

JOM 23526

Metallorganische Chemie des Technetiums

X*. Synthese, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalyse von μ -Distickstoff-bis[hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)-borato-technetium-dicarbonyl], $[L^*Tc(CO)_2]_2(\mu-N_2)$

Jürgen E. Joachim^{a,b}, Christos Apostolidis^c, Basil Kanellakopoulos^{a,b}, Ralph Maier^a, Daniel Meyer^c, Jean Rebizant^c und Manfred L. Ziegler[†]

^a Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

^b Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

^c Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Dezember 1992)

Abstract

The compound $[HB(3,5-Me_2C_3N_2)_3]Tc(CO)_3$ reacts after UV irradiation in THF with elementary nitrogen to give the air-stable N_2 -bridged binuclear complex $\{[HB(3,5-Me_2C_3N_2)_3]Tc(CO)_2\}_2(\mu-N_2)$. The crystal and molecular structure of this first N_2 -bridged organometallic technetium complex has been determined by a single-crystal X-ray diffraction study. The compound crystallizes monoclinic (space group $C2/c$) with cell parameters a 2032.2(6), b 1454.7(4) and c 1427.0(5) pm and $Z = 4$. The N–N distance is 116.0 pm and the Tc–N–N angle is 174.0° . The IR, 1H NMR, UV and EI-MS spectroscopic data are discussed.

Zusammenfassung

Die Verbindung $[HB(3,5-Me_2C_3N_2)_3]Tc(CO)_3$ reagiert nach UV-Bestrahlung in THF mit elementarem Stickstoff zu dem luftstabilen, N_2 -verbrückten, zweikernigen Komplex $\{[HB(3,5-Me_2C_3N_2)_3]Tc(CO)_2\}_2(\mu-N_2)$. Die Kristall- und Molekülstruktur dieses ersten synthetisierten N_2 -verbrückten metallorganischen Technetiumkomplexes wurde durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe $C2/c$) mit den kristallographischen Parametern a 2032.2(6), b 1454.7(4), c 1427.0(5) pm und $Z = 4$. Der N–N-Abstand beträgt 116.0 pm und der Tc–N–N-Winkel 174.0° . Die IR-, 1H -NMR, UV- und EI-MS-spektroskopischen Daten werden diskutiert.

1. Einleitung

Eine Reihe von Übergangsmetallen bilden isolierbare und relativ stabile bis äußerst stabile Distickstoffkomplexe [1]. Auch von Technetium wurde bereits der end-on koordinierte Distickstoffkomplex Hydrobis[1,2-bis(diphenylphosphino-ethan)]distickstoff-Technetium beschrieben, dargestellt durch Reduktion von $TcCl_4$

$(PPh_3)_2$ mit Natriumamalgam in Anwesenheit von Diphos und elementarem Stickstoff [2]. Im Rahmen unserer Arbeiten mit Poly(pyrazo-1-yl)borat-Technetiumverbindungen [3] gelang es uns durch Bestrahlen von $L^*Tc(CO)_3$ (1) ($L^* =$ Hydrotris(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-borat) [3a] in THF und anschließende Reaktion der dabei intermediär entstehenden Verbindung $L^*Tc(CO)_2(THF)$ (2) mit elementarem Stickstoff den N_2 -verbrückten Zweikernkomplex $[L^*Tc(CO)_2]_2(\mu-N_2)$ (3) zu synthetisieren und seine Kristall- und Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse zu ermitteln.

Correspondence to: Prof. Dr. B. Kanellakopoulos.

* IX. Mitteilung siehe Lit. 3(b).

2. Diskussion der Ergebnisse

Durch Bestrahlung einer Lösung von $L^*Tc(CO)_3$ (1) in THF und anschließende Vertreibung des Lösungsmittels im Stickstoffstrom läßt sich nach darauffolgender säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel) der zweikernige Distickstoffkomplex $[L^*Tc(CO)_2]_2(N_2)$ (3) in 10–15%iger Ausbeute isolieren. Die braune kristalline Verbindung ist in fester Form an der Luft beständig und in polaren (THF, CH_2Cl_2) sowie in aromatischen Lösungsmitteln gut löslich. Durch Umkristallisieren aus einem Hexan/ CH_2Cl_2 (10/1) Gemisch konnten wir dunkelbraune Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung wurde anhand von IR-, 1H -NMR-, EI-MS- und Absorptionsspektroskopie eingehend charakterisiert. Die Technetiumbestimmung wurde mittels Flüssigkeitsszintillationsspektroskopie durchgeführt. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Im IR-Spektrum von 3 erwartet man für die gewinkelte (CO)–M–(CO)-Einheit zwei Carbonylbanden, nämlich eine für die symmetrische (A_1) und eine für die asymmetrische Valenzschwingung (B_2). Das Spektrum von 3 zeigt Banden dieser Rassen, wobei die energetisch höher liegende Bande stark aufgespalten ist, was durch die Erniedrigung der Molekülsymmetrie aufgrund des sterisch anspruchsvollen Liganden L^* erklärt werden kann. Die B–H-Schwingung liegt mit 2527 cm^{-1} im Bereich der entsprechenden Schwingung der Ausgangsverbindung $L^*Tc(CO)_3$ (1).

Das UV/VIS-Spektrum von 3 in THF zeigt eine breite Absorptionsbande bei 21552 cm^{-1} ($\epsilon = 3175$), die dem $M(t_{2g}) \rightarrow N_2(\pi^*)$ charge transfer Übergang zugeordnet wird. Eine schärfere Absorptionsbande erscheint bei 29779 cm^{-1} ($\epsilon = 21615$). Weiter zeigt das Spektrum zusätzlich zwei Schultern bei 33113 und 38168 cm^{-1} .

Im EI-Massenspektrum von 3 konnte der Molekülpeak mit der hohen Masse 932 nicht registriert werden. Das einkernige Molekülfragment $L^*Tc(CO)_2N_2^+$ mit der Masse 480 zeigt eine relative Intensität von 9.3%. Weitere Peaks lassen sich den Fragmenten L^*Tc

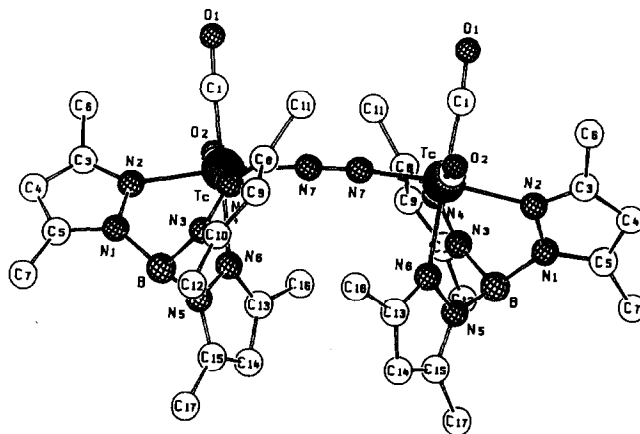


Abb. 1. Molekülstruktur von 3.

$(CO)_2^+$ ($m/z = 452$, $I_{rel} = 28\%$) und L^*TcCO^+ ($m/z = 424$, $I_{rel} = 40.5\%$) zuordnen. Den intensivsten Peak ($I_{rel} = 100\%$) erhält man für das Fragment L^*Tc ($m/z = 396$), dessen Stabilität wir bereits diskutiert haben [3a].

Im 1H -NMR-Spektrum treten 6 Singulets auf. Aufgrund der Molekülsymmetrie sind die beiden Liganden L^* äquivalent, weshalb die Signale der jeweiligen Liganden zusammenfallen. Wie erwartet, zeigen die Protonen des in *trans*-Stellung zum Stickstoffliganden stehenden Pyrazolringes eine chemische Verschiebung, die von den entsprechenden Verschiebungen der beiden *cis*-ständigen Pyrazolringe verschieden ist. So bekommt man für die Methylprotonen vier und für die Ringprotonen zwei Singulets, jeweils im Verhältnis 2/1. Dies schließt eine freie Rotation des Pyrazolylboratliganden in Lösung bei Raumtemperatur aus, was auf die sterische Hinderung der Pyrazolringe durch die Methylgruppen zurückzuführen ist. Die genauen chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Titelverbindung 3 stellt einen *N,N*-distickstoffverbrückten, zweikernigen Technetiumkomplex dar (Abb. 1). Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum mit nahezu linearer Anordnung der Tc–N–N–Tc-Einheit (Winkel

TABELLE 1. Analytische und spektroskopische Daten von 3

Tc (%) Gef. (ber.)	IR-Spektrum (KBr) (cm^{-1})		UV-Spektrum (in THF)		EI-Massenspektrum		1H -NRM-Spektren (δ -Werte) (TMS, $CDCl_3$)	
	$\nu(CO)$	$\nu(BH)$	$\lambda_{max}(nm)$, ϵ ($1\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$)		Fragn.	m/z		
20.95(21.24)	1964s	2527w	464	3175	$L^*Tc(CO)_2N_2^+$	480	5.72(s, 2H, CH_{trans})	
	1941s		336	21615	$L^*Tc(CO)_2^+$	452	5.64(s, 4H, CH_{cis})	
	1899ss			302 sh		L^*TcCO^+	424	2.43(s, 6H, CH_{3trans})
				262 sh		L^*Tc^+	396	2.36(s, 12H, CH_{3cis}) 2.34(s, 12H, CH_{3cis}) 2.30(s, 6H, CH_{trans})

TABELLE 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von **3**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Tc	5523.7(4)	2238.8(8)	1070.9(8)	40.7(2)
C1	5671(6)	983(8)	990(10)	52(3)
O1	5712(6)	179(7)	945(9)	92(3)
C2	4700(6)	2114(8)	157(9)	49(3)
O2	4198(5)	1990(7)	-372(8)	74(3)
N1	6533(5)	3247(7)	218(7)	44(2)
N2	6069(5)	2540(7)	11(7)	50(3)
C3	6070(6)	2210(10)	-854(8)	59(3)
C4	6560(8)	2680(10)	-1207(8)	65(3)
C5	6826(6)	3345(8)	-519(9)	50(3)
C6	5653(9)	1370(10)	-1290(10)	95(5)
C7	7399(7)	4040(10)	-510(10)	71(4)
N3	6859(4)	3206(6)	2050(6)	38(2)
N4	6499(4)	2459(6)	2142(6)	35(2)
C8	6792(5)	2037(8)	2994(8)	44(2)
C9	7354(6)	2560(10)	3424(9)	52(3)
C10	7401(5)	3274(7)	2822(9)	40(2)
C11	6548(7)	1167(9)	3350(10)	57(3)
C12	7904(6)	4050(10)	2918(9)	54(3)
N5	5968(3)	4268(7)	1200(6)	37(2)
N6	5413(4)	3734(6)	1162(6)	36(2)
C13	4904(6)	4306(9)	1218(7)	47(3)
C14	5128(5)	5212(8)	1316(6)	39(2)
C15	5795(7)	5161(9)	1318(8)	52(3)
C16	4192(6)	3950(10)	1240(10)	60(4)
C17	6345(7)	5940(10)	1420(10)	64(4)
N7	5113(4)	2130(6)	2163(9)	75(4)
B	6640(7)	3832(9)	1160(10)	43(3)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .

Tc–N–N = 174.0(10)°. Die Liganden L* stehen, betrachtet man sie entlang der Tc–N–N–Tc-Achse, synclinal (skew) zueinander (Abb. 2). Aufgrund der Dreizähigkeit des Liganden L*, besitzen die Technetiumatome die Koordinationszahl 6 und sind damit quasi oktaedrisch koordiniert.

Der Abstand N–N beträgt 116.0(3) pm und ist gegenüber dem Abstand im elementaren Stickstoff um etwa 6 pm aufgeweitet. Vergleicht man diesen Abstand mit demjenigen in der homologen Mn–N–N–Mn-Einheit der Verbindung $[\eta^5\text{-RCpMn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-N}_2)$ [14], so ist er um etwa 4 pm länger, was auf die Verstärkung der Rückbindung Tc \rightarrow N gegenüber Mn \rightarrow N zurückzuführen ist.

Die Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren der Titelverbindung faßt Tabelle 2 zusammen, während ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 3 aufgelistet sind.

Einen Vergleich der N–N-Bindungslänge und des M–N–N-Bindungswinkels von **3** mit den entsprechenden Daten anderer röntgenographisch untersuchter verbrückter Distickstoffkomplexe zeigt Tabelle 4.

Reaktionen von Carbonylverbindungen der 7. Nebengruppe, bei denen durch Bestrahlung in THF und anschließende Reaktion mit elementarem Stickstoff Distickstoffkomplexe erzeugt werden, sind bereits bekannt. Umsetzung von $\eta^5\text{-RCpMn}(\text{CO})_3$ (R = H, Me) in THF und anschließende Einleitung von N₂

TABELLE 3. Ausgewählte Abstände (pm) und Bindungswinkel (°) von **3**^a

Tc–C1	186(2)	Tc–N6	219(1)	Tc–C2	187(1)	Tc–N7	194(2)
Tc–N2	213(1)	C1–O1	117(2)	Tc–N4	221(1)	C2–O2	113(2)
Tc–B	322(1)	Tc–Tc'	503.5(3)	N1–N2	138(2)	C8–C11	149(2)
N1–C5	133(2)	C9–C10	137(2)	N1–B	156(2)	C10–C12	151(2)
N2–C3	133(2)	N5–N6	136(1)	C3–C4	140(2)	N5–C15	137(2)
C3–C6	152(2)	N5–B	152(2)	C4–C5	139(2)	N6–C13	135(2)
C5–C7	154(2)	C13–C14	139(2)	N3–N4	133(1)	C13–C16	154(2)
N3–C10	136(2)	C14–C15	136(2)	N3–B	154(2)	C15–C17	157(2)
N4–C8	136(2)	N7–N7'	116.0(3)	C8–C9	138(2)		
C1–Tc–C2	89.4(6)	N2–Tc–N4	85.9(4)	C1–Tc–N2	92.1(6)	N2–Tc–N6	85.2(4)
C1–Tc–N4	93.2(5)	N2–Tc–N7	170.4(6)	C1–Tc–N6	176.5(5)	N4–Tc–N6	84.4(4)
C1–Tc–N7	94.6(6)	N4–Tc–N7	86.8(6)	C2–Tc–N2	93.3(6)	N6–Tc–N7	87.9(4)
C2–Tc–N4	177.2(5)	Tc–C1–O1	175.0(10)	C2–Tc–N6	92.9(5)	Tc–C2–O2	176.0(10)
C2–Tc–N7	93.8(7)	Tc–N7–N7'	174.0(10)	N2–N1–C5	109.0(10)	C8–C9–C10	108.0(10)
N2–N1–B	123.0(10)	N3–C10–C9	107.0(10)	C5–N1–B	129.0(10)	N3–C10–C12	122.0(10)
N1–N2–C3	109.0(10)	C9–C10–C12	132.0(10)	N2–C3–C4	108.0(20)	N6–N5–C15	108.0(10)
N2–C3–C6	123.0(20)	N6–N5–B	120.0(10)	C4–C3–C6	128.0(10)	C15–N5–B	131.0(10)
C3–C4–C5	106.0(10)	N5–N6–C13	107.0(10)	N1–C5–C4	108.0(10)	N6–C13–C14	111.0(10)
N1–C5–C7	123.0(10)	N6–C13–C16	122.0(10)	C4–C5–C7	129.0(20)	C14–C13–C16	127.0(10)
N4–N3–C10	110.0(10)	C13–C14–C15	105.0(10)	N4–N3–B	120.0(10)	N5–C15–C14	110.0(10)
C10–N3–B	130.0(10)	N5–C15–C17	120.0(10)	N3–N4–C8	109.0(10)	C14–C15–C17	130.0(20)
N4–C8–C9	107.0(10)	N1–B–N3	110.0(10)	N4–C8–C11	125.0(10)	N1–B–N5	109.0(10)
C9–C8–C11	128.0(10)	N3–B–N5	107.0(10)				

^a Zahlen in Klammern entsprechen den Standardabweichungen.

TABELLE 4. N-N-Abstände (pm) sowie M-N-N-Bindungswinkel ($^{\circ}$) von röntgenographisch untersuchten N_2 -Komplexen

Verbindung	$d(N-N)$ (pm)	$\Theta(M-N-N)$ ($^{\circ}$)	Literatur
N_2	109.76	–	4
$[(PMe_2Ph)_4ClReN_2MoCl_4(OMe)]$	121	–	5
$\{[(C_6H_{11})_3P]_2Ni\}_2(N_2)$	112	178.2	6
$[Ru(NH_3)_5]_2(N_2)^{4+}$	112.4	178.3	7
$[Zr(C_5Me_5)_2N_2]_2(N_2)$	118.2	176.7	8
$[Ti(C_5Me_5)_2]_2(N_2)$	116	178.1	9
$[Mo(C_6H_3Me_5)diphos]_2(N_2)$	114.5	175.6	10
$[(C_5H_4Me)Mn(CO)_2]_2(N_2)$	111.81	176.5	14
$[HB(3,5-Me_2C_3N_2)_3Tc(CO)_2]_2(N_2)$ (3)	116	174	dieser Arbeit

unter Normaldruck [11] und Hochdruck [12] führt zu den einkernigen Komplexen $\eta^5-RcPm(CO)_2(N_2)$. Die analoge Rheniumverbindung $\eta^5-RcPm(CO)_2(N_2)$ ($R = H$) entsteht durch Auflösen der photochemisch erzeugten Verbindung $\eta^5-RcPm(CO)_2(THF)$ in Toluol und anschließendes N_2 -Durchleiten unter Druck (100 bar) [13]. Unter Normaldruck reagiert die THF-Verbindung nicht. Die Reaktionen mit elementarem Stickstoff führen jeweils zu einkernigen Komplexen, in denen der Stickstoff end-on an das Metallzentrum gebunden ist. Überbrückte Distickstoffkomplexe werden dabei nicht erhalten. Im Falle des Mangans konnte durch Reaktion von aus $\eta^5-RcPm(CO)_3$ durch Bestrahlung in THF intermediär erzeugtem $\eta^5-RcPm(CO)_2(THF)$ mit 1,1,1-Trifluordiazoethan jedoch der N_2 -verbrückte Distickstoffkomplex $[\eta^5-RcPm(CO)_2]_2(\mu-N_2)$ erhalten werden [14].

Versuche, den der Titelverbindung homologen Re-Komplex aus $L^*Re(CO)_2(THF)$ (2a) mit elementarem Stickstoff zu synthetisieren, schlugen fehl; 2a läßt sich jedoch, im Gegensatz zu dem Tc-Homologen 2, leicht

isolieren und sogar an der Luft umkristallisieren. Dabei erhält man analysenreine Einkristalle [15]. Die Molekül- und Kristallstruktur von 2a konnte von uns aufgeklärt werden [16*]. Auch bei der analogen Reaktion der Manganverbindung $L^*Mn(CO)_3$ läßt sich weder ein einkerniger, noch zweikernig überbrückter Distickstoffkomplex isolieren [15].

3. Ausblick

Hinweise auf die Affinität des Technetiums zu Stickstoff wurden bereits anhand der erfolgreichen Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak bei Normaldruck und Raumtemperatur nach Volpin und Shur [17] unter Verwendung des Komplexes $TcCl_4(PPh_3)_2$ diskutiert [2a] und durch den bereits erwähnten Komplex Hydrobis[1,2-bis(diphenylphosphinoethan)]-distickstoff-technetium bestätigt [2a,b].

Bleibt weiter zu untersuchen inwieweit die Titelverbindung bei der Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff katalytische Wirkung zeigt. Solche Untersuchungen werden z. Z. in unserem Laboratorium durchgeführt.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre) in einer Glove-Box unter Berücksichtigung der Sicherheitsbestimmungen nach der Strahlenschutzverordnung durchgeführt. Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 283 IR-Spektrometer, die Elektronenabsorptionsspektren mit einem Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR-Spektrometer aufgenommen. Die Technetiumanalyse erfolgte mittels eines Flüssigkeitszintillationszählers Beckman LS 6800. 1H -NMR Untersuchungen wurden mit einem Bruker AC-250

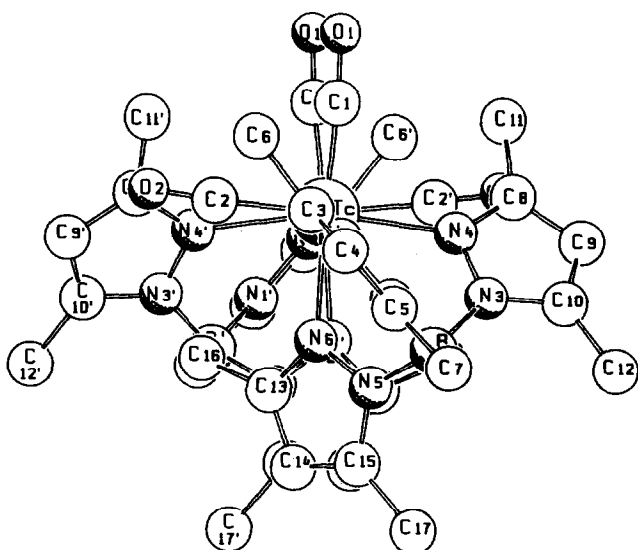


Abb. 2. Betrachtung von 3 entlang der Tc-N-N-Tc-Achse.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

NMR-Spektrometer durchgeführt. Zur Aufnahme des Massenspektrums wurde ein Finnigan MAT 4500 verwendet. Für die photolytische Reaktion wurde ein Photoreaktor 400 der Firma Gräntzel, Karlsruhe, mit einer Hg-Niederdrucklampe (Quarzglas Heralux, 400 W, 254 nm Intensitätsmaximum) benutzt.

4.1. Röntgenstruktur der Verbindung $[L^*Tc(CO)_2]_2(\mu-N_2)$ (3)

Brauner prismenförmiger Kristall (Kristallisation aus Hexan/Methylenchlorid, $0,3 \times 0,2 \times 0,1$ mm³) monoklin, $C2/c$, (Nr. 15), Gitterkonstanten aus 25 Reflexen ($5 < \theta < 12^\circ$), a 2032.2(6), b 1454.7(4), c 1427.0(5) pm, β 103.95(2)°, $Z = 4$, $V = 4094.3 \times 10^6$ pm³, Absorptionskorrekturen wurden mittels empirischer Methoden vorgenommen (Psi scan, 9 Reflexe), $\mu = 7.116$ cm⁻¹, $F(000) = 1896$, $d_{R\ddot{o}} = 1.509$ Mg m⁻³, Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD4, Mo $K\alpha$ -Strahlung, λ 71.073 pm, Graphit-Monochromator, ω - 2θ scans im Bereich $4 < 2\theta < 45^\circ$, $h(-22/0)$, $k(0/16)$, $l(-16/16)$; Anzahl der im vermessenen Bereich möglichen Reflexe 5798, Anzahl der unabhängigen Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ 1586, mit $I > 2.0\sigma(I)$ mit R_{int} 1.8%. Drei Reflexe zur Intensitätskontrolle jede Stunde (Schwankung min/max 0.923/0.999), alle 100 Reflexe Orientierung überprüft. Strukturlösung mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, die H-Atome auf idealen Positionen mit C-H = 95 pm festgehalten, $B(H) = 1.3 \times B_{eq}(C)$, $R = 0.067$, $R_w = \Sigma w[|F_o| - |F_c|]^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.089$. $Goof = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO-NV)]^{1/2} = 1.755$. Resterlektronendichte (max/min) = +0.539 / -0.329 e Å⁻³. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDP-Plus (Micro Vax II) [18]. Die Atomformfaktoren wurden den Internationalen Tabellen entnommen [19].

4.2. Synthese von 3

80 mg (0.25 mmol) $L^*Tc(CO)_3$ [3] werden in 15 ml THF im Quarzrohr gelöst und 30 min bei Raumtemperatur bestrahlt. Die braungelbe Lösung wird im Stickstoffstrom eingedampft, das braune ölige Rohprodukt mit Benzol aufgenommen und über eine Kieselsäule (Kieselgel 60 Fa Merck, Korngröße < 0.063 mm, getrocknet 15 h bei 150°C im Hochvakuum) chromatographiert. Als erste Zone bekommt man Spuren von nicht umgesetztem Edukt $L^*Tc(CO)_3$. Aus der zweiten Zone wird das braune Produkt 3 isoliert. Die darauffolgenden Fraktionen von ölicher Konsistenz konnten nicht eindeutig charakterisiert werden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels des Eluats der zweiten Zone im Stickstoffstrom und Umkristallisation des braunen polykristallinen Pulvers aus Hexan/CH₂Cl₂

(10/1) erhält man dunkelbraune, analysenreine Kristalle. Ausbeute 11.6 mg (= 14.8%) bezogen auf das eingesetzte $L^*Tc(CO)_3$.

Die analytischen und spektroskopischen Daten können aus Tabelle 1, die kristallographischen Daten aus den Tabellen 2–4 entnommen werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Personalmitteln, Herrn Werner Roth^a für die massenspektroskopischen Untersuchungen, Herrn Jakob Müller^a für die Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums.

Literatur und Bemerkungen

- (a) R.A. Henderson, G.J. Leight und G.J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 27 (1983) 197; (b) R. Murray und D.C. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, 3 (1968) 429.
- (a) L. Kaden, B. Lorenz, K. Schmidt und M. Wahren, *Z. Chem.*, 8 (1979) 305; (b) Y.T. Struchkov, A.S. Bazanov, L. Kaden, B. Lorenz, M. Wahren und H. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 494 (1982) 91.
- (a) J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, N. Marques, D. Meyer, J. Müller, A. Pires de Matos, B. Nuber, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; (b) J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch., Teil B*, 48 (1993) 227.
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, p. 270, The Kynoch Press, Birmingham, England 1962.
- M. Mercer, R.H. Crabtree und R.L. Richards, *Chem. Commun.*, (1973) 808.
- P.W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 109.
- P.M. Treitel, M.T. Flood, R.E. Marsh und H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6512.
- R.D. Sanner, J.M. Manriquez, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8351.
- R.D. Sanner, D.M. Duggan, T.C. McKenzie, R.E. Marsh und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8358.
- R.A. Fonder und K. Prout, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 2778.
- D. Sellmann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1017; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 919.
- B. Bayerl, K. Schmidt und M. Wahren, *Z. Chem.*, 15 (1975) 277.
- D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *Z. Naturforsch., Teil B*, 32 (1977) 795.
- (a) M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Zeiner, P.S. Skell und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 761; (b) K. Weidenhammer, W.A. Herrmann und M.L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 457 (1979) 183.
- Eigene, unveröffentlichte Ergebnisse.
- $L^*Re(CO)_2 \cdot THF$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C2/c$, a 2760.6(8), b 1081.2(5), c 1621.2(6) pm, β 94.97(3)°, $Z = 8$, $d_{R\ddot{o}}$ 2.108 Mg m⁻³, V 4820.9 · 10⁻⁶ pm³.
- M.E. Volpin und V.B. Sur, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 156 (1964) 1102.
- W. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Programm*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Corp. Madison WI, USA, 1989.
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.