

- [1] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3829.  
 [2] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1383.  
 [3] S. Schulz, L. Häming, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 969.  
 [4] P. A. W. Porskamp, B. Zwanenburg, *Synthesis* **1981**, 368.  
 [5] Y.-W. Chao, P. A. Wexler, D. E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3868.  
 [6] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 893.  
 [7] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 414.  
 [8] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**.  
 [9] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, D. Grub, A. Franke, W. Dietzsch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1565.  
 [10] R. Allmann, W. Henke, P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 283.  
 [11] M. Veith, F. Goffing, V. Huch, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 943.  
 [12] H. Schumann, C. Janiak in *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente* (Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft), VCH, Weinheim, **1992**.  
 [13] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 271.  
 [14] Kristalldaten von **3**: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>NSiTi, monoklin, Raumgruppe C2/c, a = 2755.5(6), b = 1052.8(2), c = 2606.3(5) pm, β = 111.11(3)°, V = 7.053(2) nm<sup>3</sup>, Z = 16, ρ<sub>ber.</sub> = 1.706 Mg m<sup>-3</sup>, F(000) = 3488, λ = 71.073 pm, (MoKα) μ = 9.214 mm<sup>-1</sup>. 4596 unabhängige Reflexe zur Strukturlösung und Verfeinerung gegen F<sup>2</sup> verwendet. R1 [F > 4σ(F)] = 0.0382, wR2 = 0.1014. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58165 angefordert werden.

### Stabile Silantriöle als Synthesebausteine für Titanasilasesquioxane – Modellverbindungen für titandotierte Zeolithe\*\*

Norbert Winkhofer, Andreas Voigt, Hendrik Dorn, Herbert W. Roesky\*, Alexander Steiner, Dietmar Stalke und Armin Reller

Professor F. Albert Cotton zum 65. Geburtstag gewidmet

Titandotierte Zeolithe katalysieren die Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit einer Reihe von Substraten wie Arenen und Alkenen<sup>[1]</sup>. Kürzlich konnte auch die oxidative Spaltung von Hydrazonen durch TS1/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachgewiesen werden<sup>[2]</sup>. Besonders beeindruckend ist die Oxidation von nichtaktivierten Kohlenwasserstoffen durch dieses System<sup>[3, 4]</sup>. Die Zeolithe TS1 und TS2 leiten sich morphologisch von ZSM-5(MEL) und ZSM-11(MFI) ab. In neueren Arbeiten werden weitporige Titan-Zeolithe vorgestellt, die die Oxidation größerer Substrate ermöglichen<sup>[5-7]</sup>. Die Untersuchung der aktiven Zentren stützt sich auf spektroskopische Methoden. So konnte kürzlich die Struktur von ETS-10 durch eine Kombination von pulverröntgenographischen und Festkörper-NMR-Daten aufgeklärt werden<sup>[8]</sup>. Alle untersuchten Titan-Zeolithe zeigen eine charakteristische IR-Bande bei 960 cm<sup>-1</sup><sup>[9, 10]</sup>.

Wir beschäftigen uns seit geraumer Zeit mit der Synthese definierter Metallasiloxane als Modellverbindungen für katalytische

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. Winkhofer, Dipl.-Chem. A. Voigt, Dipl.-Chem. H. Dorn, Dipl.-Chem. A. Steiner, Priv.-Doz. Dr. D. Stalke Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen Telefax: Int. + 551/39-3373

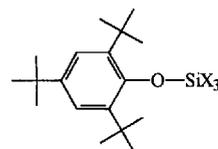
Prof. Dr. A. Reller Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

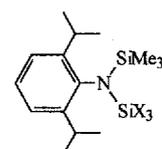
Metallsysteme auf SiO<sub>2</sub>-Trägern<sup>[11, 12]</sup>. In diesem Zusammenhang versuchen wir auch dreidimensionale Strukturen ausgehend von isolierten Silantriölen herzustellen.

Synthesen von Silasesquioxanen, also von Verbindungen der Zusammensetzung (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>8</sub>, sind bekannt<sup>[13]</sup>. Unter anderem läßt sich das vom Cyclohexylsilasesquioxan abgeleitete Trisilanol c-Hex<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> isolieren. Die an drei Siliciumatome gebundenen OH-Gruppen sind in Richtung auf die nicht besetzte Ecke dieser cubanartigen Struktur gerichtet. Feher et al. konnten daraus in einer Vielzahl von Reaktionen, in denen die Polyederstruktur vervollständigt oder diese nicht besetzte Ecke überdacht wird (corner-capping reactions), monometallierte polyedrische Oligometallasilasesquioxane (POMSS) herstellen<sup>[14, 15]</sup>.

Unser Ansatz zielt auf die einfache Synthese von Metallasilasesquioxanen mit hoher Metaldichte. Wir gehen dabei von monomeren Silantriölen aus, die sich durch kontrollierte Hydrolyse der Trichlorsilane **1a, b** erhalten lassen. Einige Beispiele dieser Verbindungsklasse sind beschrieben; die Folgechemie ist jedoch weitgehend unerforscht<sup>[16, 17]</sup>. Durch Umsetzung von Titanisopropoxiden mit den kinetisch stabilisierten Silantriölen **2a, b** lassen sich die Zielverbindungen in hoher Ausbeute herstellen.



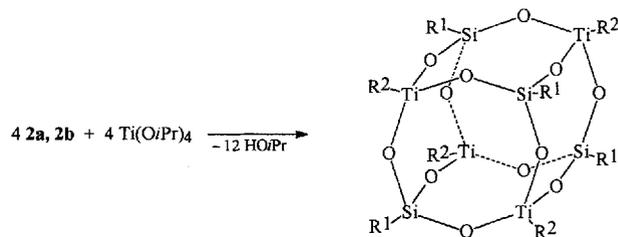
**1a**: X = Cl  
**2a**: X = OH



**1b**: X = Cl  
**2b**: X = OH

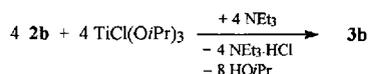
Das zentrale Problem bei Synthesen mit Silantriölen liegt in deren Labilität gegenüber Kondensationsreaktionen, die besonders ausgeprägt in Gegenwart von Säuren ist. Bereits an anderer Stelle haben wir über die Reaktion von *t*BuSi(OH)<sub>3</sub> mit Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> berichtet, die unter Kondensation zu [tBuSiO(OReO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> führt<sup>[18]</sup>.

Die Verbindung **2a** erwies sich trotz des großen organischen Substituenten als äußerst labil. Sie läßt sich in Substanz isolieren, neigt jedoch in Lösung und in Gegenwart geringer Säurespuren zur Kondensation und Abspaltung von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenol. Eine gezielte Umsetzung ist daher nur mit dem halogenfreien Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> zu beobachten. Im Vergleich zu **2a** fällt die außerordentliche Stabilität des Silantriöls **2b** auf. Es reagiert glatt mit Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> und TiCl(O*i*Pr)<sub>3</sub> zu **3b**; in Lösung ist auch nach mehreren Stunden keine Kondensation zu beobachten.



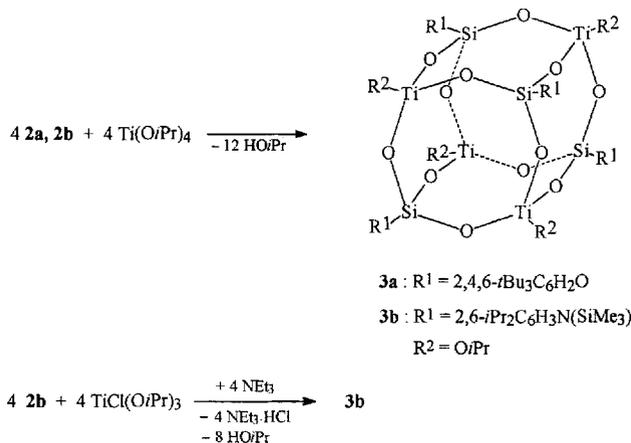
**3a**: R<sub>1</sub> = 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O

**3b**: R<sub>1</sub> = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N(SiMe<sub>3</sub>)  
R<sub>2</sub> = O*i*Pr



Wir führen dieses Verhalten auf die reduzierte Elektrophilie des OH-gebundenen Si-Atoms durch das benachbarte Donoratom zurück. Mit **3a** und **3b** gelang die Synthese von Metallasilasesquioxanen mit vollständig hydrolysierbaren Abgangsgruppen.

Bei der Reaktion des Silantriols *t*BuSi(OH)<sub>3</sub> erwies es sich als vorteilhaft, SnMe<sub>3</sub> als Schutzgruppe einzuführen (→ **2c**). Dadurch wird es möglich, alkylsubstituierte Silantriole mit Titantrihalogeniden umzusetzen. Von der auf diese Weise hergestellten Verbindung **3c** konnten Einkristalle erhalten werden. Wie eine



Röntgenstrukturanalyse<sup>[19]</sup> zeigt, bilden die alternierenden Sili- cium- und Titanatome die Ecken eines Würfels mit der mittleren Si...Ti-Kantenlänge von 332.1 pm (Abb. 1). Die zwölf Si...Ti-Kanten werden jeweils von einem Sauerstoffatom  $\mu_2$ -überbrückt (mittlerer Si-O-Abstand: 161.6 pm; mittlerer Ti-O-Abstand: 179.4 pm). Dabei beträgt der mittlere Si-O-Ti-Winkel 153.9°. Die Raumdiagonale des Ti<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>-Würfels mißt ca. 570 pm. Die Bindungslängen und -winkel sind im Bereich der entsprechenden Werte für achtgliedrige Siloxanringe<sup>[23]</sup>.

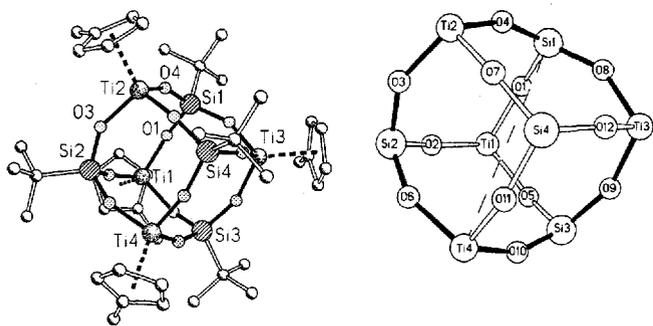


Abb. 1. Die Struktur von **3c** im Kristall, links mit organischen Substituenten, rechts ist nur das Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Ti<sub>4</sub>-Gerüst abgebildet. Mittlere Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti-O 179.4, Si-O 161.6, Si...Si 458.1, Ti...Ti 480.6, Si...Ti 332.1; Si-O-Ti 153.9.

Die IR-Spektren von **3a–c** zeigen starke Absorptionen im Bereich von  $\tilde{\nu} \approx 960 \text{ cm}^{-1}$ . Charakteristisch für die katalytisch aktiven Formen von TS1, TS2 und TiZSM48 ist ebenfalls eine Bande in diesem Bereich, deren Zuordnung strittig ist. Huybrechts et al.<sup>[3]</sup> schreiben sie der Valenzschwingung der Ti=O-Gruppe zu, Corma et al.<sup>[6]</sup> der der SiO<sup>-</sup>-Gruppen. Andere Autoren hingegen interpretieren die Bande, deren Intensität vom Titangehalt der Zeolithe abhängt, als Si-O-Streckschwingung in der polarisierten Si-O<sup>δ-</sup>-Ti<sup>δ+</sup>-Einheit<sup>[24]</sup>. Unserer Ansicht nach deuten die Daten der Modellverbindungen **3a–c** darauf hin, daß es

sich bei dieser Bande um die Si-O-Ti-Schwingung handelt, da wir das Vorhandensein der Einheiten Ti=O und Si-O<sup>-</sup> bei diesen Verbindungen ausschließen können.

Mit der Herstellung der Titanasilasesquioxane stellen wir einfache Syntheserouten für die neue Verbindungsklasse der Polytitanasilasesquioxane vor, die als Modellverbindungen für titanhaltige Redoxzeolithe geeignet sind. Gegenstand weiterer Untersuchungen ist die katalytische Aktivität der beschriebenen Verbindungen. Darüber hinaus versprechen die reaktiven Substituenten an den Silicium- und Titanatomen eine mögliche Folgechemie mit dem Ziel der Vernetzung zu zeolithischen Materialien.

### Experimentelles

**1a**: 48.5 g (0.14 mol) 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>OLi · Et<sub>2</sub>O [25] werden in ca. 130 mL Toluol suspendiert und im Verlauf einer Stunde in einer Lösung von 31.1 g (0.18 mol) SiCl<sub>4</sub> in ca. 450 mL Toluol getropft. Anschließend wird 18 h lang unter Rückfluß erhitzt, vom ausgefallenen LiCl über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der hellbraune Feststoff wird durch eine fraktionierende Sublimation im Vakuum (10<sup>-2</sup> Torr, 90–95°C) gereinigt. Dabei sublimieren zuerst geringe Mengen von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenol, die verworfen werden. Man erhält schließlich 40.8 g (73%) **1a** als weißen Feststoff. Schmp. 108°C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$  = 1.25 (s, 9H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.49 (s, 18H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.46 (s, 2H, H<sub>Aren</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.4 (C<sub>Aren</sub>), 139.7 (C<sub>Aren</sub>), 145.4 (C<sub>Aren</sub>), 148.0 (C<sub>Aren</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$  = -49.5; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1600, 1422, 1224, 1122, 999, 881, 589, 460 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 396 (11) [M<sup>+</sup>], 247 (100) [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O].

**1b**: Eine Lösung von 60.1 g (0.24 mol) (*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)N(SiMe<sub>3</sub>)Li [26] in 200 mL Diethylether wird unter Rühren bei 0°C langsam zu einer Lösung aus 59.9 g (0.35 mol) SiCl<sub>4</sub> und 100 mL Diethylether getropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene LiCl abfiltriert und zweimal mit 30 mL *n*-Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Durch Kristallisation aus Pentan wird **1b** als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 84.6 g (94%). Schmp. 138°C; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 0.25 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.26 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 3.39 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.12 (m, 3H, H<sub>Aren</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = -27.5 (SiCl<sub>3</sub>), 12.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 1255, 1102, 980, 889, 871, 841, 609, 598 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 383 (40) [M<sup>+</sup>], 368(100) [M<sup>+</sup> - Me].

**2a**: 18.5 g (46.7 mmol) **1a** werden in ca. 70 mL wasserfreiem Diethylether gelöst. Diese Lösung tropft man innerhalb 1 h unter Eiskühlung und starkem Rühren zu einer Emulsion von 2.5 g (0.14 mol) Wasser und 13.1 g (0.14 mol) Anilin in ca. 500 mL wasserfreiem Diethylether. Nach 2 h wird das Eisbad entfernt und noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird vom ausgefallenen Anilin-Hydrochlorid abfiltriert und die klare Lösung im Vakuum eingengt. Bei einem Restvolumen von 50 mL fällt **2a** als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und mit wenig Pentan (15 mL) gewaschen wird (12.3 g 77%). Schmp. 168°C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS):  $\delta$  = 1.23 (s, 9H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.39 (s, 18H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 6.50 (s, 3H, OH), 7.14 (s, 2H, H<sub>Aren</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS):  $\delta$  = 31.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 121.7 (C<sub>Aren</sub>), 139.5 (C<sub>Aren</sub>), 140.9 (C<sub>Aren</sub>), 150.0 (C<sub>Aren</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS):  $\delta$  = -83.7; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3500, 1602, 1246, 1125, 978, 907, 814 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 340 (37) [M<sup>+</sup>], 325 (100) [M<sup>+</sup> - Me].

**2b**: Zu einer Emulsion von 8.7 g (0.49 mol) Wasser und 45.1 g (0.49 mol) Anilin in 1.3 L Diethylether werden bei 0°C 61.9 g (0.16 mol) **1b** innerhalb von 3 h unter starkem Rühren getropft. Man läßt die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und noch 12 h rühren. Die Lösung wird im Vakuum auf 1/3 des Volumens eingengt. Anschließend wird vom ausgefallenen Anilin-Hydrochlorid abfiltriert und das restliche Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das schwach gelbe Rohprodukt wird durch zweimaliges Waschen mit je 15 mL Pentan gereinigt. Es bleiben 45.8 g (88%) **2b** als weißer Feststoff zurück. Schmp. 131°C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS):  $\delta$  = 0.05 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 3.65 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.74 (s, 3H, OH), 6.92 (m, 3H, H<sub>Aren</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (49 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, TMS):  $\delta$  = -67.3 (Si(OH)<sub>3</sub>), 3.8 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  = 3344, 1584, 1315, 1250, 1178, 987, 920, 836, 814 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 327(54) [M<sup>+</sup>], 312 (100) [M<sup>+</sup> - Me].

**2c**: 3.3 g (24.0 mmol) *t*BuSi(OH)<sub>3</sub> werden in 40 mL *n*-Hexan suspendiert und mit einer Lösung von 12.2 g (24.0 mmol) N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 20 mL *n*-Hexan versetzt, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird zur Vervollständigung der Reaktion für 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Produkt bei 10<sup>-2</sup> Torr im Bereich von 95–100°C destilliert. Man erhält 13.6 g (91%) **2c** als farblosen, in der Vorlage erstarrenden Stoff. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$  = 0.29 (s, 27H, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.18 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (49 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta$  = -46.7 (s); MS (70 eV): *m/z* (%): 567 (100) [M<sup>+</sup> - *t*Bu].

**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) Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> in 15 mL *n*-Hexan im Verlauf von 30 min zugegeben. Es wird weitere 12 h gerührt, danach im Vakuum eingengt, 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; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 1.04 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.29 (s, 9H, *p*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.47 (s, 18H, *o*-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 4.45 (sept, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.26 (s, 2H, H<sub>Ar(en)</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 25.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.4 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 82.1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 122.4 (C<sub>Ar(en)</sub>), 139.7 (C<sub>Ar(en)</sub>), 142.8 (C<sub>Ar(en)</sub>), 148.8 (C<sub>Ar(en)</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = -116.4; IR (Nujol): ν̄ = 1430, 1244, 1120, 1059, 973, 906, 645, 478 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 1777(7) [M<sup>+</sup>], 247(100) [C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sup>+</sup>].

**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 TiCl(O*i*Pr)<sub>3</sub>-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) Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> 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%). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 0.02 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 1.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)), 3.50 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.25 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.1 Hz, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 6.98 (s, 3H, H<sub>Ar(en)</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (49 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = -96.5 (Si-O), 6.3 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (Nujol): ν̄ = 1250, 993, 968, 861, 842, 458 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 1725 (100) [M<sup>+</sup>].

**3c:** Zu einer Lösung von 0.70 g (3.0 mmol) MeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>TiCl<sub>3</sub> 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 **2d** 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%). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = 1.20 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.11 (m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 6.25 (m, 2H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = -68.6 (s); IR (Nujol): ν̄ = 1023, 974, 799 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (%): 983 (100) [M<sup>+</sup> - rBu].

Eingegangen am 14. Februar 1994 [Z 6691]

[1] G. Perego, G. Ballussi, C. Cornò, 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. Cambor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 589.

[7] T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11 803.

[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. Cambor, 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**: [rBuSiO<sub>3</sub>Ti(MeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, *M* = 1040.87, triklin, Raumgruppe *P*1̄, *a* = 1137.8(6), *b* = 1145.7(6), *c* = 2188.4(12) pm, α = 93.81(4),

β = 105.17(4), γ = 110.23(3)°, *V* = 25.44(2) nm<sup>-3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.359 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1088, λ = 71.073 pm, *T* = 0 °C, μ(MoKα) = 0.752 mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen: 0.3 × 0.4 × 0.6 mm, 5° ≤ 2θ ≤ 45°; 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<sup>-3</sup>, *R*(*F* > 4σ(*F*)) = 0.078 und *wR*2 = 0.239 (alle Daten) mit *R*1 = Σ||*F*<sub>o</sub>|| - |*F*<sub>c</sub>||/Σ|*F*<sub>o</sub>| und *wR*2 = (Σ*w*(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup> - *F*<sub>c</sub><sup>2</sup>)/Σ*w*(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>))<sup>0.5</sup>. Die Daten wurden auf einem Stoe-Huber-Eigenbaudiffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an einem gekühlten Kristall im Öltröpfchen [20] nach der 2θ/ω-Abtastung durchgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90) [21] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert [22]. Die Fehlordnungen der MeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-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. Gümrükcü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shaker, *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<sub>3</sub>-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 <sup>99m</sup>Tc (*t*<sub>1/2</sub> = 6.02 h, *E*<sub>γ</sub> = 140.6 keV) dient bereits seit Jahren als „Arbeitspferd“ der Nuclearmedizin für radiodiagnostische Untersuchungen. Koordinationsverbindungen des β-Emitters <sup>186</sup>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<sup>[1-3]</sup>, wobei durch Ankupplung der polaren M=O-Einheit an ein Biomolekül dessen Eigenschaften und damit das in-vivo-Verhalten stark beeinflusst werden. Bei erfolgversprechenden 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 51 01 19, 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 Strukturklärung niedermolekularer Verbindungen“ gefördert.