

3a: Zu einer Lösung von 1.36 g (4.0 mmol) **2a** in *n*-Hexan/THF (30 mL/10 mL) wird bei Raumtemperatur 1.36 g (4.8 mmol) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ in 15 mL *n*-Hexan im Verlauf von 30 min zugegeben. Es wird weitere 12 h gerührt, danach im Vakuum eingedunstet, wobei ein weißer Feststoff auszufallen beginnt. Bei einem geringen Restvolumen wird abfiltriert und das Produkt mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wird im Vakuum getrocknet, man erhält 1.51 g (85%) **3a** als gelblichen Feststoff. Schmp. 238 °C; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 1.04 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (s, 9H, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (s, 18H, $o\text{-C}(\text{CH}_3)_3$), 4.45 (sept, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.26 (s, 2H, H_{Aren}); $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 25.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 122.4 (C_{Aren}), 139.7 (C_{Aren}), 142.8 (C_{Aren}), 148.8 (C_{Aren}); $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -116.4; IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1430, 1244, 1120, 1059, 973, 906, 645, 478 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 1777(7) [M^+], 247(100) [$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}^+$].

3b: Eine Suspension von 1.67 g (5.1 mmol) **2b** und 0.52 g (5.1 mmol) Triethylamin in *n*-Hexan/THF (30 mL/20 mL) wird bei Raumtemperatur innerhalb von 5 min mit 5.1 mL (5.1 mmol) 1 N $\text{TiCl}_4/\text{O}i\text{Pr}_3$ -Lösung in *n*-Hexan versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird noch 3 h auf 60 °C erwärmt. Nach Einengen der Suspension im Vakuum wird der Rückstand in 10 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Nach zweiwöchiger Lagerung bei +5 °C bilden sich 1.89 g (86%) farblose, tetraedrische Kristalle.

3b: Eine Suspension von 2.29 g (7.0 mmol) **2b** in 40 mL THF wird bei Raumtemperatur unter starkem Rühren innerhalb von 5 min mit einer Lösung von 1.99 g (7.0 mmol) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ in 15 mL THF versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird noch 3 h auf 60 °C erwärmt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 mL Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren und zweiwöchiger Lagerung bei +5 °C bilden sich farblose, tetraedrische Kristalle von **3b** (2.60 g, 86%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.02 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.95 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.50 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.25 (sept, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.98 (s, 3H, H_{Aren}); $^{29}\text{Si-NMR}$ (49 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = -96.5 (Si-O), 6.3 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1250, 993, 968, 861, 842, 458 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 1725 (100) [M^+].

3c: Zu einer Lösung von 0.70 g (3.0 mmol) $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{TiCl}_3$ in 8 mL 1,2-Dimethoxyethan (DME) wird bei -60 °C eine Lösung von 1.90 g (3.0 mmol) **2c** in 8 mL DME getropft. Nachdem sich die Reaktionslösung allmählich auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Von der trüben Lösung wird ein feiner weißer Niederschlag abfiltriert, der zweimal mit 2 mL DME gewaschen wird. Ausbeute 0.34 g (44%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , TMS): δ = 1.20 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.23 (s, 3H, CH_3), 6.11 (m, 2H, C_2H_4), 6.25 (m, 2H, C_2H_4); $^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6 , TMS): δ = -68.6 (s); IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1023, 974, 799 cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 983 (100) [$M^+ - \text{rBu}$].

Eingegangen am 14. Februar 1994 [Z 6691]

- [1] G. Perego, G. Ballussi, C. Corno, M. Tamarasso, F. Buonomo, A. Esposito in *Studies in Surface Science and Catalysis: New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Word), Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [2] P. Kumar, V. R. Hegde, B. Pandey, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1553.
- [3] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, 345, 240.
- [4] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476.
- [5] D. P. Serrano, H.-X. Li, M. E. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 745.
- [6] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589.
- [7] T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11803.
- [8] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, 367, 347.
- [9] M. A. Camblor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 557.
- [10] A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti, M. Padovan in *Zeolite Chemistry and Catalysis* (Hrsg.: P. A. Jacobs), Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 251.
- [11] A. Haoudi-Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 587.
- [12] H.-J. Gosink, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, E. Irmer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics*, im Druck.
- [13] J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4313.
- [14] F. J. Feher, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3440.
- [15] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, 9, 2638.
- [16] S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, R. I. Damja, Y. Derouiche, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 287.
- [17] H. Ishida, J. L. Koenig, K. C. Gardner, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 5748.
- [18] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 599.
- [19] Kristalldaten von **2c**: [$\text{rBuSiO}_3\text{Ti}(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2$] $_n$, $M = 1040.87$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1137.8(6)$, $b = 1145.7(6)$, $c = 2188.4(12)$ pm, $\alpha = 93.81(4)$,

$\beta = 105.17(4)$, $\gamma = 110.23(3)^\circ$, $V = 25.44(2)$ nm $^{-3}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.359$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 1088$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 0^\circ\text{C}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.752$ mm $^{-1}$, Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.4 \times 0.6$ mm, $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; von den 7872 gesammelten Reflexen sind 6693 unabhängig, von denen 6686 zur Verfeinerung von 761 Parametern mit Hilfe von 2773 restraints benutzt wurden; größte Restelektrodenichte: 843 en m $^{-3}$, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.078$ und $wR2 = 0.239$ (alle Daten) mit $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ und $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_c^2)^2)^{0.5}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Huber-Eigenbaudiffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an einem gekühlten Kristall im Öltropfen [20] nach der $2\theta/\omega$ -Abtastung durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [21] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert [22]. Die Fehlerrichtungen der MeC_5H_4 -Liganden wurden mit Abstands- und ADP-restraints verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [20] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, 1993.
- [23] F.-q. Liu, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, C. Freire-Erdbrügger, G. M. Sheldrick, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 1085.
- [24] M. R. Boccuti, K. M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini in *Structure and Reactivity of Surfaces* (Hrsg.: C. Morterra, A. Zecchina, G. Costa), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 133.
- [25] B. Cetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2086.
- [26] D. K. Kennepohl, S. Brooker, G. M. Sheldrick, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2223.

Trigonal-bipyramidale Technetium- und Rhenium-Komplexe mit vierzähligen tripodalen NS_3 -Liganden**

Hartmut Spies*, Matthias Glaser,
Hans-Jürgen Pietzsch, F. Ekkehardt Hahn*,
Oliver Kintzel und Thomas Lügger

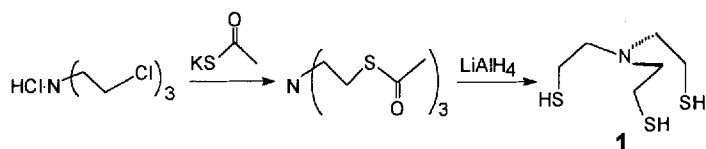
Unser Interesse an Koordinationsverbindungen von Rhenium und Technetium basiert auf der Relevanz von Radionucliden dieser Metalle für die nuclearmedizinische Diagnostik und Therapie. Das gammastrahlende $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6.02$ h, $E_\gamma = 140.6$ keV) dient bereits seit Jahren als „Arbeitspferd“ der Nuclearmedizin für radiodiagnostische Untersuchungen. Koordinationsverbindungen des β -Emitters ^{186}Re sind als cytotoxische Radiotherapeutika von aktuellem Interesse. Für die Konzipierung neuer Radiotracer bieten sich insbesondere solche Technetium- und Rhenium-Komplexe an, die sich im Sinne des Konzeptes bifunktioneller Pharmaka zur Kupplung an biologisch relevante Ankergruppen eignen. Die bisher bekannten kupplungsfähigen Spezies sind fast ausnahmslos quadratisch-pyramidale Oxo-Komplexe vierzähliger Liganden $^{[1-3]}$, wobei durch Ankupplung der polaren $\text{M}=\text{O}$ -Einheit an ein Biomolekül dessen Eigenschaften und damit das in-vivo-Verhalten stark beeinflusst werden. Bei erfolgreich-verstehenden Tracern sollte dieser Einfluß aber möglichst ge-

[*] Dr. habil. H. Spies, Dipl.-Chem. M. Glaser, Dr. H.-J. Pietzsch
Forschungszentrum Rossendorf e.V.
Institut für Bioorganische und Radiopharmazeutische Chemie
Postfach 510119, D-01314 Dresden
Telefax: Int. + 351/591-3232
Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. O. Kintzel, Dipl.-Chem. T. Lügger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin
Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie über das Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.

ring sein. Es ist zu erwarten, daß Liganden, die bei weitgehender Abschirmung des Metalls^[4] die Kupplung an ein Biomolekül noch ermöglichen, besonders geeignet sind. In diesem Sinne sind Komplexe vierzähliger tripodaler NS₃-Liganden eine interessante Alternative zu den Oxo-Komplexen. Solche Liganden könnten in Gegenwart eines Coliganden zu schwach polaren, trigonal-bipyramidalen Komplexen führen, in denen das Metallatom stärker als in den tetragonal-pyramidalen Oxo-Komplexen abgeschirmt ist. Wir berichten hier über Synthese, Strukturen und Eigenschaften von trigonal-bipyramidalen Re^{III}- und Tc^{III}-Komplexen, die den vierzähligen tripodalen NS₃-Liganden 2,2',2''-Nitrilotris-(ethanthiol) **1** sowie einen Triphenylphosphan- oder Isocyanid-Liganden enthalten.

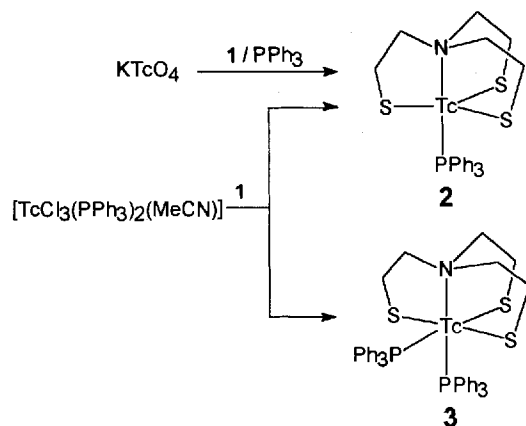
Der Ligand **1** wurde gemäß Schema 1^[5] durch Reaktion von Tris(2-chlorethyl)amin mit Kaliumthioacetat^[6a] gefolgt von Reduktion mit LiAlH₄^[6b] erhalten. Ein Problem bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung stellt sich durch Anwesenheit von sauren und basischen Funktionen im selben Molekül. Durch Einleiten von CO₂ in die mit neutralem, entgastem Wasser hydrolysierte Reaktionsmischung kann jedoch die Bildung von ionischen Reaktionsprodukten (Hydrochlorid oder Thiolat) in befriedigender Weise zurückgedrängt werden.



Schema 1. Synthese des Liganden **1**.

Technetium- und Rhenium-Komplexe des Liganden **1** sind im Prinzip sowohl durch in-situ-Reduktion der Metallate MO₄⁻ als auch durch Ligandenaustausch an reaktiven M^{III}-Verbindungen möglich (Schemata 2 und 3). Meist erweisen sich die Ligandenaustauschreaktionen als vorteilhafter bezüglich der Ausbeute sowie der Vermeidung von Nebenprodukten.

Durch Einwirkung eines Gemisches aus **1** und dem gegenüber Pertechneat reduzierend wirkenden Triphenylphosphan^[7] in essigsaurer Ethanol/Wasser-Lösung entsteht der violette Tc^{III}-Komplex **2** in 62% Ausbeute. Die Austauschreaktion an [TcCl₃(PPh₃)₂(MeCN)]^[8] mit **1** führt ebenfalls in guter Ausbeute zum Komplex **2**. Bei dieser Reaktionsführung beobachtet man als Nebenprodukt in geringer Menge einen blauen Komplex **3** der vermutlichen Zusammensetzung [Tc(1)(PPh₃)₂]^[5] (Schema 2).



Schema 2. Synthese der Technetium-Komplexe **2** und **3**.

Die Röntgenstrukturanalyse mit Kristallen von **2**^[9] (Abb. 1) zeigt, daß sich tatsächlich ein fünffach koordinierter, trigonal-bipyramidaler Komplex gebildet hat. Der vierzählige Ligand **1** besetzt drei äquatoriale sowie eine axiale Position, während die zweite axiale Position durch einen Triphenylphosphan-Liganden besetzt wird. Die tripodale Topologie von **1** stabilisiert offensichtlich das Tc^{III}-Ion und erzwingt die Bildung dieses Koordinationspolyeders. Trigonal-bipyramidale Tc^{III}-Komplexe sind nur in sehr geringer Zahl bekannt^[10]. Über ein Beispiel mit dem tripodalen PS₃-Liganden 2,2',2''-Phosphantrilytris(benzolthiol) berichten de Vries et al.^[10b]. Bindungslängen und -winkel in **2** liegen im erwarteten Bereich für Tc^{III}-Thiolate^[10b, 11]. Bemerkenswert sind die geringen Abweichungen der Winkel am Technetiumatom von den Werten für eine trigonale Bipyramide.

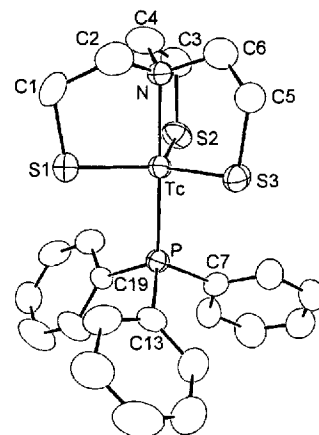
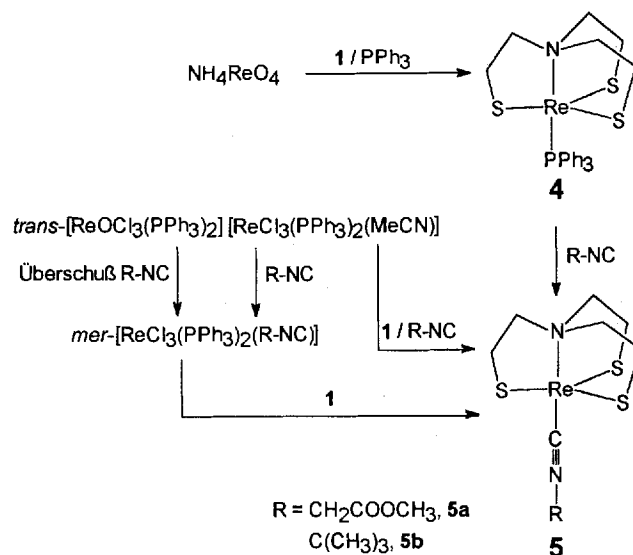


Abb. 1. Struktur des Komplexes **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Tc-S1 2.228(2), Tc-S2 2.224(2), Tc-S3 2.227(2), Tc-P 2.325(2), Tc-N 2.192(5); S1-Tc-S2 119.29(7), S1-Tc-S3 119.92(7), S1-Tc-P 93.83(6), S1-Tc-N 85.01(2), S2-Tc-S3 118.73(7), S2-Tc-P 95.61(7), S2-Tc-N 85.5(2), S3-Tc-P 94.92(6), S3-Tc-N 85.19(14), P-Tc-N 178.7(2) [9].

Das Konzept für die Herstellung von **2** läßt sich auf die Synthese des analogen Gemischtliganden-Rhenium(III)-Komplexes **4** übertragen (Schema 3)^[5]. Dieser ist ebenfalls in Gegenwart von **1** durch Reduktion von Perrhenat mit Triphenylphosphan in salzsaurer Ethanol/Wasser-Lösung zugänglich. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit außerdem stark von der Art des Phosphans abhängt und besonders hoch mit Alkylphenyl-substituierten Phosphanen ist^[12]. Hinweise auf die Bildung oktaedrischer Diphosphan-Komplexe des Typs [Re(1)-(PPh₃)₂] fanden wir nicht.



Schema 3. Synthese der Rhenium-Komplexe **4** und **5**.

Neben Perrhenat eignen sich auch Re^{III} -Ausgangsverbindungen für die Synthese trigonal-bipyramidaler Gemischtliganden- Re^{III} -Komplexe. Diese ermöglichen darüber hinaus auch den einfachen Zugang zu Komplexen, in denen der axiale Phosphandurch einen Isocyanid-Liganden ersetzt ist. Re^{III} -Komplexe des Typs $\text{mer}[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{RNC})]$ sind durch Acetonitril-Austausch aus $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ oder bei Isocyanid-Überschuß durch kombinierte Reduktion/Substitution aus $[\text{Re}^{\text{V}}\text{OCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ zugänglich^[12, 13]. Sie reagieren mit **1** zu den Komplexen **5** (Schema 3). Alternativ erhält man **5** ausgehend von $[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ auch in einer Eintopfsynthese mit einer äquimolaren Mischung aus **1**/RNC. In beiden Fällen geht ein oktaedrischer Re^{III} -Komplex bei Koordination des Liganden **1** in einen trigonal-bipyramidalen Komplex über, was die Bevorzugung dieser Koordinationsgeometrie für Komplexe des Liganden **1** erneut belegt. Präparativ am einfachsten ist **5** aber durch direkten Austausch des Phosphanliganden in **4** durch ein Äquivalent Isocyanid in CH_2Cl_2 zu erhalten^[5].

4 und **5a** wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 2)^[9]. Beide Komplexe zeigen trigonal-bipyramidale

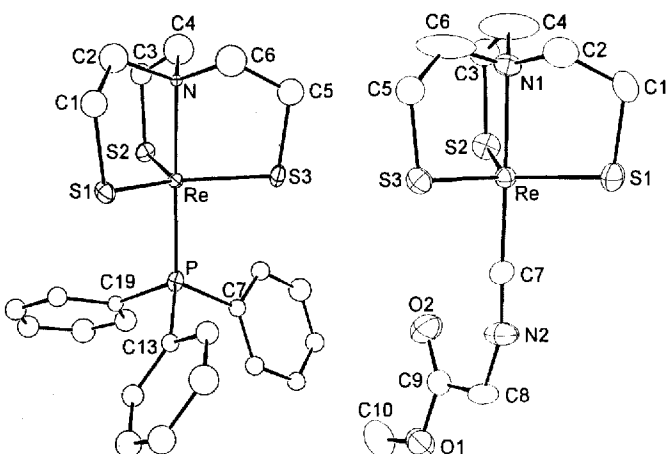


Abb. 2. Struktur der Komplexe **4** (links) und **5a** (rechts) im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **4**: Re-S1 2.243(6), Re-S2 2.222(6), Re-S3 2.240(6), Re-P 2.306(7), Re-N 2.18(2); S1-Re-S2 120.4(2), S1-Re-S3 119.3(2), S1-Re-P 93.6(2), S1-Re-N 85.2(5), S2-Re-S3 118.3(2), S2-Re-P 95.3(2), S2-Re-N 86.4(5), S3-Re-P 95.1(2), S3-Re-N 84.3(4), P-Re-N 178.2(5); in **5a**: Re-S1 2.231(2), Re-S2 2.235(2), Re-S3 2.238(2), Re-N1 2.231(7), Re-C7 1.905(9), C7-N2 1.200(12); S1-Re-S2 118.87(8), S1-Re-S3 119.31(8), S1-Re-N1 85.2(2), S1-Re-C7 96.1(2), S2-Re-S3 119.74(8), S2-Re-N1 85.3(2), S2-Re-C7 94.6(3), S3-Re-N1 85.2(2), S3-Re-C7 93.8(3), N1-Re-C7 178.7(3), Re-C7-N2 173.9(8), C7-N2-C8 150.8(9) [9].

Geometrie. Die Molekülparameter von **4** sind denen von **2** sehr ähnlich. In der Molekülstruktur von **5a** fallen die starke Abweichung des C7-N2-C8-Winkels von der erwarteten Linearität [150.8(9)°] sowie die Länge der C7-N2-Bindung [1.200(12) Å] auf (erwartet wurden etwa 1.150 Å). Dies deutet, zusammen mit der sehr niedrigen Wellenzahl für die IR-Absorption der NC-Streckschwingung (1940 cm^{-1}), auf eine verstärkte Rückbindung des durch Schwefel-Koordination sehr elektronenreichen Rheniumatoms zum Isocyanid-Kohlenstoffatom. Die starke Abknickung eines Isocyanids durch Koordination an elektronenreiche Übergangsmetalle wurde bisher nur selten in dieser Deutlichkeit beobachtet^[14].

Mit den Komplexen **2**, **4** und **5** präsentieren wir einen neuen Typ trigonal-bipyramidaler, neutraler Gemischtliganden-Komplexe von Tc^{III} und Re^{III} . Eine ähnliche Koordinationsgeometrie

findet sich nur noch im Komplex $[\text{Tc}(\text{PS}_3)(\text{PrNC})]$ mit dem tripodalen aromatischen Trithiol PS_3 ^[10b]. Von besonderem Interesse für weitere Untersuchungen ist der Komplex **5a**. Prinzipiell könnten Komplexe dieses Typs über die Esterfunktion unter Amidbildung an Moleküle mit spezifischer Bioverteilung gekoppelt werden, wie dies für den $^{99\text{m}}\text{Tc}^{\text{V}}\text{O}$ -Komplex des vierzähligen Liganden 6-*p*-Aminobenzyl-3,3,9,9-tetramethyl-4,8-diazaundecan-2,10-diondioxim (PnAO) bereits gezeigt wurde^[3]. Allerdings ist die Chelateinheit in **5a** weniger polar als im quadratisch-pyramidalen $[\text{TcO}(\text{PnAO})]$. Für radiopharmazeutische Präparationen von Komplexen des Typs **5a** – ausgehend von MO_4^- -Edukten – müßten die Reaktionsbedingungen modifiziert werden. Gegenwärtig untersuchen wir die Möglichkeit der Kupplung von Technetium und Rhenium an biologische Ankergruppen auf der Grundlage des beschriebenen Konzepts.

Eingegangen am 13. Januar 1994 [Z 6616]

- [1] S. Jurisson, D. Berning, W. Jia, D. Ma, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1137–1156.
- [2] J. Burgess, *Transition Met. Chem.* **1993**, *18*, 439–448.
- [3] P. Koch, H. R. Mäcke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1492–1494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1507–1509.
- [4] a) F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Moock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224–225; b) F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 481–486.
- [5] Korrekte Elementaranalysen für **1–2**, **4–5**. Ausgewählte spektroskopische Daten für **1**: IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2543$ (SH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.01$ (NCH_3), 22.81 (H_2CSH). – **2**: ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ (m, 15H; Ph-H), 2.97 (m, 12H; S- CH_2 und N- CH_2); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 541 (2.7), 510 (sh), 347 (3.4), 290 (4.2) nm. – **3**: Ausbeute ca. 10%. Die vermutliche Zusammensetzung ergibt sich aus den Integralen im ^1H -NMR-Spektrum. – **4**: Ausbeute 57%, dunkelgrüne Nadeln aus Toluol; ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.2$ (m, 15H; Ph-H), 2.9 (m, 12H; S- CH_2 und N- CH_2); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 598 (2.5), 461 (3.2), 334 (sh, 3.4), 306 (4.1), 247 (4.3) nm; MS (EI, 70 eV): $m/z = 643$ (M^+). – **5a**: Ausbeute 86%, braune Rhomben aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1940$ (NC); ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.46$ (s, 2H; CH_2CO_2), 3.81 (s, 3H; OCH_3), 3.02 (m, 12H; S- CH_2 und N- CH_2); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 570 (sh, 2.3), 437 (3.1), 355 (3.0), 314 (3.8), 251 (4.2) nm. – **5b**: Ausbeute 64%, olivgrüne Plättchen aus Ethanol; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1976$ (NC); ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.98$ (m, 12H; S- CH_2 und N- CH_2), 1.54 (s, 9H; CH_3); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 600 (sh, 2.4), 448 (3.1), 350 (3.1), 312 (4.0), 250 (4.2) nm.
- [6] a) J. Y. Gauthier, F. Bourdon, R. N. Young, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 15–18; b) P. A. Bobbio, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3023–3024.
- [7] G. Bandoli, D. A. Clemente, U. Mazzi, E. Roncari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1381–1384.
- [8] R. A. Pearlstein, W. M. Davis, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3332–3334.
- [9] Strukturanalysen: Rotviolette Kristalle von **2** werden aus einer Benzol/Methanol-Lösung durch Verdampfen der Lösungsmittel erhalten. Kristalle von **4** (kristallisiert aus Toluol) sind sehr dünne, luftempfindliche Plättchen. Die Beugungsdaten für diese Verbindung wurden daher bei $-100(5)^\circ\text{C}$ gemessen. Nach der Messung aller symmetrieunabhängigen Intensitäten im 2θ -Bereich von 5.4 – 40° wurde Kristallzersetzung beobachtet, und die Messung mußte abgebrochen werden. Dadurch stand nur ein relativ kleiner Datensatz zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden nur die Re-, P- und S-Atome mit anisotropen thermischen Parametern im Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert. Während die Qualität der Beugungsdaten eine detaillierte Diskussion der Bindungslängen und -winkel in **4** nicht erlaubt, genügen sie, um die Geometrie des Moleküls eindeutig zu bestimmen. **5a** kann aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ kristallisiert werden. Strukturparameter: **2** [4] {**5a**}: $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NPS}_3\text{Re}$ [$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NPReS}_3$] [$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{ReS}_3$], monoklin [monoklin] [monoklin], Raumgruppe $P2_1/c$ [$P2_1/c$] [$P2_1/c$], $a = 8.906(2)$ [10.855(3)] [7.827(4)], $b = 25.804(6)$ [16.707(4)] [13.866(3)], $c = 11.061(4)$ [15.441(5)] [13.627(6)] Å, $\beta = 108.42(2)$ [92.62(2)] [93.19(7)]°, $V = 2414(2)$ [2797(2)] [1476(2)] Å³, $Z = 4$ [4] {4}, $\rho_{\text{exp.}} = 1.53$ [1.53] [2.17], $\rho_{\text{calc.}} = 1.527$ [1.526] [2.157] g cm^{-3} , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.1$ [46.8] [87.4] cm^{-1} , 4233 [2592] [2589] symmetrieunabhängige Daten gemessen bei 20(5) [–100(5)] [20(5)]° C im 2θ -Bereich 2 – 50 [5.4–40] [2–50]°. Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern (bei **4**, nur Re, S, P anisotrop). Alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [$d(\text{C-H}) = 0.95$ Å] mit $B_{\text{eq(H)}} = 1.3$ $B_{\text{eq(C)}}$, $R = 3.73$ [6.51] [4.10], $R_w = 4.56$ [8.93] [6.09] für 2410 [1824] [2350] Strukturparameter $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ und 271 [147] [163] Variable, Absorptionskorrektur für **4** und **5a**. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim

Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58128 angefordert werden.

- [10] a) H.-J. Pietzsch, H. Spies, S. Hoffmann, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 7–9; b) N. de Vries, J. Cook, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2662–2665.
 [11] M. Melnik, J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *77*, 275–324.
 [12] H. Spies, M. Glaser, F. E. Hahn, T. Lügger, unveröffentlicht.
 [13] R. Richards, G. Rouschias, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5729–5731.
 [14] J.-M. Bassett, D. E. Berry, G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1003–1011.

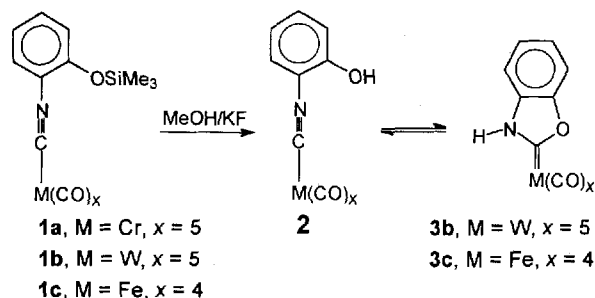
Gleichgewicht zwischen Isocyanid- und Carben-Komplexen in Koordinationsverbindungen des 2,6-Dihydroxyphenylisocyanids**

F. Ekkehardt Hahn*, Matthias Tamm und Thomas Lügger

Wir berichteten kürzlich über Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ - und $\text{M}(\text{CO})_5^-$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) des 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanids **1**^[1]. Diese reagieren nach der Hydrolyse der Si-O-Bindung durch intramolekularen Angriff der freigesetzten Hydroxygruppe am Isocyanidkohlenstoff zu Carben-Komplexen **3**^[2, 3] (Schema 1). Der intermediär gebildete Komplex **2** konnte nicht isoliert werden. Triebkraft für die intramolekulare Reaktion ist die Stabilität des cyclischen Carben-Liganden in **3**, der über einen aromatischen fünfgliedrigen Heterocyclus verfügt.

Die intramolekulare Carben-Bildung aus 2-Hydroxyphenylisocyanid wird allerdings behindert, wenn dieses an besonders elektronenreiche Übergangsmetallkomplexfragmente koordiniert ist. Dann ist der nucleophile Angriff des Sauerstoffatoms am Isocyanid-Kohlenstoffatom erschwert, da dieses durch (d-p)- π -Rückbindung desaktiviert wird. In solchen Fällen erhält man Mischungen aus Isocyanid-**2** und Carben-Komplexen **3**^[4]. Die Stärke der (d-p)- π -Rückbindung und damit die Lage des Gleichgewichts zwischen den Komplexen der Typen **2** und **3** läßt sich aus der nach Cotton berechneten Kraftkonstante für die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung voraussagen^[5].

Wir haben nun das Verhalten des an Chrom(0) koordinierten, zweifach Trimethylsiloxy-substituierten Liganden 2,6-Bis(trimethylsiloxy)phenylisocyanid **4** nach Spaltung der Si-O-Bindungen untersucht. Dabei erhält man eine Mischung, in der der



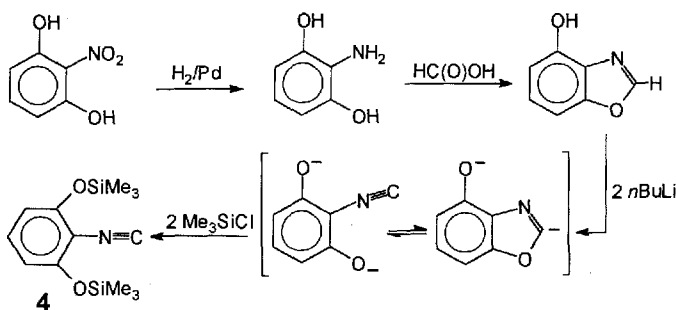
Schema 1. Reaktion von komplexiertem 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanid bei Spaltung der Si-O-Bindung.

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dr. M. Tamm, Dipl.-Chem. T. Lügger
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
 Fabockstraße 34–36, D-14195 Berlin
 Telefax: Int. + 30/838-2424

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der BASF Aktiengesellschaft für ein Promotionsstipendium (1991–1993) für M. T.

Isocyanid- **6a** und der Carben-Komplex **6b** miteinander im Gleichgewicht stehen (vgl. Schema 3). Wir berichten hier über einen neuen Weg, dieses Gleichgewicht vollständig auf die Isocyanid- oder Carben-Seite zu verschieben, ohne die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums zu verändern.

Zur Synthese des Liganden **4** (Schema 2)^[6] wird zunächst die Nitrogruppe von käuflichem Nitroresorcin mit Pd/H_2 reduziert und das erhaltene primäre Amin nach Erlenmeyer et al.^[7] zu 4-Hydroxybenzoxazol umgesetzt. Dieses reagiert nach doppelter Deprotonierung mit zwei Äquivalenten $n\text{BuLi}$ regioselektiv mit Trimethylchlorsilan unter *O*-Silylierung, wie dies von Benzoxazol bekannt ist^[11].



Schema 2. Synthese des Liganden **4**.

Die Reaktion von **4** mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ führt zum Isocyanid-Komplex **5**^[8]. Dieser reagiert nach Spaltung der Si-O-Bindungen zu einer Mischung aus dem Isocyanid-Komplex **6a** und dem Carben-Komplex **6b**^[9] (Schema 3). Die Kraftkonstante für die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung in **6a** (1724 N m^{-1} , berechnet aus der in der Mischung gemessenen IR-Absorption) deutet die starke Rückbindung zum Isocyanid-Kohlenstoffatom in **6a** bereits an und erklärt die unvollständige Carbenbildung. Zum Vergleich: Für **1c** errechnet^[2] sich aufgrund der geringeren (d-p)- π -Rückbindung eine Kraftkonstante von 1791 N m^{-1} , und man beobachtet bei Spaltung der Si-O-Bindung vollständige Umwandlung in den Carben-Komplex **3c**^[2]. Die Mischung **6a/6b** läßt sich durch ein ^1H -NMR-Spektrum auch quantitativ charakterisieren^[9]. In diesem findet man Resonanzen für das NH-Proton von **6b** bei $\delta = 13.68$ und für die OH-Protonen von **6a** und **6b** bei $\delta = 9.57$. Aus den Integralen ergeben sich die Anteile der Komponenten in der Mischung zu 59 % **6a** und 41 % **6b**.

Die Reaktion von Isocyanid-Komplexen mit Alkoholen unter Bildung von Carben-Komplexen wird normalerweise durch Basen katalysiert^[10]. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß durch gezielte Auswahl der Base auch eine Stabilisierung des koordinierten 2,6-Dihydroxyphenylisocyanids, sogar gegen den bevorzugten intramolekularen nucleophilen Angriff, möglich ist.

Wird eine Dichlormethan-Lösung der Mischung von **6a/6b** mit zwei Äquivalenten Triethylamin versetzt, so beobachtet man nicht die erwartete Verschiebung des Gleichgewichts auf die Carben-Seite. Man erhält nach Entfernen des Lösungsmittels ein farbloses Pulver, dessen IR-Spektrum ausschließlich Absorptionen für einen Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplex zeigt (vgl. 7; $\nu(\text{NC}) = 2154 \text{ cm}^{-1}$)^[11]. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Komplexes enthält Signale, die auf die Bildung eines 1:2-Adduktes **6a** · 2NEt_3 hindeuten. Ähnlich (ausschließliche Bildung eines Isocyanid-Komplexes **6a** · DABCO; vgl. 8; $\nu(\text{NC}) = 2149 \text{ cm}^{-1}$)^[11] verläuft die Reaktion der Mischung **6a/6b** mit einem Äquivalent des zweibasigenamins 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO). Der Isocyanid-Komplex **6a** wird offensichtlich durch Zugabe dieser Amin-Basen derart stabilisiert,