

*Journal of Organometallic Chemistry*, 405 (1991) 323–331  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21348

## Metallorganische Verbindungen des Technetiums

### V. Darstellung und Charakterisierung von Photolyseprodukten des $(C_5Me_5)Tc(CO)_3$ . Synthese von $(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_5$ und $(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_3$ , Röntgenstrukturanalyse von Tri- $\mu$ -carbonyl-bis[ $\eta^5$ - pentamethylcyclopentadienyl]technetium] ( $Tc\equiv Tc$ )

Konstantinos Raptis, Basil Kanellakopoulos

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

Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler \*

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

(Eingegangen den 29. August 1990)

#### Abstract

$(C_5Me_5)Tc(CO)_3$  was irradiated in cyclohexane with a low-pressure mercury lamp. The products  $(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_3$  (**8**) and  $(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_5$  (**9**) were isolated and characterized on the basis of their Tc-analyses and their spectroscopic data. An X-ray structure analysis of **8** was performed, showing **8** to be a binuclear complex with a Tc–Tc triple bond (Tc–Tc 241.3(3) pm) and three bridging CO groups. Due to its spectroscopic data **9** should possess the same structure as  $(C_5H_5)_2Re_2(CO)_5$  (**4**) that is the two Tc-centers are connected by a Tc–Tc single bond and a bridging CO group.

#### Zusammenfassung

$(C_5Me_5)Tc(CO)_3$  wurde in Cyclohexan mit einer Hg-Niederdrucklampe photolysiert. Es wurden die Produkte  $(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_3$  (**8**) und  $(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_5$  (**9**) isoliert und aufgrund ihrer Tc-Analysen und ihrer spektroskopischen Daten identifiziert. Von **8** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, es handelt sich bei **8** um einen Zweikernkomplex mit einer Tc–Tc Dreifachbindung (Tc–Tc 241.3(3) pm) und drei Brücken-Co-Liganden. **9** sollte aufgrund seiner spektroskopischen Daten die gleiche Struktur wie  $(C_5H_5)_2Re_2(CO)_5$  (**4**) besitzen, d.h. die beiden Tc-Zentren sind durch eine Tc–Tc Einfachbindung sowie eine Brücken-Co-Gruppe miteinander verbunden.

#### Einleitung

Verbindungen des Typs  $(C_5Me_5)_2M_2(CO)_3$  mit M = Mangan (**1**) [1] und Rhenium (**2**) [2] sind bekannt; ihre Röntgenstrukturanalysen wurden berichtet [1a,2]. Diese

Verbindungen werden gebildet bei der Photolyse der Halbsandwichverbindungen  $(C_5Me_5)M(CO)_3$  in Tetrahydrofuran [1] bzw. Cyclohexan [2]. Im Rhenium-System entsteht außerdem noch  $(C_5Me_5)_2Re_2(CO)_5$  (**3**) [2], dessen Struktur aufgrund der spektroskopischen Daten  $(C_5H_5)_2Re_2(CO)_5$  (**4**) entsprechen sollte, das analog bei der Photolyse von  $(C_5H_5)Re(CO)_3$  in Cyclohexan erhalten wird [3]. An **4** wurde ebenso wie an  $(C_5H_4Me)_2Re_2(CO)_5$  (**5**) der Austausch zwischen den vier endständigen CO-Liganden und der verbrückenden CO-Gruppe untersucht [4]. Als Übergangsverbindung nachgewiesen wurde außerdem  $(C_5H_5)_2Mn_2(CO)_5$  (**6**), das bei der Blitzlichtphotolyse mit einem UV-Laser auftritt [5].

Vor diesem Hintergrund haben wir die Photolyse von  $(C_5Me_5)Tc(CO)_3$  (**7**) in Cyclohexan untersucht. Es galt festzuhalten, inwieweit sich die Metalle der 7. Nebengruppe entsprechen. Da  $Tc_2(CO)_{10}$  nicht in beliebiger Menge zur Verfügung stand, haben wir uns für den Halbsandwichkomplex  $(C_5Me_5)Tc(CO)_3$  (**7**) ( $Cp = C_5H_5$ ,  $Cp^* = C_5Me_5$ ) entschieden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Argonatmosphäre) in einer Glove-Box unter Berücksichtigung der einschlägigen Sicherheitsbestimmungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrometer 283 aufgenommen, die UV-Spektren mit einem Cary 1756, die NMR-Spektren (TMS) mit einem Bruker AC 250. Für die Tc-Analyse stand ein Flüssigszintillationszähler Beckmann LS 6800 zur Verfügung. Benutzt wurde der Photoreaktor 400 der Firma Gräntzel Karlsruhe; Hg-Niederdrucklampe (Quarzglas Heralux, 400W, 254nm Intens. Max.).

### A. Darstellung von $Cp_2^*Tc_2(CO)_3$ (**8**) und $Cp_2^*Tc_2(CO)_5$ (**9**)

Im Bestrahlungsgefäß wurden 290 mg (0.91 mmol) **7** unter Argon in 50 ml absolutiertem Cyclohexan aufgelöst und 3 Stunden bei RT bestrahlt. Die anfangs farblose Lösung wurde zunächst gelb, sie war am Ende der Bestrahlungszeit rotbraun. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Argonstrom wurde das braune Reaktionsgut mit 12 ml einer über  $CaH_2$  getrockneten und Argon-gesättigten Mischung von n-Hexan/Benzol (2:1) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60 Fa. Merck, Korngröße  $< 0.063$  mm, getrocknet 15 h bei  $150^\circ C$  im Hochvakuum) mit der n-Hexan/Benzol Mischung chromatographiert. Als 1. Zone wurde nicht-umgesetztes **7** eluiert ( $R_f = 0.75$ ), eine darauf folgende braune Fraktion von ölicher Konsistenz konnte nicht charakterisiert werden. Als dritte Zone ( $R_f = 0.20$ ) wurde das gelbe **9** eluiert, das nach Abdampfen des Lösungsmittels analysenrein anfiel. Die tiefrote Zone ( $R_f = 0.1$ ) von **8** wurde unter Erhöhung des Benzolgehaltes im Elutionsmittel (Benzol/n-Hexan 2:1) herausgelöst. Nach Abdampfen des Lösungsmittelgemisches kann **8** aus n-Hexan umkristallisiert werden. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

### B. Röntgenstrukturanalyse von $C_{23}H_{30}Tc_2O_3$ (**8**)

Roter Kristall, nadelig ( $0.09 \times 0.17 \times 0.74$  mm<sup>3</sup>), triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2)  $a = 882.3(11)$ ,  $b = 1017.2(12)$ ,  $c = 1359.0(15)$  pm,  $\alpha = 71.28(9)$ ,  $\beta = 85.91(9)$ ,  $\gamma = 77.97(9)$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1129.78 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>; isotrope Extinktionskorrektur,  $F^* = F_c / (1.00 + 0.002 \cdot x \cdot F_c^2 / \sin 2\theta)^{0.25}$  ( $x =$  isotroper Extinktionsparameter); empirische Absorptionskor-

Tabelle 1  
Analytische und spektroskopische Daten von **8** und **9**

Verbindung	Tc-Analysen (Gef. (ber.) (%))	IR-Spektren ( $\nu(\text{CO})$ , $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^a$	UV-Spektren n-Hexan max (nm) $\epsilon$ ( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Ausbeute (mg (% bez. 7))
		KBr	n-Hexan				
$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Te}_2$ ( <b>8</b> ) (dunkelrot)	35.48 (35.83)	1821w 1780sh 1776s 1771s	1785	1.89 (s, $\text{CH}_3$ )	9.75 (s, $\text{CH}_3$ )  $\text{C}^{\text{-Carbonyl}}$ , $\text{C}^{\text{-Ring}}$ keine Signale!	200 sh 242 sh 292 sh 359 16783 480 ~ 400	25 (10.0)
$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Te}_2$ ( <b>9</b> ) (gelb)	32.23 (32.57)	2012w 1980m 1931s 1904sh 1894s 1738w	1981w 1942ss 1914s 1894w 1756m	2.02, 1.90 (s, $\text{CH}_3$ )	10.77, 10.80 (s, $\text{CH}_3$ ) 99.90, 108.83 (s, $\text{C}^{\text{-Ring}}$ ) $\text{C}^{\text{-Carbonyl}}$ keine Signale!	305 9424 420 1570	76 (27.4)

<sup>a</sup>  $\delta$ -Werte, TMS  $\cdot \text{CDCl}_3$

Tabelle 2

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) sowie  $U_{\text{eq}}$  ( $\times 10^4$ ) von **8**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Tc(1)	2055(1)	3626(1)	2328(1)	30(1)
Tc(2)	1909(1)	5843(1)	2657(1)	29(1)
C(21)	2934(14)	5350(14)	1337(10)	40(5)
O(21)	3592(12)	5802(9)	548(7)	58(5)
C(22)	3035(16)	3879(12)	3575(10)	42(5)
O(22)	3840(12)	3281(9)	4314(8)	62(5)
C(23)	5(17)	4984(12)	2541(10)	36(5)
O(23)	-1338(11)	5133(9)	2578(8)	51(4)
C(1)	2191(14)	8103(12)	2023(8)	27(4)
C(2)	640(16)	8131(12)	2336(11)	40(6)
C(3)	662(16)	7377(11)	3476(10)	34(5)
C(4)	2250(15)	6997(12)	3778(10)	34(5)
C(5)	3197(17)	7410(12)	2904(11)	40(6)
C(6)	2788(17)	8847(13)	954(10)	56(7)
C(7)	-786(17)	8771(14)	1670(11)	63(7)
C(8)	-767(16)	7177(14)	4156(11)	57(7)
C(9)	2749(17)	6298(14)	4913(10)	57(7)
C(10)	4947(16)	7184(15)	2961(12)	60(7)
C(11)	2469(17)	2393(13)	1193(10)	39(6)
C(12)	960(17)	2369(13)	1565(12)	45(6)
C(13)	1191(22)	1670(13)	2636(11)	55(7)
C(14)	2592(19)	1262(15)	2927(11)	49(7)
C(15)	3551(17)	1706(12)	2019(11)	37(5)
C(16)	2941(17)	2992(14)	42(10)	59(7)
C(17)	-469(16)	2922(13)	921(12)	61(7)
C(18)	-241(20)	1299(15)	3375(13)	80(9)
C(19)	3284(21)	359(14)	4002(11)	81(8)
C(20)	5298(19)	1497(15)	1934(14)	76(9)

rektur ( $\psi$ -scans, 6 Reflexe,  $4.3 < 2\theta < 28.5^\circ$ ,  $\mu = 1.21 \text{ mm}^{-1}$ , Transmissionsfaktoren (min/max) 0.94/1.00,  $F(000) = 556$ ,  $d_{\text{r0}} = 1.62 \text{ g cm}^{-3}$ ). Syntex R3, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung = 71.073 pm, Graphitmonochromator,  $\theta$ - $2\theta/\omega$  scans ( $3.0 < 2\theta < 55.0^\circ$ ,  $h$  0/12,  $k$  -14/14,  $l$  -18/18), Anzahl der im vermessenen Bereich möglichen Reflexe 5139, davon 3293 unabhängige Reflexe mit  $I > 3.0\sigma(I)$ . Strukturlösung: Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthese, alle Atome anisotrop verfeinert nach der Methode der kleinsten Quadrate ( $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ),

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von **8**<sup>a</sup>

Tc-Tc	241.3(3)	Tc-C <sub>Carb</sub>	209(1)
Tc(1)-C <sub>Ring</sub>	224(1)	C-O	118(2)
C <sub>Ring</sub> -C <sub>Ring</sub>	141(2)	C <sub>Ring</sub> -C <sub>Me</sub>	153(2)
Tc(2)-C <sub>Ring</sub>	226(1)	Tc-RSP	190(1)
Tc-C <sub>Carb</sub> -Tc	70.7(4)	Tc-Tc-C <sub>Carb</sub>	54.7(3)
C <sub>Carb</sub> -Tc-C <sub>Carb</sub>	89.6(5)	Tc-C-O	144(1)
C <sub>Ring</sub> -C <sub>Ring</sub> -C <sub>Ring</sub>	108.1		

<sup>a</sup> Gemittelte Werte.

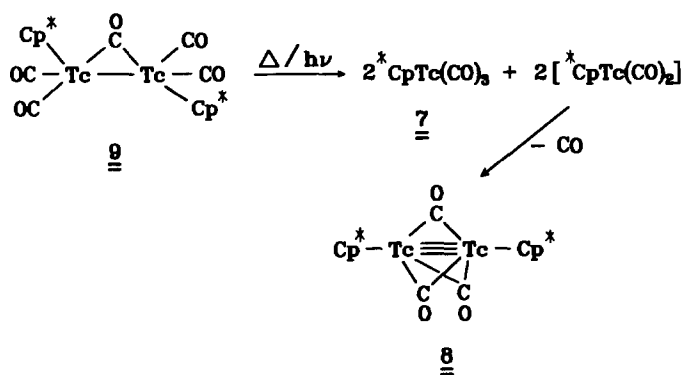
die H-Atome wurden auf idealen Positionen (C-H 96 pm) festgehalten aber nicht verfeinert.  $R = 0.074$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.062$ ;  $\text{Goof} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 3.70$ ,  $\text{shift/esd (max)} = 0.09$ ; Restelektronendichte (max/min):  $1.74 / -1.4e/\text{\AA}^3$ . Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL PLUS [6] (Microvax II). Die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [7]. Tabelle 2 gibt die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter wieder, Tab. 3 die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel.

## Diskussion

Die Spezies  $\text{Cp}_2^*\text{Tc}_2(\text{CO})_3$  (**8**) und  $\text{Cp}_2^*\text{Tc}_2(\text{CO})_5$  (**9**) entstehen bei der Photolyse von  $\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_3$  (**7**) in Cyclohexan. Beide Verbindungen sind im kristallinen Zustand für längere Zeit an der Luft stabil, in Lösung zerstezt sich **9** innerhalb von ca. 12 h; in Lösungen von **8** ist keine merkliche Zersetzung festzustellen. Während die zu **9** homologe Rheniumverbindung  $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_5$  (**3**) unter gleichen Bedingungen in über 80% Ausbeute gebildet wird [2,8], ist die Ausbeute an **9** auch bei optimaler Bestrahlungszeit (3 h) deutlich geringer ( $< 27.4\%$ ). Die Ausbeute an **8** und seiner homologen Rheniumverbindung  $\text{Cp}_2^*\text{Re}_2(\text{CO})_3$  (**2**) liegen bei gleicher Bestrahlungsdauer in der gleichen Größenordnung (z.B. 1 h Bestrahlungsdauer **2** 4.5%, **8** 2.7% Ausbeute).

Die Bildung der Spezies **9** sollte analog der von  $\text{Cp}_2\text{Re}_2(\text{CO})_5$  (**4**) erfolgen, die durch Reaktion von  $\text{CpRe}(\text{CO})_3$  mit dem photolytisch erzeugten 16e-Fragment  $\text{CpRe}(\text{CO})_2$  erklärt wird [3]. Das entsprechende Technetiumfragment  $\text{Cp}^*\text{Tc}(\text{CO})_2$  (**10**) könnte unter Bildung des nicht beobachteten Dimeren  $\text{Cp}_2^*\text{Tc}_2(\text{CO})_4$  und anschließender CO-Abspaltung auch für die Bildung von **8** verantwortlich sein [3], wobei angenommen wird, daß **10** photochemisch entsteht. Allerdings könnte die Bildung von **8** gemäß Schema 1 auch thermisch aus **9** erfolgen.

Dafür sprechen die im Vergleich zu **3** und **9** niedrigen Ausbeuten von **2** und **8** sowie folgender Versuch. Erhitzt man unter Vakuum ( $10^{-1}$  Torr) in einem Sublimationsrohr eine Probe von **9** innerhalb von 3 Tagen auf  $120^\circ\text{C}$ , so bilden sich ab  $70^\circ\text{C}$  an den kälteren Teilen farblose Kristalle von **7** und ab  $80^\circ\text{C}$  dunkelrote Kristalle von **8**. Ebenso können bei der Photolyse von reinem **9** **7** und **8** nachgewiesen werden.



Schema 1

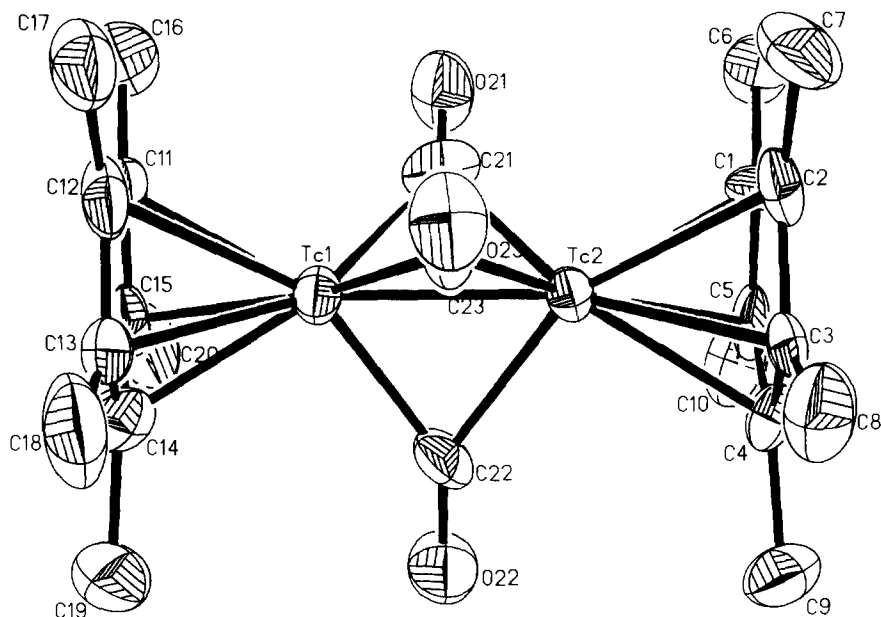


Fig. 1. Molekülstruktur von **8**; die Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Die Verbindungen **8** und **9** wurden anhand ihrer Tc-Analysen sowie ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert. Von **8** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalyse von **8** ergab, daß ein diskreter Zweikernkomplex mit drei verbrückenden CO-Gruppen vorliegt (Fig. 1). Die beiden Tc-Zentren sind unter Berücksichtigung der 18-Elektronenregel außerdem noch durch eine Dreifachbindung verknüpft. Hierfür spricht auch der kurze Tc–Tc-Abstand mit 241.3(3) pm. Im Re-Analogen **2** wurden 241.1(1) pm gefunden [2]. Dies entspricht der Erfahrung, daß sich die Kovalenzradien von Technetium und Rhenium kaum unterscheiden. Die Koordination der Tc-Atome wird durch jeweils einen  $\eta^5$ -gebundenen  $C_5Me_5$ -Ring komplettiert. Die beiden Ringe sind parallel zueinander und zu der Ebene der Carbonylkohlenstoffatome C(21)C(22)C(23) (Ebene A) angeordnet. Der Winkel der Cp\*-Ringebenen untereinander beträgt  $0.9(4)^\circ$ , der zur Ebene A  $0.7(4)$  bzw.  $0.9(4)^\circ$ . Der Abstand der Schwerpunkte der beiden Cp\*-Ringe (RSP) ergibt sich zu 622(2) pm, der dieser Schwerpunkte zu dem der Ebene A ist jeweils 311(2) pm. Die Abstände Tc(1)–RSP und Tc(2)–RSP sind 190(2) bzw. 191(1) pm. Die Ringe sind eklyptisch angeordnet, wobei die  $CH_3$ -Substituenten jeweils von den Tc-Zentren weggeneigt sind (3–14 pm). In Tab. 4 werden die wichtigsten kristallographischen Daten und Bindungsparameter von **1**, **2** und **8** miteinander verglichen. Es fällt auf, daß sich die Winkel an den Brücken-C-Atomen bei **1**, **2** und **8** mit  $68.5(2)$ ,  $71.1(3)$  und  $70.7(4)^\circ$  gut in die Reihe Mn < Tc ~ Re einordnen.

Von **9** konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Aufgrund analoger Zusammensetzung sowie seiner spektroskopischen Daten sollte die Verbindung die gleiche Struktur wie das  $Cp_2Re_2(CO)_5$  (**4**) besitzen [3], d.h. es liegt ein Zweikernkomplex vor, in dem die beiden Tc-Zentren durch eine

Tabelle 4

Vergleich von Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) von **1**, **2** und **8**

	$(C_5Me_5)_2Mn_2(CO)_3$ ( <b>1</b> )	$(C_5Me_5)_2Tc_2(CO)_3$ ( <b>8</b> )	$(C_5Me_5)_2Re_2(CO)_3$ ( <b>2</b> )
M–M	217.0(1)	241.3(3)	241.1(1)
M–Ringschwerpunkt	117.6(5)	190(2)	–
M–C–M	68.5(2)	70.7(4)	71.1(3)
M–M–Ringschwerpunkt	179.6(2)	179.4(2)	–
M–C <sub>Carb</sub>	192.9(5)	209(1)	207(1)
M–C <sub>Ring</sub>	214.7(5)	225(1)	–
Gitterkonstante			
<i>a</i> , pm	972.3(6)	882.3(11)	1015.1(2)
<i>b</i> , pm	1426.7(2)	1017.2(12)	1349.8(3)
<i>c</i> , pm	1674.7(2)	1359.0(15)	880.6(3)
$\alpha$ , $^{\circ}$	–	71.28(9)	94.20(2)
$\beta$ , $^{\circ}$	106.1(2)	85.91(9)	101.77(2)
$\gamma$ , $^{\circ}$	–	77.97(6)	70.89(2)
<i>V</i> , pm <sup>3</sup>	$2232 \times 10^6$	$1129.8 \times 10^6$	$1116.04 \times 10^6$
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Literatur	[1a]	diese Arbeit	[2]

Tc–Tc-Einfachbindung und eine  $\mu$ -CO Gruppe miteinander verknüpft sind. Die Koordination der Tc-Atome wird durch jeweils einen  $\eta^5$ -gebundenen  $C_5Me_5$ -Ring sowie zwei endständige CO-Gruppen vervollständigt (Schema 1). **4** liegt in der *Trans*-Form vor, es ist ein chirales Molekül.

Die spektroskopischen Daten der Spezies **8** und **2** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die IR-Spektren von **2** und **8** sowie von **3** und **9** in *n*-Hexan entsprechen sich jeweils, wobei die Banden der Technetium-Spezies **9** bzw. **8** erwartungsgemäß nach höheren Wellenzahlen verschoben sind. Für **9** treten für die endständigen CO-Gruppen vier, für die  $\mu$ -CO Gruppe eine Bande auf. Für **1**, **2** und **8** wird jeweils eine Bande im verbrückenden Bereich beobachtet (**1** 1785, **2** 1748, **9** 1785  $cm^{-1}$ ). Auffallend ist, daß einzelne Banden der KBr-Spektren bei den Technetiumverbindungen (Tab. 1) **8** und **9** stärker aufgespalten sind als bei den homologen Rheniumspezies **2** und **3**. Die UV-Spektren der  $Cp_2^*M_2(CO)_5$  Verbindungen in *n*-Hexan sind für  $M = Tc$  (**9**) und  $Re$  (**3**) mit Ausnahme einer Schulter bei **3** ( $\lambda = 320$  nm) übereinstimmend. Die beiden Bandenmaxima in **9** bei 305 und 420 nm sind um 17 bzw. 15 nm bathochrom gegenüber **3** verschoben. Wegen der schwachen Intensität der niederenergetischen Banden (**9** 420, **3** 405) und ihrer Lage an der Grenze des sichtbaren Bereichs, können sie  $d-d$  Übergängen zugeordnet werden. Die Banden bei 305 (**9**) und 288 nm (**3**) haben jeweils einen hohen Extinktionskoeffizienten. Es ist denkbar, diese Banden—entsprechend den Ausgangsverbindungen  $Cp^*Tc(CO)_3$  und  $Cp^*Re(CO)_3$ —einer  $M-\pi_{Ring}^*$  Ladungsübertragung zuzuschreiben [9,10]. In Anbetracht der vorliegenden Metall–Metall Einfachbindung sollten sie jedoch eher einem  $\sigma_b \rightarrow \sigma^*$  Übergang entsprechen, so wie er auch in den Decacarbonylen [11] und in den Spezies  $(CO)_4M(\mu-C_4H_6)M(CO)_4$  ( $M = Mn, Tc, Re$ ) angenommen wird [12]. Bei letzteren konnte die verglichen mit den  $M_2(CO)_{10}$  ( $M = Mn, Tc, Re$ ) Edukten verlängerte M–M Bindung in Korrelation mit der beobachteten Rotverschiebung der Bande gebracht werden. Bei **3** und **9** liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, wobei die hypsochrome Verschiebung

gegenüber den  $M_2(CO)_{10}$  Spezies das Resultat eines verkürzten Abstandes sein dürfte. Dies deckt sich z.B. mit dem gegenüber  $Re_2(CO)_{10}$  um 7 pm kürzeren Abstand im  $Cp_2Re_2(CO)_5$  [3]. Die Zuordnung der UV-Banden in **2** und **8** ist unsicherer als bei **3** und **9**. Jedoch sollten aus den gleichen Gründen die Banden bei 480 (**8**) und 403 nm (**2**) *d-d* Übergänge repräsentieren. Für die folgenden energiereicheren Banden von **8** und **2** bei 359 bzw. 328 nm kann eine elektronische Anregung  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  in der M-M Bindung angenommen werden. Mit einiger Sicherheit dürften die starken Absorptionen bei 242 (**8**) und 237 nm (**2**) einem  $M \rightarrow \pi^*(CO)$  Übergang zuzuordnen sein.

Die  $^1H$ -NMR Spektren von **2** und **8** zeigen jeweils ein Singulett für die  $CH_3$ -Protonen (Tab. 1). Während für **2** im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum für die drei unterschiedlichen Kohlenstoffarten ( $CH_3$ ,  $C_{Ring}$ ,  $CO$ ) 3 Signale gefunden werden, erscheint im Spektrum von **8** nur das Signal für die  $CH_3$ -Kohlenstoffatome. Ähnliche Phänomene wurden auch bei den Spezies  $LTc(CO)_3$  ( $L = C_5H_5, C_5Me_5, C_5H_4Et$ , Indenyl) [8],  $LTc(CO)_2PPh_3$  ( $L = C_5H_5, C_5Me_5$ ) [8] und  $Tc_2(CO)_8(C_4H_6)$  [12] beobachtet und mit großen Relaxationszeiten des  $^{13}C$ -Kerns und der Kopplung mit dem Quadrupol des  $^{99}Tc$ -Kerns erklärt.

Das Pentacarbonyl **3** weist im  $^1H$ -NMR ein Signal für die  $CH_3$ -Protonen auf ( $\delta = 1.89$ , s) [2], für **9** aber treten zwei Signale auf ( $\delta = 2.02, 1.90$  s). Das  $^{13}C$ -NMR entspricht dem bekannten Bild; bei **3** wird jeweils ein Signal für die drei verschiedenen Kohlenstoffsorten beobachtet, bei **9** aber jeweils zwei Signale für die  $CH_3$ -Gruppen ( $\delta = 10.77, 10.00$ , s) und die Ringkohlenstoffatome ( $\delta = 108.63, 99.90$ , s); Signale für die CO-Liganden erscheinen bei **9** nicht. Für  $(C_5H_5)_2Re_2(CO)_5$  (**4**) sowie die homologe  $(C_5H_4Me)$ -Verbindung (**3**) wurde aufgrund des  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR Spektrums Scrambling der Carbonylgruppen sowie Enantiomerisierung der chiralen Moleküle nachgewiesen [4]. Auch für **9** sollte trotz des fehlenden CO-Signals im  $^{13}C$ -NMR ein Carbonylgruppenaustausch angenommen werden können. Eine Erklärung der doppelten Signale für die  $CH_3$ -Protonen bzw. für die Ring- sowie die  $CH_3$ -Kohlenstoffatome in **9** könnte sowohl in einer gehinderten Rotation der  $Cp^*$ -Ringe des *trans*-konfigurierten Moleküls aber auch in einem *Cis/Trans* Isomerengemisch wie beim  $Cp_2Fe_2(CO)_4$  [13] gesucht werden.

## Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln. Herrn Chem. Ing. Ernst Dornberger, KFZ-Karlsruhe, danken wir für die Synthese von  $Tc_2(CO)_{10}$ .

## Literatur

- 1 (a) I. Bernal, J.D. Korp, W.A. Herrmann und R. Serrano, Chem. Ber., 117 (1984) 434; (b) W.A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, J. Organomet. Chem., 246 (1983) C57.
- 2 J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1982) 27.
- 3 A.S. Foust, J.K. Hoyano und W.A.G. Graham, J. Organomet. Chem., 32 (1971) C65.
- 4 L.N. Lewis und K.G. Caulton, Inorg. Chem., 20 (1981) 1139.
- 5 B.S. Creavon, A.J. Dixon, J.M. Kelly, C. Long und M. Poliakoff, Organometallics, 6 (1987) 2600.
- 6 SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1989.
- 7 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 8 Konstantinos Raptis, Dissertation Universität Heidelberg 1990; Veröffentlichung in Vorbereitung.



- 9 S. Jamada, H. Yamazaki, H. Nishikama und R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33 (1960) 481.
- 10 M. Wrighton, *Chem. Rev.* 74 (1974) 401.
- 11 R.A. Levenson und H.B. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6042; S. Evans und J.C. Green, *Discuss. Faraday Soc.*, 47 (1969) 112; M.S. Wrighton und D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2065.
- 12 B. Kanellakopoulos, B. Nuber, Konstantinos Raptis und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 13 J.G. Bullit, F.A. Cotton und T.J. Marks, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 671; O.A. Gansow, A.R. Burke und W.D. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2550.