

Journal of Organometallic Chemistry, 408 (1991) 61–75
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21524

Metallorganische Verbindungen des Technetiums

VI *. Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen des Typs $\text{LTc}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{C}_9\text{H}_7$); Röntgenstrukturanalysen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Tc}(\text{CO})_3$ sowie $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Tc}(\text{CO})_3$

Konstantinos Raptis, Ernst Dornberger, Basil Kanellakopulos *

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

Bernhard Nuber and Manfred L. Ziegler *

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

(Eingegangen den 19. Oktober 1990)

Abstract

The compounds $\text{LTc}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{Ind}$) were synthesized for the first time and their structures as well as the well-known $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ were determined by single-crystal X-ray diffraction. The IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and the UV spectra are reported and discussed.

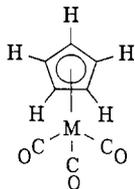
Zusammenfassung

Die Verbindungen $\text{LTc}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \text{C}_5\text{Me}_5, \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}, \text{Ind}$) wurden erstmals hergestellt und ihre Strukturen ebenso wie die des bekannten $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen ermittelt. Die IR-, ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und die UV-Spektren werden mitgeteilt bzw. diskutiert.

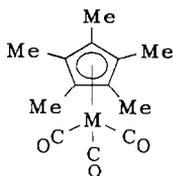
Einleitung

Zahlreiche Verbindungen des Typs $\text{LM}(\text{CO})_3$ ($\text{L} = \eta^5$ -gebundener C_5H_5 -Ring und seine Derivate; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) sind schon seit geraumer Zeit bekannt [1,2]; ihre Chemie, vor allem die der Manganspezies, wurde intensive untersucht. Die ersten und bisher einzigen Technetiumverbindungen dieser Art, das $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Tc}(\text{CO})_3$ (**1**) und das $(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Ph})\text{Tc}(\text{CO})_3$, wurden 1962 bzw. 1963 von Palm, Fischer und

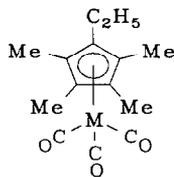
* Teil V siehe Lit. 21.



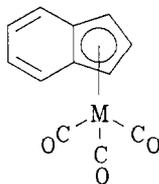
M = Tc (1), Re (1a)



M = Tc (2), Re (2a)



M = Tc (3), Re (3a)



M = Tc (4), Re (4a)

Schema 1.

Baumgärtner [3] bzw. von Fischer und Fellmann [4] synthetisiert. Röntgenstrukturanalysen von $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ (**1b**) [5] und seinem Rheniumhomologen, $(C_5H_5)Re(CO)_3$ (**1a**) [6], liegen vor, nicht jedoch von den alkylsubstituierten Derivaten $(C_5H_4R)M(CO)_3$ ($R = Me, Et$), $(C_5Me_5)M(CO)_3$ bzw. $(C_5Me_4Et)M(CO)_3$ ($M = Mn, Re$). Von beiden oben erwähnten Technetiumverbindungen fehlen ebenfalls Röntgenstrukturanalysen.

Dies war mit ein Grund, die Verbindungen $(C_5Me_5)Tc(CO)_3$ (**2**), $(C_5Me_4Et)Tc(CO)_3$ (**3**) und $(Ind)Tc(CO)_3$ (**4**) erstmals zu synthetisieren und ihre Strukturen sowie die der Rheniumverbindung $(C_5Me_5)Re(CO)_3$ (**3a**) mittels Röntgenstrukturanalyse zu ermitteln.

Diskussion

Die Technetium-Verbindungen **2**, **3** und **4** wurden nach bekannten Methoden erstmals hergestellt [7] und ihre Strukturen ebenso wie die der Rheniumverbindung **2a** mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabellen 1 und 2 bzw. 4–8 festgehalten; Moleküldarstellungen finden sich in den Figuren 1–4.

Die sogenannte "Pianostuhl-Struktur" ist das allen Verbindungen gemeinsame Bauprinzip, wobei die Tc-Zentren jeweils von einem η^5 -gebundenen Fünfring und drei CO-Gruppen koordiniert werden. Tabelle 2a, in der – mit Ausnahme einiger Einzeldaten für die Indenylverbindung **4** – die wichtigsten gemittelten Bindungsabstände und -winkel der Verbindungen **2–4** sowie der Rheniumverbindungen $(C_5H_5)Re(CO)_3$ (**1a**) zusammengestellt sind, erlaubt einen Vergleich der Bindungsparameter dieser Spezies. Es wird deutlich, daß alle vergleichbaren Parameter zumindest innerhalb 3σ übereinstimmen. Tabellen 2a und 2b zeigen auch, daß sich die Kovalenzradien von Technetium und Rhenium kaum unterscheiden; innerhalb 3σ sind die Unterschiede nicht signifikant. Alle Bindungslängen und -winkel liegen

im Erwartungsbereich. Dahl und Wei [9] haben erstmals 1963 auf eine lokalisierte Metall-C₅H₅ Bindung in (η^5 -C₅H₅)Ni(C₇H₅(CO₂CH₃)₂) (**5**) hingewiesen. Dieses Problem war in den letzten beiden Jahrzehnten Gegenstand mehrerer Publikationen [5b,10]. Für die Abweichung der Cp-Ringe von der D_{5h} -Symmetrie in LM(CO)₃ (M = Mn (**1b**), Re (**1a**)) Verbindungen werden hauptsächlich elektronische Gründe verantwortlich gemacht [5b], wobei für **1a** und **1b** – in Übereinstimmung mit Rechnungen von Bischof [11] – die Dienyl-Anordnung beobachtet wurde [6,10]. Demgegenüber konnten Byers und Dahl [12] bei (η^5 -C₅(CH₃)₅)Co(CO)₂ (**6**) eine Allyl-en Anordnung des C₅Me₅Ringes feststellen, wie sie auch bei η^5 -gebundenen Indenylkomplexen vorliegt [10,13,14]. Diskutiert werden die Abweichungen hauptsächlich auf der Basis der schwingungskorrigierten Bindungslängen [8,15]. Auch für die Tc-spezies **2**, **3** und **4** wurden die schwingungskorrigierten Bindungsabstände (Tab. 2b) ermittelt. Es wurde das "rigid-body" Modell sowohl für die ganzen Moleküle als auch für die LTc- bzw. Tc(CO)₃-Fragmente angewandt [15]. Ebenso wie für die Verbindungen **1a** und **1b** [5b] wurde gute Übereinstimmung (R_{wO} : 0.074 (**2**), 0.054 (**3**), 0.048 (**4**)) erreicht, wenn nur die LTc-Fragmente als starr angenommen wurden. Sofern im Rahmen der Genauigkeit der Strukturbestimmungen der Spezies **2** und **3** überhaupt eine Aussage möglich ist, dann liegen bei diesen Verbindungen die η^5 -gebundenen Fünfringe eher in der Allyl-en Anordnung vor. Was die Bindung des Indenylrings and das Technetium in Verbindung **4** betrifft, so findet man das bekannte Muster (Fig. 4). Die Tc-C₅-Ring Abstände betragen 227.6(5) (Tc-C(5)), 227.9(5) (Tc-C(6)), 228.0(4) (Tc-C(7)), 235.0(4) (Tc-C(8)) und 235.6(5)pm (Tc-C(4)) und auch die schwingungskorrigierten Parameter (Tab. 2a) lassen das für Indenylsysteme beobachtete Schema von zwei längeren und drei

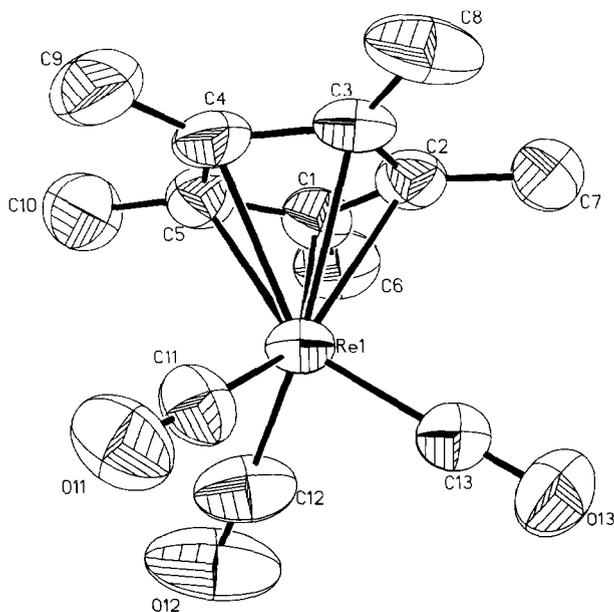


Fig. 1. Moleküldarstellung von (η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃ (**2a**); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 1

Kristallographische Daten der Spezies 2-4

	2a		2		3		4	
Kristallsystem	triklin		triklin		monoklin		triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr.2)		$P\bar{1}$ (Nr.2)		$C_{2h}^2-P2_1/m$ (Nr.11)		$P\bar{1}$ (Nr.2)	
Farbe	farblos		gelblich		farblos		farblos-gelblich	
Gitterkonstanten (pm, °)	699.5(6), 783.4(6) 1292.6(9); 84.97(6), 87.18(6) 75.00(6)		698.0(1), 785.4(2) 1293.6(4); 85.46(2), 87.57(2) 75.32(2)		705.0(6), 1130.0(11) 935.8(8); 94.86(7)		673.7(5), 731.7(6) 1228.1(9); 97.52(6), 94.68(6) 109.38(6)	
Summenformel	$C_{13}H_{15}O_3Re$		$C_{13}H_{15}O_3Tc$		$C_{14}H_{17}O_3Tc$		$C_{12}H_7O_3Tc$	
Molekulargewicht (g mol ⁻¹)	810.92		634.52		664.37		596.18	
Z, V (Å ³), F(000)	2, 681.30, 384		2, 683.68, 320		2, 742.82, 336		2, 561.09, 292	
d_{10} (g cm ⁻³), μ (cm ⁻¹)	1.98, 90.3		1.54, 10.21		1.48, 9.4		1.76, 12.4	
Kristallabmessungen (mm ³)	0.10 × 0.15 × 0.20		0.23 × 0.53 × 0.95		0.85 × 0.34 × 0.68		0.23 × 0.51 × 0.61	
Mo-K α -Strahlung (pm)	71.073		71.073		71.073		71.073	
Meßbereich: θ	3 < 2 θ < 70°		3 < 2 θ < 60°		3 < 2 θ < 60°		3 < 2 θ < 57.5°	
h, k, l	0/11, -13/13, -21/21		0/10, -11/11, -18/18		0/10, 0/16, -14/14		0/10, -10/10, -17/17	
Scan	θ/Ω		θ/Ω		θ/Ω		θ/Ω	
Mögl. Refl. vermess. Bereich	5504		4279		2434		2908	
unabhängige verm. Reflexe	4920 ($I > 2.5\sigma(I)$)		2421 ($I > 2.0\sigma(I)$)		1533 ($I > 2.5\sigma(I)$)		2532 ($I > 2.5\sigma(I)$)	

R_{merge}	0.029	7 Reflexe	0.029	7 Reflexe	7 Reflexe
Absorptionskorrektur (ψ -scans, Z , d. Refl., θ -Bereich)	7 Reflexe	12.7 < 2θ < 48.4°	7 Reflexe	6.0 < 2θ < 42.0°	6.0 < 2θ < 51.0°
Transmissionsfak. (min. max)	0.70/1.00	0.70/1.00	0.73/0.77	0.74/1.00	0.74/1.00
Isotrope Extinktionskorr.	Isotrope Extinktionskorrektur, $F^* = F_c / (1.00 + 0.002 \cdot X \cdot F_c^2 / \sin 2\theta)^{0.25}$	Isotrope Extinktionskorrektur, $F^* = F_c / (1.00 + 0.002 \cdot X \cdot F_c^2 / \sin 2\theta)^{0.25}$			
Gerät (Graphimonochromator Microvax II)	AEDII, Siemens-Stoe-Diffraktom.	AEDII, Siemens-Stoe-Diffraktom.	AEDII, Siemens-Stoe-Diffraktometer	Syntax R. 3	
Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop
Wasserstoffatome	Auf idealen Positionen festgehalten (C-H 96pm) aber nicht verfeinert, HFIX in SHELXTL-PLUS)	Auf idealen Positionen festgehalten (C-H 96pm) aber nicht verfeinert, HFIX in SHELXTL-PLUS)			
shift/esd (mean/max)	0.07/-0.54	0.04/0.33	0.01(max)	0.003(max)	
Restelektronendichte	2.3/-1.64	0.88/-1.16	0.61/-0.38	0.56/-0.43	
(max/min) ($e/\text{\AA}^3$)	0.043, 0.041	0.047, 0.035	0.044, 0.039	0.030, 0.030	
$R, R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (\sum w F_o^2)]^{1/2}$	4.29	3.09	1.91	3.08	
Goof = $[\sum W(F_o - F_c)^2 / (NO - NV)]$	4920, 170	2421, 169	1533, 92	2491, 146	
(NO, NV)					
Strukturermittlung	Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen, SHELXTL-PLUS [8]				

Tabelle 2a

Wichtige Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **1a** [6], **2a**^a, **2**^a, **3**^a und **4**^a

	M-C _{carb.}	M-C _{Ring}	C _{Ring} -C _{Ring}	C _{Ring} -C _{Me}	C _{Ring} -C _{Et}	M-Ring- schwerpunkt	C-O	C _{Et} -C _{Et}
1a	189.4(7)	228.4(9)	138.3(17)			195.7(9)	116.0(9)	
2a	189.0(8)	230.8(8)	141.4(11)	151.0(12)		197.0(9)	116.3(11)	
2	190.7(6)	229.2(6)	142.8(9)	149.7(8)		194.4(6)	114.0(7)	
3	190.3(6)	229.1(4)	142.5(6)	151.0(6)	150.1(8)	194.2(5)	115.3(7)	152.5(10)
4	190.0(4)	Te-C(4) 235.6(5) Te-C(5) 227.6(6) Te-C(6) 227.9(5) Te-C(7) 228.0(4) Te-C(8) 235.0(4)	C(4)-C(5) 145.2(6) C(5)-C(6) 142.0(8) C(6)-C(7) 139.5(7) C(7)-C(8) 145.2(7) C(8)-C(4) 143.3(5) C(4)-C(12) 142.1(7) C(12)-C(11) 133.8(7) C(11)-C(10) 139.6(7) C(10)-C(9) 134.2(7) C(9)-C(8) 141.8(6)			196.2(5)	114.6(6)	

	C _{carb.} -Te-C _{carb.}	Te-C-O	C _{Me} -C _{Ring} -C _{Ring}	C _{Ring} -C _{Ring} -C _{Ring}	C _{Ring} -C _{Ring} -C _{Et}	C _{Et} -C _{Ring} -C _{Ring}
1a	90.0(3)	177.7(8)				
2a	91.4(4)	177.9(8)	125.9(7)	108.0(10)		
2	91.0(3)	177.4(5)	125.9(6)	108.0(6)		
3	91.2(2)	176.6(5)	125.8(4)	107.9(4)		126.0(2)
4	90.9(2)	177.8(4)		C(4)-C(5)-C(6) 107.8(4) C(5)-C(6)-C(7) 109.3(5) C(6)-C(7)-C(8) 108.2(4) C(7)-C(8)-C(4) 107.5(4) C(8)-C(4)-C(5) 107.1(4) C(5)-C(4)-C(12) 133.4(4)	C(4)-C(12)-C(11) 118.3(4) C(12)-C(11)-C(10) 122.5(4) C(11)-C(10)-C(9) 121.7(4) C(10)-C(9)-C(8) 119.0(4) C(9)-C(8)-C(4) 118.9(4) C(8)-C(4)-C(12) 119.5(4)	

^a Diese Arbeit.

Tabelle 2b

Schwingungskorrigierte Bindungslängen (pm) der Spezies 2-4

2	Tc-C(4)	230.9	Tc-C(1)	192.1	C(1)-O(1)	115.3	C(4)-C(5)	145.0	C(4)-C(9)	151.9
	Tc-C(5)	230.5	Tc-C(2)	190.7	C(2)-O(2)	115.3	C(4)-C(8)	145.3	C(5)-C(10)	152.7
	Tc-C(6)	231.5	Tc-C(3)	194.0	C(3)-O(3)	114.2	C(5)-C(6)	144.6	C(6)-C(11)	151.5
	Tc-C(7)	229.7					C(6)-C(7)	144.2	C(7)-C(12)	150.0
	Tc-C(8)	230.1					C(7)-C(8)	142.0	C(8)-C(13)	150.0
3	Tc-C(3)	230.3	Tc-C(1)	191.1	C(1)-O(1)	115.6	C(3)-C(4)	144.2	C(4)-C(6)	151.6
	Tc-C(4)	230.1	Tc-C(2)	191.2	C(2)-O(2)	116.0	C(4)-C(5)	143.3	C(5)-C(7)	151.8
	Tc-C(5)	229.7					C(5)-C(5a)	142.1	C(3)-C(8)	150.9
									C(8)-C(9)	153.1
4	Tc-C(4)	236.5	Tc-C(1)	192.2	C(1)-O(1)	115.8	C(4)-C(5)	146.1	C(8)-C(9)	142.7
	Tc-C(5)	228.8	Tc-C(2)	189.9	C(2)-O(2)	114.8	C(5)-C(6)	143.1	C(9)-C(10)	135.2
	Tc-C(6)	229.2	Tc-C(3)	191.7	C(3)-O(3)	115.5	C(6)-C(7)	140.5	C(10)-C(11)	140.7
	Tc-C(7)	229.3					C(4)-C(8)	144.4	C(4)-C(12)	143.2
	Tc-C(8)	235.9					C(7)-C(8)	146.2	C(11)-C(12)	134.6

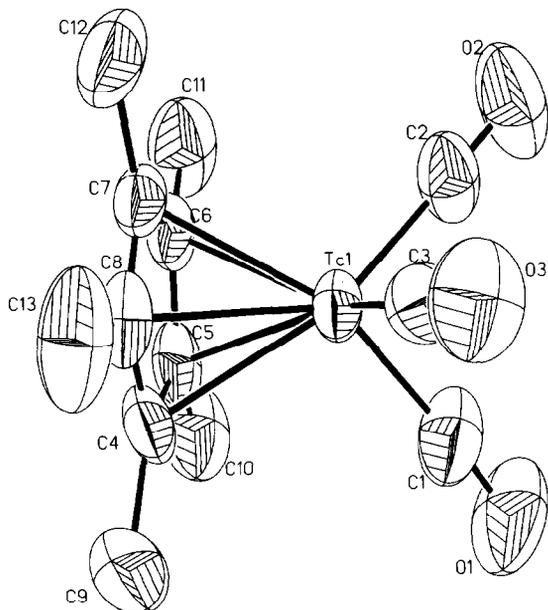


Fig. 2. Moleküldarstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Tc}(\text{CO})_3$ (**2**); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

nahezu gleichen Metall–C_{5-Ring} Abständen erkennen [10,14,16]. Auch bei **4** besteht die Verzerrung darin, daß das Tc-Zentrum parallel zur Ringebene in Richtung C(6) aus dem Mittelpunkt des 5-Rings verschoben wurde. Dieses Phänomen wurde von

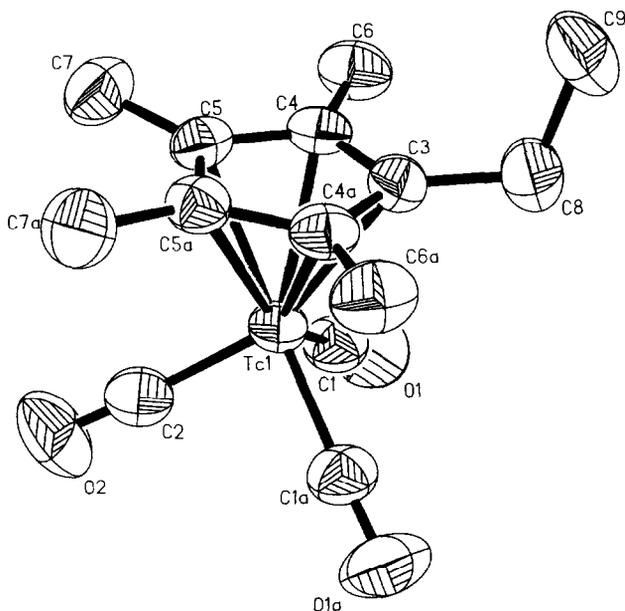


Fig. 3. Moleküldarstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Tc}(\text{CO})_3$ (**3**); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

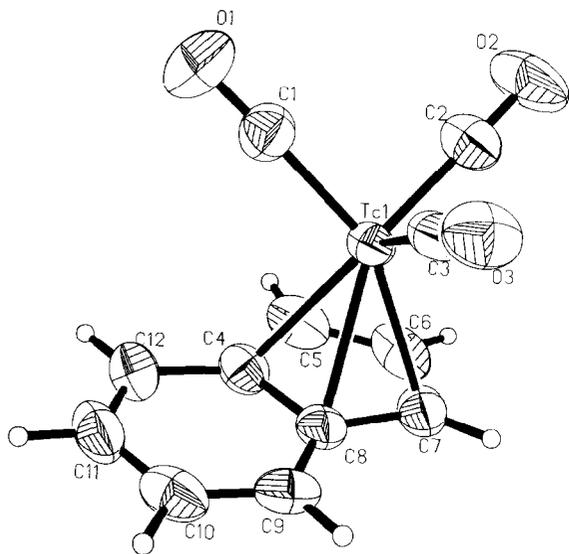


Fig. 4. Moleküldarstellung von $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Tc}(\text{CO})_3$ (**4**); die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

mehreren Autoren an verschiedenen Beispielen untersucht [13,17]. Die Projektion des Tc-Atoms auf die Ebene des Fünfrings ist 8.4 pm vom Ringschwerpunkt entfernt und der dazu gehörende "angle slip" beträgt 2.5° (\sphericalangle zwischen der Geraden Tc-Mittelpunkt und der Senkrechten von Tc auf den 5-Ring) [10,14]. Beim $(\text{C}_9\text{H}_6\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**7**) betragen diese Parameter 2.8° und 8.8 pm [14]. Die C–C-Abstände im Indenylsystem (Tab. 2, 2a) folgen der Allyl-en-Anordnung im Fünfring, während sich für den Sechsringteil die erwartete "Dienstruktur" mit zwei kürzeren und drei längeren C–C-Bindungen deutlich abzeichnet [18,19]. Der Winkel Ω zwischen der "Allylebene" (C(5), C(6), C(7)) und dem C_4 -Fragment des Fünfrings (C(4), C(8), C(5), C(7)) beträgt 3.7° , der Winkel zwischen der Ebene des Fünfrings und der Ebene des Sechsrings 2.4° . Legt man in **4** eine Ebene durch die Atome Tc, C(2), C(6) und den Mittelpunkt der C(10)–C(11) Bindung (Ebene A), so stellt man fest, daß diese Ebene in etwa die Molekülebene darstellt. Auch **2** besitzt angenähert σ_v -Symmetrie; in der besten Ebene B liegen die Atome Tc, C(3), C(8) und der Mittelpunkt zwischen C(5) und C(6) (Fig. 2). So beträgt der Winkel zwischen den Ebenen B und C (C(4)–C(8)) 92.4° . Eine kristallographisch bedingte Spiegelebene liegt dagegen in **3** vor (Fig. 3), auf ihr befinden sich die Atome Tc, C(2), O(2), C(3), C(8) und C(9) sowie der Mittelpunkt der Bindung C(5)–C(5a). Die beiden Ringhälften C(3), C(4), C(5), X (= Mittelpunkt C(5)–C(5a)) und C(3), C(4a), C(5), X sind jedoch nicht gegeneinander gefaltet, der Winkel zwischen diesen Ebenen errechnet sich zu 0.2° , er ist nicht signifikant.

Bei **2** sind die Methyl- bzw. bei **3** die Methylgruppen und der Ethylrest geringfügig aber signifikant von den Technetium-Zentren weggeneigt. Die IR-Spektren in KBr der Verbindungen **2–4** sind in Tab. 3 mit denen der Re-Spezies **2a–4a** aufgelistet, sie sind charakteristisch für Verbindungen des Typs $\text{LM}(\text{CO})_3$ [20]. In Lösung treten zwei Banden (A_1 , E) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich auf, wobei die intensivere längerwellige der Rasse E breit und mit Ausnahme der Verbindungen **3** und **3a** im KBr-Spektrum

Tabelle 3

Analytische und spektroskopische Daten der Spezies 2-4^a

Verbindung	Tc-Anal. (Gef. (ber.) (%))	IR-Spektren ($\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}), KBr)	NMR-Spektren (δ -Werte, TMS, Benzol- d_6)		¹³ C-NMR	UV-Spektren (λ_{max} (nm), ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$))	
			¹ H-NMR	¹ H-NMR		n-Hexan	CH ₃ CN
C ₁₃ H ₁₅ O ₃ Re (2a)		2000 s	1.71(s, CH ₃)	10.30(CH ₃)	285(2683)	285(2692)	
		1908 br,ss		98.33(C _{Ring})			
		1903		198.48(CO)			
C ₁₃ H ₁₅ O ₃ Tc (2)		2004 s	1.62(s, CH ₃)	10.45(CH ₃)	265(2985)	277(2785)	
		1918 br,ss		99.92(C _{Ring})			
		1912		- (CO)			
C ₁₄ H ₁₇ O ₃ Tc (3)		2012 s	2.39(q, 2H)	10.55, 10.77(CH ₃)	286(2080)	286(2172)	
		1922 br,ss	1.05(t, 3H)	18.92, 16.36(CH ₂ CH ₃)			
			2.03(s, 12H)	99.85(C _{Ring})			
		2.02	- CO				
C ₁₄ H ₁₇ O ₃ Re (3a)		2004 s	2.43(q, 2H)	10.67, 10.43(CH ₃)	260(2331)	275(2500)	
		1912 br,ss	1.06(t, 3H)	18.88, 16.59(CH ₂ CH ₃)			
			2.16(s, 12H)	103.73, 98.59, 98.34(C _{Ring})			
				198.04(CO)			
C ₁₂ H ₇ O ₃ Tc ^b (4)		2020 s	6.95(m, 2H, 6-Ring)	73.08(C(1), C(3)), 93.26(C(2))	323(2853)	320-322(2736)	
		1943 br,ss	6.60(m, 2H, 6-Ring)	109.67(C(8), C(9)) 123.63(C(5), C(6))			
		1928	4.89(m, 2H, 5-Ring)	125.47(C(4), C(7))			
			4.80(m, 1H, 5-Ring)	- (CO)			
C ₁₂ H ₇ O ₃ Re ^b (4a)		2016 s	6.86(m, 2H, 6-Ring)	70.82(C(1), C(3)), 90.87(C(2))	305(2467)	350(2390)	
		1932	6.52(m, 2H, 6-Ring)	107.80(C(8), C(9)), 123.46(C(5), C(6))			
		1914 br,ss	4.92(m, 2H, 5-Ring)	126.13(C(4), C(7))			
			4.73(m, 1H, 5-Ring)	193.62(CO)			
LiC ₉ H ₇ ^b (8)				91.8(C(1), C(3)), 115(C(2))	248(6794)	270(6006)	
				119(C(4), C(7)), 113(C(5), C(6))			
				128(C(8), C(9))			

^a Zu Vergleichszwecken zwischen den in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Tc-Verbindungen 2-4 wurden die Re-Verbindungen 2a, 3a und 4a nach Literaturvorschrift hergestellt und ihre Spektren aufgenommen. Lediglich die Daten für 8 wurden der Literatur entnommen. ^b Die Nummerierung bei den Indenylverbindungen 4, 4a und 8 entspricht der IUPAC-Nomenklatur.

aufgespalten ist ($3 A_u$). Nicht erklärt werden kann, warum im KBr-Spektrum von **3** und **3a** keine Auspaltung der E-Bande (C_{3v}) beobachtet wird. Die gruppentheoretische Behandlung ergibt für **3** und **3a** ebenfalls drei IR-aktive Banden ($2 B_u, 1 A_u$). Erwartungsgemäß liegen die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Tc-Spezies bei höheren Wellenzahlen ($4\text{--}14 \text{ cm}^{-1}$) als die der homologen Re-Verbindungen. Betrachtet man die CO-Valenzschwingungen als Maß für die Elektronendonorfähigkeit der C_5R_5 -Aromaten, so ist sowohl bei den Re- als auch bei den Tc-Spezies die Reihe $C_5Me_5 > C_5M_4Et > Ind > C_5H_5$ anzugeben.

Die in Benzol- d_6 aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren der Spezies **2–4** sind ebenfalls in Tab. 3 zusammengestellt. **2**, **2a** sowie **3** und **3a** ergeben Signale in den erwarteten Bereichen, wobei für die Tc-Verbindungen – wie schon bei anderen metallorganischen Carbonylverbindungen des Technetium [21,22] – keine ^{13}C -NMR Signale für die Carbonylkohlenstoffatome beobachtet wurden. Im ^1H -NMR Spektrum der Indenylkomplexe **4** und **4a** sind zwei getrennte Signalgruppen zu diskutieren. Die 6-Ringprotonen (A_2B_2) weisen gegenüber denen des freien Indenylions im $\text{Li}[C_9H_7]$ (**8**) [23] keine großen Verschiebungen auf. Demgegenüber sind die Peaks der 5-Ringprotonen (A_2B) deutlich nach höherem Feld verschoben [24]. Dies entspricht dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, d.h. eine Bindung des Indenylsystems über das 6-Ringsystem wie im $(C_9H_7)Cr(CO)_3$ [25] ist auszuschließen. Auch die ^{13}C -NMR Spektren von **4** und **4a** belegen diese Feststellung. So sind die C-Atome des 5-Rings gegenüber **8** um ca. 20 ppm nach höherem Feld verschoben. Nur etwa halb so groß ist die paramagnetische Verschiebung der 6-Ringkohlenstoffatome.

Auch die UV-Spektren der Verbindungen **2–4** sind in Tab. 3 zusammengefaßt, sie wurden sowohl in Hexan als auch in Acetonitril aufgenommen, um eventuelle Wechselwirkungen mit dem letzteren festzustellen. Die homologen Verbindungen von Rhenium und Technetium haben ähnliche UV-Spektren, wobei die Bandenmaxima für die Tc-Spezies um 20–25 nm nach längeren Wellenlängen verschoben sind; die Absorptionskoeffizienten liegen in der gleichen Größenordnung. Die energieärmste Bande bei den Indenylverbindungen **4** und **4a** ist besonders stark bathochrom verschoben. Untersuchungen [26,27] haben gezeigt, daß die niederenergetischen Banden bei den Spezies **2–4** als Charge-Transfer Banden der Art $M \rightarrow \pi^*$ anzusehen sind. Die höher energetischen Banden bei **3**, **3a**, **4** und **4a**, die mit Ausnahme bei **4a** als Schulter auftreten, sollten aufgrund ihrer Lage und ihrer Extinktionskoeffizienten als $\pi\text{--}\pi^*$ -Übergänge der Liganden einzuordnen sein. Auffallend ist die Bandenverschiebung bei den Re-Verbindungen, wenn die Spektren in n-Hexan bzw. Acetonitril aufgenommen wurden. Lediglich beim $(C_5H_5)Re(CO)_3$ (**1a**) konnten keine Unterschiede festgestellt werden (n-Hexan, CH_3CN , λ_{max} 259 nm). Diese Unterschiede, sowohl zwischen den Re- und Tc-Verbindungen als auch die unveränderte Bandenlage bei **1a**, können nicht eindeutig verstanden werden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgasatmosphäre und unter Verwendung absolutierter Argon-gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. IR-Spektren Perkin-Elmer 283, ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren Bruker AC 250, UV-Spektren Cary 1756, Tc-Analysen Flüssigszintillationszähler Beckman LS 6800. Die röntgenographischen Daten sind in Tab. 1, 4–7 zusammengestellt [28*].

Tabelle 4

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

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Tc(1)	4917(1)	1899(1)	2450(1)	47(1)
C(1)	7323(9)	137(9)	2674(6)	83(3)
O(1)	8705(6)	-982(6)	2832(5)	133(3)
C(2)	6040(8)	2913(9)	1278(4)	73(3)
O(2)	6691(6)	3532(7)	561(3)	121(3)
C(3)	5742(8)	3427(8)	3338(4)	62(3)
O(3)	6150(6)	4352(6)	3871(3)	94(2)
C(4)	2781(8)	412(9)	3270(5)	65(3)
C(5)	3022(7)	-22(8)	2208(5)	61(3)
C(6)	2261(7)	1557(7)	1566(4)	59(2)
C(7)	1581(7)	2949(7)	2242(5)	54(2)
C(8)	1892(8)	2277(9)	3278(5)	62(3)
C(9)	3167(9)	-907(10)	4194(5)	108(4)
C(10)	3775(9)	-1873(8)	1862(6)	99(4)
C(11)	2071(9)	1662(11)	411(4)	96(4)
C(12)	518(8)	4772(8)	1879(6)	104(4)
C(13)	1245(9)	3242(11)	4225(5)	107(4)

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

Tabelle 5

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

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Re(1)	-61(1)	1889(1)	2443(1)	43(1)
C(1)	-1969(11)	-41(9)	2236(6)	52(2)
C(2)	-2702(11)	1476(10)	1579(6)	53(3)
C(3)	-3443(10)	2943(10)	2195(6)	54(2)
C(4)	-3105(11)	2176(13)	3275(6)	65(3)
C(5)	-2193(11)	369(10)	3255(6)	55(3)
C(6)	-1179(14)	-1927(12)	1889(8)	80(4)
C(7)	-2920(14)	1619(14)	433(6)	77(4)
C(8)	-4545(12)	4785(11)	1856(9)	83(4)
C(9)	-3720(15)	3249(17)	4226(8)	101(5)
C(10)	-1834(15)	-911(14)	4208(7)	91(5)
C(11)	712(12)	3392(9)	3286(6)	56(3)
O(11)	1143(10)	4344(8)	3843(5)	82(3)
C(12)	2359(13)	72(10)	2697(8)	76(4)
O(12)	3752(10)	-1034(9)	2865(8)	124(4)
C(13)	1054(12)	2900(12)	1272(6)	66(3)
O(13)	1725(11)	3507(12)	527(5)	108(4)

^a $U_{eq} = 1/3$ Spur U .*Synthese der Spezies 2a, 2, 3 und 4*

Die Herstellung der Spezies erfolgt auf gleichem Wege nach Literaturbeispielen [7]. Die Decacarbonyl Tc₂(CO)₁₀ bzw. Re₂(CO)₁₀ wurden jeweils mit dem 2-3fachen Überschuß an frisch destillierten und Argon-gesättigten Kohlenwasserstoff unter

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

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 3

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Tc(1)	9886(1)	7169(1)	7088(1)	46(1)
C(1)	7511(8)	4773(7)	6775(4)	68(2)
O(1)	6137(6)	3289(6)	6591(3)	106(2)
C(2)	8610(7)	8265(7)	6046(4)	67(2)
O(2)	7844(6)	8942(7)	5421(3)	108(2)
C(3)	8629(6)	8242(6)	8223(3)	56(2)
O(3)	7958(5)	8935(5)	8930(3)	82(2)
C(4)	12385(6)	5644(6)	7467(3)	53(2)
C(5)	12483(7)	6228(8)	6382(4)	70(2)
C(6)	13162(7)	8312(8)	6539(4)	74(2)
C(7)	13357(6)	9044(6)	7665(4)	64(2)
C(8)	12920(6)	7402(6)	8267(3)	50(1)
C(9)	12954(6)	7255(7)	9407(3)	60(2)
C(10)	12536(7)	5480(7)	9707(4)	68(2)
C(11)	12036(7)	3776(7)	8923(4)	73(2)
C(12)	11921(7)	3801(7)	7833(4)	68(2)

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

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^3$) von 4

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Tc(1)	760(1)	2500	3041(1)	44(1)
C(1)	2393(6)	1301(5)	2417(5)	60(2)
O(1)	3297(6)	548(4)	2002(4)	94(2)
C(2)	2058(10)	2500	4909(8)	59(2)
O(2)	2763(9)	2500	6069(6)	100(2)
C(3)	-1824(8)	2500	1379(6)	44(2)
C(4)	-1944(5)	1478(3)	2277(4)	46(1)
C(5)	-2124(5)	1874(3)	3706(4)	47(1)
C(6)	-2017(7)	210(4)	1769(5)	65(2)
C(7)	-2491(7)	1093(5)	4964(5)	71(2)
C(8)	-1898(10)	2500	-229(7)	65(3)
C(9)	-3945(11)	2500	-901(7)	85(3)

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

Inertgas in ein Schlenkrohr gebracht und langsam auf 200 °C aufgeheizt. Nach Druckausgleich ließ man das Reaktionsgemisch 16 h bei dieser Temperatur reagieren. Das Decacarbonyl löste sich nur langsam mit gelblicher Farbe im Kohlenwasserstoff auf. Nach dem Erkalten auf RT wurde das dickflüssige gelbbraune Reaktionsgut mit 2 ml Pentan aufgenommen und die Lösung auf die Temperatur eines CO₂/Methanol-Gemisches langsam abgekühlt. Dabei fielen die Produkte als weiße Pulver aus; die überstehende Pentanlösung wurde abdekantiert und der Rückstand mit kaltem Pentan (CO)₂/CH₃OH dreimal gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Sublimation (10 Torr, 50–70 °C) oder Umkristallisation

Tabelle 8

Daten zur Synthese der Verbindungen 2–4

Produkt	Einwaage Edukte mg (mmol), ml	Reinigungs- methode	Ausbeute mg (% bez. M ₂ (CO) ₁₀)	Beschaffenh. Kristalle	Fp (° C, Argon)
2a	204 (0.31) Re ₂ (CO) ₁₀ , 0.3, C ₅ (CH ₃) ₅ H	Umkrist. n-Hexan	197 (77)	Luftstabile farblose Prismen	150–152
2	248 (0.52) Tc ₂ (CO) ₁₀ , 0.45, C ₅ (CH ₃) ₅ H	Umkrist. n-Hexan	247 (74)	Luftstabile farblose Prismen	119–120
3	350 (0.73) Tc ₂ (CO) ₁₀ , 0.5, C ₅ (CH ₃) ₄ C ₂ H ₅ H	Sublim. 10 Torr, 50 ° C	394 (81)	Luftstabile farblose Nadeln	55
4	188 g (0.39) Tc ₂ (CO) ₁₀ , 0.3, Inden(C ₉ H ₈)	Sublim. 10 Torr, 50 ° C	96 (41)	Luftstabile schw.-gelbe Plättchen, Nadeln	57–58

aus n-Hexan. Einzelheiten zur Herstellung der Verbindungen 2–4 sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln, Herrn Prof. Dr. H.H. Eysel, Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, für hilfreiche Diskussionen bei den IR-Spektren.

Literatur und Bemerkungen

- 1 P.M. Treichel, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Band IV, Kap. 1, S. 123 ff.
- 2 N.M. Boag und H.D. Kaesz, in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Band IV, Kap. 2, S. 205 ff.
- 3 Ch. Palm, E.O. Fischer und F. Baumgärtner, *Naturwissenschaften*, 49 (1962) 279.
- 4 E.O. Fischer und W. Fellmann, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 191.
- 5 (a) A.F. Berndt und R.E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 118; (b) P.J. Fitzpatrick, Y. Le Page, J. Sedman und I.S. Butler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2852.
- 6 P.J. Fitzpatrick, Y. Le Page und I.S. Butler, *Acta Crystallogr.*, B37 (1981) 1052.
- 7 M.L.H. Green und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4314.
- 8 W. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS Programm*, Siemens Analytical X-Ray Instruments Corp. Madison, WI, USA, 1989.
- 9 L.F. Dahl und C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 713.
- 10 J.M. O'Connor und Ch.P. Casey, *Chem. Rev.*, 87 (1987) 307 und die dort zitierte Literatur.
- 11 P. Bischof, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8145.
- 12 L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 277.
- 13 J. Faller, R.H. Crabtree und A. Habib, *Organometallics*, 4 (1985) 929.
- 14 M.B. Honan, J.L. Atwood, I. Bernal und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 403.
- 15 V. Schomaker und K.N. Trueblood, *Acta Crystallogr.*, B24 (1968) 63.

- 16 K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und V.N. Khandozhko, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 2843 [*Bull. Acad. Sci. USSR*, 23 (1974) 2742 (Engl. ed.)].
- 17 D.M.P. Mingos, M.I. Forsyth und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 1363.
- 18 G.H. Lee, S.M. Peng, F.C. Liu und R.S. Liu, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 123.
- 19 M.D. Rausch, K.J. Moriarty, J.L. Atwood, W.E. Hunter und E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 39.
- 20 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165; J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnike, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Kap. 8, 1982.
- 21 K. Raptis, B. Kanellakopulos, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 405 (1991) 323.
- 22 K. Raptis, B. Kanellakopulos, B. Nuber und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch.*, 466 (1991) 15.
- 23 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, Kap. 3, 1984; M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Kap. 3, 1979.
- 24 H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 198.
- 25 F.H. Köhler, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 570.
- 26 S. Jamada, H. Yamazaki, H. Nishikawa und R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33 (1960) 481.
- 27 M. Wrighton, *Chem. Rev.*, 74 (1974) 401.
- 28 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH., W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54903, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.