer schwachen Bindung, wie der Vergleich mit den Ionenradien zeigt: $r(\text{Na}^\oplus) = 1.16 \text{ Å}$, $r(\text{O}^{2\ominus}) = 1.21 \text{ Å}$ ¹³.

Die mittleren Bindungsabstände der Technetium-Atome zum Sauerstoff-Atom O(123) (μ_3) sind mit ca. 2.19 Å signifikant länger als die entsprechenden Bindungen zum kantenverbrückten Sauerstoff-Atom (2.14–2.16 Å). Vergleiche mit anderen Technetium-Komplexen fehlen, da keine der niedrigen Oxidationsstufen und auch keine verbrückenden bekannt sind. Aufgrund der schlechten Akzeptoreigenschaften von einwertigem Technetium sind große Bindungsabstände zu erwarten. Vergleiche mit Alkoholat-Komplexen der hohen Oxidationsstufen bestätigen diese Tendenz:

$[\text{TcOCl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{phen}]$: 1.90–1.92 Å¹⁴), $[\text{TcO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^\ominus$: 1.93–1.96 Å¹⁵), $\text{Tc}[(\text{OCH}_2)_3\text{CN}(\text{CH}_3)_3]_2$: 1.98–2.01 Å¹⁶).

Schema 3

**6** 12a)**7** 12h)**8** 12a)**9** 12e)

salen: Salicylidenaldiminato.

Schlußfolgerungen

Die hier beschriebene Synthese der Na/Tc -Clusterverbindung $\text{Na}[\text{Tc}_3(\text{CO})_9(\text{OCH}_3)_4]$ und ihre Folgereaktionen lassen eine Verallgemeinerung dahingehend erwarten, daß Alkoxid-Komplexe dieses Typs aus Metalloxiden, Oxometallaten oder anderen leicht verfügbaren Metallverbindungen nicht nur einfach herstellbar sind, sondern auch als reaktive Quellen von Metallcarbonyl-Fragmenten dienen. Würde dieses Ziel erreicht werden, so wäre die Darstellung substituierter Metallcarbonyle nicht mehr vorwiegend auf die im Regelfall doch schwieriger zugänglichen binären Metallcarbonyle angewiesen. Deshalb ist künftig den Produkten der unvollständigen Carbonylierung oxidischer Vorstufen größere Aufmerksamkeit zu widmen. Diese sollten trotz der für die Synthesen von **2** noch anzuwendenden Drucke unter milderen Bedingungen als die vollständig carbonylierten

Metallcarbonyle erhältlich sein. Bisher wurden Alkoxy- und Hydroxy-Komplexe der Carbonyl-Reihe meist aus den binären Metallcarbonylen hergestellt, jedoch selten für Synthesezwecke genutzt¹⁷⁾.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* (Stipendium an R. A.) und den *Fonds der Chemischen Industrie* sowie das *Office of Energy Research* des *U. S. Department of Energy*. Hierfür bedanken sich die Autoren.

Experimenteller Teil

Die einschlägigen Vorsichts- und Sicherheitsmaßnahmen beim Experimentieren mit radioaktiven Verbindungen sind zu beachten.

Allgemeines: Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts angefertigt (Leitung: M. Barth). — Die Spektren wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen: IR: FT-Infrarot-Spektrometer 5-DX (Fa. Nicolet). — NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JNM-GX 400.

1) *Natriumpertechnetat* (1): Die Darstellung erfolgt nach dem Schema $\text{NH}_4[\text{TCO}_4] \rightarrow \text{TCO}_2 \rightarrow \text{Na}[\text{TCO}_4]$. 2.30 g (12.3 mmol) $\text{NH}_4[\text{TCO}_4]$ werden in 20 ml dest. Wasser gelöst. Dann werden 0.70 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 8 ml Wasser tropfenweise unter intensivem Rühren zugegeben. Dabei fällt sofort schwarzes TCO_2 aus. Nach einer weiteren Stunde wird in Argon-Atmosphäre abgenutscht. Den Rückstand wäscht man mit ca. 100 ml Wasser. Das voluminöse TCO_2 wird dann mit ca. 10 ml Wasser aufgeschlämmt und mit Perhydrol (30proz. H_2O_2) auf der Nutsche oxidiert. Dabei entsteht eine intensivgelbe Lösung. Diese Lösung saugt man in einen Rundkolben ab und neutralisiert sie mit verd. Natronlauge (pH = 7). Nach etwa 3stdg. Rühren bei 80°C ist die gelbe Farbe vollständig verschwunden. Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. ergibt 1 als farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute.

2) *Decacarbonylditechnetium* (3): Eine Lösung von 3.70 g (20 mmol) 1 in ca. 50 ml trockenem Methanol wird in einen Autoklaven transferiert. Der Autoklav wird zweimal mit Kohlenmonoxid gespült (jeweils 100 atm). Anschließend werden 110 atm Kohlenmonoxid aufgebracht, und die Temperatur wird über 12 h auf 230°C erhöht. In diesem Zustand beläßt man das System 48 h. Der Autoklav wird daraufhin auf Raumtemp. abgekühlt und sein Inhalt nach dem vorsichtigen Abbrennen des nicht verbrauchten Reaktionsgases mit Aceton und Diethylether herausgelöst sowie in einen Rundkolben transferiert. Um Kontamination zu vermeiden, empfiehlt es sich, den Inhalt nach dem Auflösen mittels einer Kanüle in den Rundkolben zu saugen. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. liefert ein farbloses Pulver, das man in einem Trockeneissublimator bei 60–70°C/10^{–2} Torr reinigt; dabei erhält man in einem Zeitraum von ca. 10 h 4.10 g (84%) 3, teilweise in kompakten, großen Kristallen. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2065 \text{ cm}^{-1}$ st, 2017 sst, 1984 st $[\nu(\text{CO})]$. $\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{TC}_2$ (477.91) Ber. C 25.12 Tc 41.40 Gef. C 25.18 Tc 41.23

3) *[Bis(acetonitril)natrium]/[enneacarbonyltetrakis(μ_3 -methoxy)-tritechneat]* (2 · 2 CH_3CN): Eine Lösung von 1.70 g (9.1 mmol) 1 in 20 ml Methanol wird in einem Stahlautoklaven (170 ml Fassungsvermögen) zunächst einem Spüldruck von 70 bar Kohlenmonoxid ausgesetzt und dann unter einen Reaktionsdruck von 90 atm gesetzt. Die Temperatur (Manteltemp.) wird dann unter Rühren auf 150°C gebracht. Unter diesen Bedingungen beläßt man den Ansatz 4 d. Dann wird abgekühlt und über drei Kühlfallen ($\text{CO}_2/\text{Aceton}$, flüss. N_2 , flüss. N_2) der Druck abgelassen. Den Autoklaveneinhalt nimmt man vollständig in Aceton auf und bringt ihn in einen Trockeneissublimator, wo das Lösungsmittel bei 0°C

i. Vak. entfernt wird. Sublimation bei 70°C/10^{–2} Torr ergibt ca. 0.30 g (ca. 15%) $\text{TC}_2(\text{CO})_{10}$. Der leicht bräunliche Sublimationsrückstand wird mit Wasser gewaschen, abgenutscht und kurzzeitig im Hochvakuum getrocknet. Das weiße Pulver kann entweder aus Acetonitril bei –30°C oder aus Acetonitril/Wasser (3:1) bei –10°C umkristallisiert werden. Dabei erhält man große farblose Kristalle, die an Luft schnell das Lösungsmittel (CH_3CN) verlieren und zu Pulver zerfallen. Die Verbindung ist löslich in Aceton, Acetonitril und Methanol, wenig löslich in THF und Dichlormethan und unlöslich in unpolaren organischen Solventen sowie in Wasser; Ausb. 1.64 g (76%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2024 \text{ cm}^{-1}$ s, 1903 vs $[\nu(\text{CO})]$. — ¹H-NMR* (270 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 4.15$ (s, 3H, CH_3), 4.05 (s, 9H, CH_3). — ⁹⁹Tc-NMR* (CD_3OD , 50°C, $\delta([\text{TCO}_4]^\ominus) = 0.0$): $\delta = -621$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NaO}_{13}\text{TC}_3$ (695.94)*¹⁾ Ber. C 32.44 H 1.74 Tc 42.64 Gef. C 32.99 H 1.86 Tc 42.12

4) *Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)technetium* (4): 73 mg (0.1 mmol) 2 werden in ein Schlenk-Rohr transferiert und unter Stickstoff mit ca. 200 μl Pentamethylcyclopentadien überschichtet. Es wird bei 100°C 4 h gerührt, wobei das unlösliche Edukt allmählich in Lösung geht und lediglich ein feines unlösliches Pulver zurückbleibt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird von diesem Niederschlag abfiltriert. Nach mehreren Stunden bei ca. –20°C fallen feine weiße Plättchen von 4 aus. 4 ist in organischen Solventen gut löslich und kann aus *n*-Hexan bei tiefen Temperaturen umkristallisiert werden. Die Umsetzung ist nahezu quantitativ, die Ausb. nach Reinigung beträgt 51 mg (54%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2005$ s, 1904 vs $[\nu(\text{CO})]$. — ¹H-NMR (270 MHz, CD_3OD , 28°C): $\delta = 2.04$ (CH_3). — ⁹⁹Tc-NMR (CD_3OD , 30°C, $\delta([\text{TCO}_4]^\ominus) = 0.0$): $\delta = -1874$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{TC}$ (318.20) Ber. Tc 31.09 Gef. Tc 30.78

5) *[(η^6 -Benzol)tricarbonyltechnetium(I)]-chlorid* (5): Zu 60 mg (0.086 mmol) 2 werden 1 ml 1 M HCl sowie 2 ml Benzol gegeben. Das Edukt ist in beiden Medien unlöslich. Das Gemisch wird bei 80°C im Ölbad gerührt, wobei sich der größte Teil des Festkörpers löst und die wäßrige Phase gelb wird. Die beiden Phasen werden zusammen abgenutscht. Ca. 80% der Aktivität befindet sich in der wäßrigen Phase. Diese wird im Vak. eingedampft, wobei ein gelblich-braunes Pulver zurückbleibt. Dieses wird aus Dichlormethan durch Übersichten mit wenig *n*-Hexan umkristallisiert, wobei ca. 40 mg (52%) 5 als gelbliches Pulver erhalten werden. Es ist in Wasser und in polaren organischen Solventen gut, in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich. — IR (KBr): $\nu = 2040 \text{ cm}^{-1}$ s, 1941 vs $[\nu(\text{CO})]$. — ¹H-NMR (CD_3OD , 30°C): $\delta = 6.98$ (CH). — ⁹⁹Tc-NMR (CD_3OD , 30°C, $\delta([\text{TCO}_4]^\ominus) = 0.00$): $\delta = -1983$.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{ClO}_3\text{TC}$ (296.51) Ber. Tc 33.35 Gef. Tc 32.82

6) *Röntgenstrukturanalyse*¹⁸⁾: a) *Kristalldaten*: Empirische Formel: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}_{13}\text{TC}_3$ (775.3); farblose Würfel; Raumgruppe $P2_1/n$ (monoklin); $a = 8.526(4)$, $b = 17.62(1)$, $c = 18.437(9)$, Å; $\beta = 93.93(4)^\circ$; $V = 2763(3) \text{ Å}^3$; $Z = 4$; $\rho = 1.864 \text{ Mg/m}^3$; Absorptionskoeffizient $\mu = 1.519 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) 1512$. — b) *Datensammlung*: Siemens R3m/V-Diffraktometer; Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$); $25 \pm 3^\circ\text{C}$; Graphit-Monochromator; $2.0^\circ < 2\theta < 45.0^\circ$; Scantyp 2 θ - Θ ; $3.00\text{--}15.00^\circ/\text{min}$ in ω ; drei Standardreflexe alle 97 Reflexe; $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$; 4020, davon 3607 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.017$); 3273 beobachtete Reflexe mit $I > 3.0\sigma(F)$. — c) *Strukturlösung und -verfeinerung*: Siemens SHELXTL PLUS (VMS); Direkte Methoden; Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung; Extinktionskorrektur: $\chi = 0.00012(5)$ mit $F^* = F \cdot [1 + 0.002 \cdot \chi \cdot F^2/\sin(\Theta)]^{-1/4}$; Wasserstoff-Atome mit Riding-Mo-

*¹⁾ Vakuumtrocken (ohne Acetonitril-Solvensgehalt).

dell; fixierte isotrope U -Werte; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 \cdot F^2$; 296 verfeinerte Parameter; $R = 0.031$, $R_w = 0.043$; GOF = 1.98. — Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) [\AA^2] in 2

	x	y	z	U_{eq}
Tc (1)	52656 (5)	-7388 (3)	27134 (2)	23 (1)
Tc (2)	64054 (5)	11146 (3)	26807 (2)	25 (1)
Tc (3)	34531 (5)	5091 (3)	15176 (2)	26 (1)
O (102)	54864 (37)	2662 (21)	33755 (18)	25 (1)
C (102)	61855 (66)	1880 (37)	40958 (29)	38 (2)
O (103)	29988 (36)	-2532 (20)	23888 (17)	22 (1)
C (103)	17049 (59)	-7602 (36)	22897 (32)	35 (2)
O (203)	39151 (38)	12649 (20)	24158 (19)	26 (1)
C (203)	33320 (68)	20317 (35)	23432 (35)	44 (2)
O (123)	58158 (37)	1605 (19)	19478 (18)	22 (1)
C (123)	69222 (61)	-343 (34)	14200 (30)	33 (2)
C (10)	46142 (64)	-14039 (35)	34278 (32)	35 (2)
O (10)	41968 (51)	-18299 (28)	38645 (25)	55 (2)
C (11)	50267 (64)	-15681 (37)	20523 (35)	38 (2)
O (11)	48761 (57)	-20823 (28)	16620 (29)	65 (2)
C (12)	73610 (71)	-10689 (34)	29488 (35)	39 (2)
O (12)	86303 (48)	-12819 (27)	30985 (28)	59 (2)
C (20)	85627 (65)	9193 (33)	28862 (31)	32 (2)
O (20)	99134 (45)	8370 (26)	30080 (25)	48 (2)
C (21)	70907 (66)	17922 (37)	19609 (36)	39 (2)
O (21)	75284 (55)	-21957 (26)	15245 (28)	59 (2)
C (22)	66626 (67)	19293 (38)	33523 (36)	42 (2)
O (22)	68305 (56)	24224 (32)	37527 (30)	73 (2)
C (30)	32109 (70)	-2152 (40)	7640 (32)	42 (2)
O (30)	30656 (63)	-6482 (34)	2926 (26)	71 (2)
C (31)	40001 (68)	12114 (39)	7983 (34)	42 (2)
O (31)	42550 (63)	16473 (32)	3465 (28)	72 (2)
C (32)	13552 (69)	7933 (40)	12634 (32)	42 (2)
O (32)	593 (52)	9491 (32)	10917 (27)	64 (2)
Na	27596 (23)	5977 (13)	33748 (11)	31 (1)
N (1)	16591 (65)	-3060 (32)	42048 (30)	51 (1)
C (1)	11134 (76)	-7985 (39)	44820 (35)	44 (2)
C (2)	3862 (91)	-14117 (46)	48524 (41)	69 (2)
N (2)	31742 (73)	16250 (38)	42362 (33)	63 (2)
C (3)	33255 (77)	21598 (41)	45076 (36)	49 (2)
C (4)	39970 (100)	28609 (51)	48489 (46)	84 (3)

CAS-Registry-Nummern

1: 23288-60-0 / 2: 2 CH₃CN: 132377-07-2 / 3: 78498-97-2 / 4: 132377-08-3 / 5: 132377-09-4

- ¹⁾ IXX. Mitteilung: W. A. Herrmann, E. Herdtweck, A. Schäfer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1907.
- ²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} E. W. Abel, *Quart. Rev.* **23** (1969) 325. — ^{2b)} W. Hieber, *Adv. Organometal. Chem.* **8** (1970) 1. — ^{2c)} J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, Berlin 1980.
- ³⁾ ^{3a)} Synthese: W. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **248** (1941) 243. — ^{3b)} Struktur: M. R. Churchill, K. N. Amoh, H. J. Wassermann, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1609. —

- ^{3c)} Weitere Daten vgl.: N. M. Boag, H. D. Kaesz in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 161 ff., Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁴⁾ ^{4a)} B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Inorg. Synth.* **13** (1972) 92. — ^{4b)} C. W. Bradford, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 384.
- ⁵⁾ ^{5a)} J. C. Bryan, S. J. Geib, A. C. Rhcingold, J. M. Mayer, *J. Amer. Chem. Soc.* **109** (1987) 2826. — ^{5b)} Fu-Min Su, J. C. Bryan, S. Jang, J. M. Mayer, *Polyhedron* **8** (1989) 1261.
- ⁶⁾ ^{6a)} B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, J. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 391. — ^{6b)} D. Bright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1169.
- ⁷⁾ Synthese: J. C. Hileman, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 2953; W. Hieber, C. Herget, *Angew. Chem.* **73** (1961) 579.
- ⁸⁾ ^{8a)} D. M. Heinekey, L. S. Crocker, G. L. Gould, *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 243. — ^{8b)} J. C. Hileman, in *Preparative Inorganic Reactions* (W. J. Jolly, Hrsg.), Bd. 1, S. 77, Interscience Publishers, New York 1964. — ^{8c)} Struktur: M. F. Bailey und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1140.
- ⁹⁾ M. L. Ziegler, B. Kanellakopulos, B. Nuber, K. Raptis, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1055.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} P. L. Pauson, J. A. Segal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1677. — ^{10b)} G. Winkhaus, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1975**, 1677.
- ¹¹⁾ Zusammenfassungen: ^{11a)} M. Darensbourg, *Progr. Inorg. Chem.* **33** (1985) 221. — ^{11b)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 117.
- ¹²⁾ Einzelbeispiele: ^{12a)} M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 365. — ^{12b)} D. M. Hamilton, Jr., W. S. Williams, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4255. — ^{12c)} W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenbruch, R. Siegel, D. Rehder, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1692, zit. Lit. — ^{12d)} S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4469; vgl.: J. M. Burlitch, R. B. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **24** (1970) C65. — ^{12e)} R. R. Schrieke, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) C46; G. J. Gainsford, R. R. Schrieke, J. D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 650. — ^{12f)} T. D. Tilley, R. A. Andersen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 985. — ^{12g)} G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanzavi, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3002. — ^{12h)} H. B. Chin, R. Bau, *J. Amer. Chem. Soc.* **98** (1976) 2434.
- ¹³⁾ R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **32** (1969) 925.
- ¹⁴⁾ A. G. Jones, B. V. DePamphilis, A. Davison, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1617.
- ¹⁵⁾ R. M. Pearlstein, C. J. L. Lock, P. Faggiani, C. E. Costello, C. Zeng, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2409.
- ¹⁶⁾ R. Alberto, P. Bläuenstein, G. Anderegg, A. Albinati, *J. Labelled Comp. Radiopharm.* **26** (1989) 258.
- ¹⁷⁾ Beispiele: ^{17a)} M. Herberhold, G. Süß, J. Ellermann, H. Gäbelein, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2931. — ^{17b)} M. Herberhold, G. Süß, *Angew. Chem.* **87** (1975) 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 700. — ^{17c)} T. J. McNeese, M. B. Cohen, B. M. Foxman, *Organometallics* **3** (1984) 552. — ^{17d)} V. G. Albano, G. Ciani, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* **34** (1972) 353.
- ¹⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54985, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[311/90]