

## Metallorganische Chemie des Technetiums

### XI \*. Synthese, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalyse von $\eta^5$ -Tetramethylazacyclopentadienyltechnetiumtricarbonyl $(\text{Me}_4\text{C}_4\text{N})\text{Tc}(\text{CO})_3 \cdot \text{HNC}_4\text{Me}_4$ und seinen Mn- und Re-Homologen \*\*

Jürgen E. Joachim <sup>a,b</sup>, Christos Apostolidis <sup>c</sup>, Basil Kanellakopulos <sup>a,b</sup>, Daniel Meyer <sup>c</sup>, Konstantinos Raptis <sup>d</sup>, Jean Rebizant <sup>c</sup> und Manfred L. Ziegler <sup>†</sup>

<sup>a</sup> Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie, Postfach 3640, D-76 021 Karlsruhe (Deutschland)

<sup>b</sup> Anorganisch chemisches Institut der Universität, Im Neunheimer Feld 270, D-69 120 Heidelberg (Deutschland)

<sup>c</sup> Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Gemeinsame Forschungsstelle, Institut für Transurane, Postfach 2340, D-76 021 Karlsruhe (Deutschland)

<sup>d</sup> Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Postfach 3640, D-76 021 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Oktober 1993)

#### Abstract

The heterocyclic "half-sandwich"-compounds  $\eta^5$ -( $\text{Me}_4\text{C}_4\text{N}$ )M(CO)<sub>3</sub> · HNC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub> of manganese, technetium and rhenium have been synthesized by reaction of tetramethylpyrrolyl potassium, ( $\text{Me}_4\text{C}_4\text{N}$ )K, with BrM(CO)<sub>5</sub> (M = Mn, Tc, Re) in THF. The products were isolated and characterized by IR, UV/VIS, EI-MS and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. The crystal and molecular structure of the three compounds were determined by single-crystal X-ray diffraction. The technetium and rhenium compounds crystallize orthorhombic with four molecules per elementary cell. The manganese compound crystallizes monoclinic with eight molecules per elementary cell, which belong to two discrete types of molecules. A tetramethylpyrrolylring is  $\eta^5$ -coordinated to the M(CO)<sub>3</sub>-fragment, and a free tetramethylpyrrole is bonded to the nitrogen atom of the  $\eta^5$ -bonded pyrrolylring by a hydrogen-bridged bond.

#### Zusammenfassung

Die heterocyclischen "Halb-Sandwich"-Verbindungen  $\eta^5$ -( $\text{Me}_4\text{C}_4\text{N}$ )M(CO)<sub>3</sub> · HNC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub> (M = Mn, Tc, Re) wurden durch Reaktion von ( $\text{Me}_4\text{C}_4\text{N}$ )K mit BrM(CO)<sub>5</sub> (M = Mn, Tc, Re) in THF synthetisiert. Die isolierten Produkte wurden anhand ihrer IR-, UV/VIS-, EI-MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren identifiziert und charakterisiert. Von allen drei Verbindungen wurden Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen durchgeführt. Die Tc- und Re-Verbindungen kristallisieren orthorhombisch mit vier Molekülen pro Elementarzelle, während die Mn-Verbindung monoklin kristallisiert und in ihrer Elementarzelle zwei verschiedene Molekültypen von jeweils vier Molekülen beinhaltet. Das Stickstoffatom des an das M(CO)<sub>3</sub>-Fragment  $\eta^5$ -gebundenen Tetramethylpyrrolylrings ist ein freies Tetramethylpyrrol über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden.

**Key words:** Manganese; Technetium; Rhenium

#### 1. Einführung

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese und Reaktivität von "Halbsandwich"-Technetiumtricarbonylverbindungen mit den einfach negativ geladenen,

Correspondence to: Prof. B. Kanellakopulos.

<sup>†</sup> Deceased.

\* Teil X siehe Lit. 2(a).

\*\* Herrn Prof. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidnet.

dreizähligen Liganden Cyclopentadienyl [1] und Poly(pyrazol-1-yl)borat [2].

Heterocyclische Fünfringliganden vom Typ  $R_4C_4N^-$  ( $R = H, CH_3$ ) sind mit dem peralkylierten  $C_5R_5$ -Ring iso- $\pi$ -elektronisch und eignen sich deshalb zur Darstellung von  $\eta^5$ -koordinierten Metall- $\pi$ -Komplexen. Kurz nach dem ersten, 1962 von Pauson synthetisierten, Azacyclopentadienylkomplex des Mangans  $\eta^5-(H_4C_4N)Mn(CO)_3$  [3], folgte die Synthese weiterer homologen Verbindungen des Eisens [4]. Erst 1987 konnte die Molekül- und Kristallstruktur dieser Verbindungsklasse am Azacymanthrenerivat  $\eta^5$ -3,5-Dimethylpyrrolyl-mangantricarbonyl aufgeklärt werden [5].

Die allgemeinen Eigenschaften von  $\pi$ -heterocyclischen Metallkomplexen sind bereits gut untersucht [6]. Auffallend ist dabei die geringere Stabilität der stickstoffheterocyclischen Metallkomplexe im Vergleich zu ihren analogen carbocyclischen Verbindungen. Als wichtiges Kriterium für die Stabilität der  $\pi$ -Bindung von Cp-Metallkomplexen stellte sich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem  $Cp^-$ -Ring und dem positiven Metallzentrum heraus [7]. Wird nun ein Kohlenstoff- durch ein elektronegativeres Atom ersetzt, kommt es aufgrund der Verschiebung des negativen Ladungsschwerpunktes zu einer Störung dieser Wechselwirkung. Elektropositive Heteroatome bewirken jedoch eine Stabilitätszunahme. Tatsächlich sind in der Regel  $\eta^5$ -N- und S-heterocyclische Metallkomplexe luftinstabil, während B-, P- und As-haltige heterocyclische Ringe luftstabile  $\eta^5$ -Metallkomplexe ergeben [6]. Erhöhung der Elektronendichte des  $\pi$ -Ringes bewirkt eine größere Stabilität der Komplexe. Eine Möglichkeit diese Ringelektronendichte zu erhöhen, ist die Einführung von Alkylsubstituenten am Ring, welche einen +I-Effekt ausüben. So sind normalerweise alkylsubstituierte Aren- $\pi$ -Metallkomplexe stabiler als ihre unsubstituierten Analoga [8]. Gleiche Stabilisierung wurde bei stickstoffhaltigen Metallocenen durch Permethylierung des heterocyclischen Ringes demonstriert [9]. Diese Kriterien veranlaßten uns das  $M(CO)_3$ -Fragment an den heterozyklischen  $\pi$ -Ligand 2,3,4,5-Tetramethylpyrrolyl (=  $Pyr^*$ ) zu binden und die dabei entstehenden Komplexe zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und Isolierung sowie über die Eigenschaften und Kristallstrukturen der ersten  $\eta^5$ -Azacyclopentadienyltricarbonyl-Verbindung des Technetiums im Vergleich zu ihren im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls synthetisierten und untersuchten Mn- und Re-Homologen.

## 2. Ergebnisse und diskussion

Bei der Umsetzung von  $BrM(CO)_5$  ( $M = Tc$  (1), Mn (1a), Re (1b)) mit  $(Me_4C_4N)K$  (=  $KPyr^*$ ) in THF und

anschliessender Extraktion der Rohprodukte mit Pentan, lassen sich die gelbe Verbindung  $Pyr^*Mn(CO)_3 \cdot HPyr^*$  (2a) bzw. die farblosen Verbindungen  $Pyr^*M(CO)_3 \cdot HPyr^*$  ( $M = Tc$  (2), Re (2b)) in 28- bis 38%iger Ausbeute isolieren. Alle drei Komplexe sind äußerst instabil und zersetzen sich an der Luft binnen kurzer Zeit. Im festen Zustand ist bei allen Verbindungen ein Pyrrolylring an das Metallatom  $\eta^5$ -koordiniert, an dessen Stickstoff ein freies Pyrrol über eine Wasserstoffbrücke gebunden ist. Weil das für die Synthese verwendete Kaliumsalz kein freies Pyrrol enthielt, ist anzunehmen, daß das freie Pyrrol während der Reaktion entsteht. Über den Mechanismus, der zu Freisetzung des Pyrrols führt, kann keine definitive Aussage gemacht werden. Es kann sich sowohl um eine partielle Hydrolyse durch im Reaktionsraum vorhandene Spuren von Wasser als auch eine metallkatalysierte Protonenabspaltung des verwendeten Lösungsmittels handeln. Tatsache ist, daß die Verbindung selbst nach Sublimation nur als ein solches 1:1 Addukt vorliegt. Offenbar leistet die mit der Bildung der Wasserstoffbrücke verbundene Reduzierung der Ladungsdichte an dem Pyrrolylstickstoffatom einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität der Metall-Ring- $\pi$ -Bindung. Verwunderlich ist nur, daß bei der Röntgenstrukturanalyse des 3,4-Dimethylpyrrolylmangantricarbonyls keine solche Addukt-koordination festgestellt wurde [5]. Demnach ist anzunehmen, daß die Methylsubstitution in 2,5-Stellung einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilisierung der Wasserstoffbrücke ausübt. Tatsächlich kamen Kuhn und Mitarbeiter bei der Röntgenstrukturanalyse eines permethylierten Diazaferrocens, das aus  $NaPyr^*$  und  $FeCl_2$  erhalten wurde, zu analogem Ergebnis [10].

Die Titelverbindungen 2, 2a und 2b wurden IR-, UV/VIS-,  $^1H$ -NMR-, EI-Massenspektroskopisch sowie durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Von der Technetiumverbindung wurde zusätzlich eine Tc-Analyse durchgeführt.

### 2.1. Spektroskopische Untersuchungen

Die in KBr Matrix aufgenommenen Infrarotspektren der Verbindungen zeigen die für das  $M(CO)_3$ -Fragment charakteristischen Banden, wobei die der asymmetrischen CO-Valenzschwingung zugeschriebene niedrigerenergetischeren Bande der Rasse E auffallend verbreitet ist. Zurückzuführen ist dies wohl auf das im Festkörper vorliegende 1:1 Addukt, das eine starke lokale Symmetrierniedrigung der  $M(CO)_3$ -Gruppe zur Folge hat. Die Energie der Absorptionsbanden ist gegenüber den Energien der analogen  $Cp^*$ -Verbindungen [1(a)] um durchschnittlich  $20\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Energien verschoben, was dem Einfluß des

TABELLE 1. Analytische und spektroskopische Daten von  $\text{Pyr}^*\text{M}(\text{CO})_3 \cdot \text{HPyr}^*$  ( $\text{M} = \text{Tc}$  (**2**),  $\text{Mn}$  (**2a**),  $\text{Re}$  (**2b**))

Verbindung	Tc(%) gef. (ber.)	IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	UV-Spektrum (Cyclohex.)		EI-Massenspektrum		$^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\delta$ -Werte; TMS, $\text{CDCl}_3$ )
			$\lambda$ max (nm),	$\epsilon$ ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	Fragm.	$m/z$ ( $I_{\text{rel}}\%$ )	
$\text{Pyr}^*\text{Tc}(\text{CO})_3 \cdot \text{HPyr}^*$ ( <b>2</b> )	23.31 (23.13)	2027s; 1934vs	287	1884	–	–	1.92 (s, 6H, Me-2,5) 1.40 (s, 6H, Me-3,4) 2.00 (s, 6H, Me-11,14) 1.91 (s, 6H, Me-12,13)
$\text{Pyr}^*\text{Mn}(\text{CO})_3 \cdot \text{HPyr}^*$ ( <b>2a</b> )	–	2020s; 1935vs	341	1570	$\text{Pyr}^*\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ $\text{Pyr}^*\text{Mn}(\text{CO})_2^+$ $\text{Pyr}^*\text{Mn}(\text{CO})^+$ $\text{Pyr}^*\text{Mn}^+$	261 (12) 233 (4) 205 (22) 177 (100)	1.83 (s, 6H, Me-2,5) 1.30 (s, 6H, Me-3,4) 2.00 (s, 6H, Me-11,14) 1.91 (s, 6H, Me-12,13)
$\text{Pyr}^*\text{Re}(\text{CO})_3 \cdot \text{HPyr}^*$ ( <b>2b</b> )	–	2030s; 1940vs	268	2792	$\text{Pyr}^*\text{Re}(\text{CO})_3^+$ $\text{Pyr}^*\text{Re}(\text{CO})_2^+$ $\text{Pyr}^*\text{Re}(\text{CO})^+$ $\text{Pyr}^*\text{Re}^+$	393 (75) 365 (95) 337 (100) 309 (40)	2.06 (s, 6H, Me-2,5) 1.44 (s, 6H, Me-3,4) 2.00 (s, 6H, Me-11,14) 1.91 (s, 6H, Me-12,13)

elektronegativeren Heteroatoms auf die Abschwächung der  $\text{M-CO}$ -Rückbindung zuzuschreiben ist.

Die Elektronenabsorptionsspektren der drei homologen Verbindungen, aufgenommen in Cyclohexan-Lösungen, sehen ähnlich aus und die Absorptionskoeffizienten der Banden liegen in gleicher Größenordnung (Tabelle 1), wobei das Maximum der Manganverbindung bei niedrigster Energie erscheint. Lage und Intensitäten der Banden weisen auf charge-transfer-Übergänge  $\text{M} \rightarrow \pi^*$  (Ring) hin. Ein Vergleich von **2** und **2b** mit den entsprechenden  $\text{Cp}^*\text{M}(\text{CO})_3$ -Verbindungen [1(a)] zeigt, daß die Maxima der Absorptionsbanden genau identische Energien aufweisen. Dem-

nach, müssen die HOMO-LUMO-Abstände in beiden Verbindungsklassen gleich sein.

Die in Benzol- $d_6$ -Lösungen aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen, zeigen in allen Fällen vier Singulets in einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 : 1; zwei Singulets werden den  $\alpha$  und  $\beta$  Methylgruppen des  $\eta^5$ -gebundenen Ringes und zwei den Methylgruppen des über die H-Brücke koordinierten Pyrrols zugeschrieben. Auffallend ist, daß die Signale der, im festen Zustand über H-Brücken koordinierten Pyrrolringe in allen drei Verbindungen die gleiche chemische Verschiebung von 1.91 bzw. 2.00 aufweisen, welche mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen des freien Tetramethylpyrrols

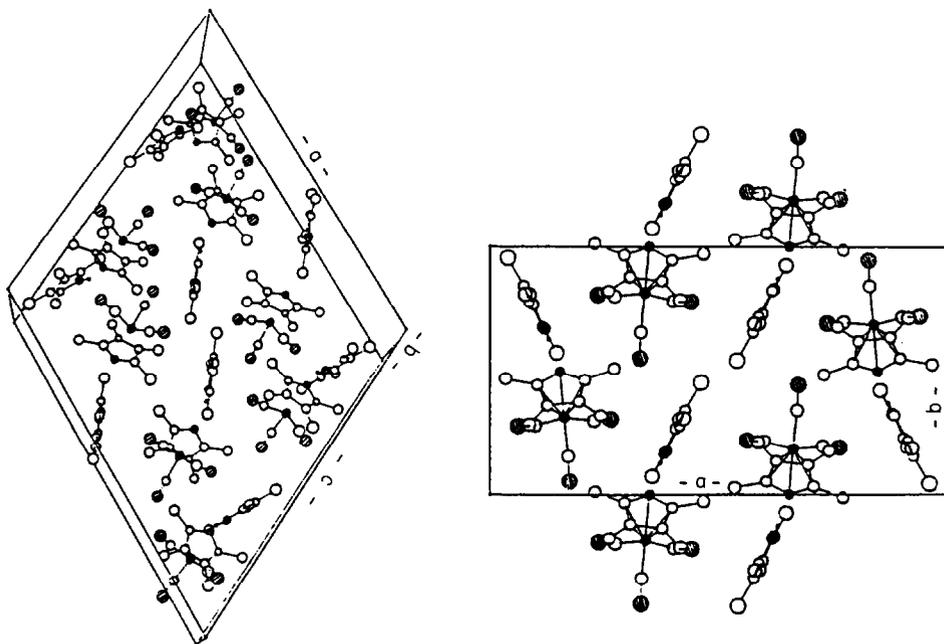


Fig. 1. Ansicht der monoklinen Elementarzelle von **2a** (links) und der orthorhombischen Elementarzelle von **2** bzw. **2b** (rechts).

identisch sind. Daraus kann auf eine relativ schwache  $N \cdots H-N$  Bindung geschlossen werden. Dies haben massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt; in den EI-Massenspektren von **2a** und **2b** entspricht der Peak mit der höchsten Masse den adduktfreien Komplex  $\text{Pyr}^+ \text{M}(\text{CO})_3$ . Die Fragmentierungsmuster sind sehr ähnlich, ein Unterschied besteht lediglich nur in den relativen Intensitäten der Fragmentpeaks.

## 2.2. Kristallstrukturen

Sublimation unter Vakuum (ca. 10 torr Argon) führt zur Bildung von langen, dünnen, gelben (Mn) bzw. farblosen (Tc, Re) Nadeln. Von allen drei Verbindungen wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Trotz optisch guter Kristallqualität der Manganverbindung (**2a**) und großer Anzahl von gesammelten Reflexe (Tabelle 2) blieb der Rf-Wert ziemlich hoch (12.7%). Während **2** und **2b** orthorhombisch mit vier Molekülen pro Elementarzelle kristallisieren und ähnliche Zellparameter aufweisen, kristallisiert **2a** monoklin. Die Elementarzelle beinhaltet acht Moleküle von denen jeweils vier zu zwei diskreten Molekülstrukturen gehören (Tabelle 2, Fig. 1).

Die Röntgenstrukturanalyse von aller drei Verbindungen bestätigt das Vorliegen einer  $\eta^5$ -koordinierten "Halbsandwichverbindung" vom Typ  $\text{ArM}(\text{CO})_3$  mit "Pianostuhl"-Struktur. An den  $\eta^5$ -koordinierten Pyrrolring ist über eine Wasserstoffbrücke ein Tetra-

TABELLE 2. Kristallographische Daten der Verbindungen  $(\text{Me}_4\text{C}_4\text{N})\text{M}(\text{CO})_3 \cdot \text{HNC}_4\text{Me}_4$

M =	Mn ( <b>2a</b> )	Tc ( <b>2</b> )	Re ( <b>2b</b> )
Empir. Formel	$\text{MnC}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{TcC}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{ReC}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$
Molgewicht	384.36	428.42	515.62
Farbe/Habitus	gelb/Nadel	farblos/Nadel	farblos/Nadel
Kristalldiment. (mm)	$0.10 \times 0.20 \times 0.70$	$0.07 \times 0.13 \times 1.5$	$0.10 \times 0.15 \times 0.50$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/c$ (14)	$Pna2_1$ (33)	$Pna2_1$ (33)
Gitterkonstanten aus	25 Reflexen ( $4.69 < \theta < 15.68^\circ$ )	22 Reflexen ( $6.30 < \theta < 15.50^\circ$ )	25 Reflexen ( $8.57 < \theta < 24.00^\circ$ )
a (pm)	2398.2 (6)	2096.7 (5)	2093.2 (3)
b (pm)	865.3 (2)	1155.6 (2)	1151.5 (2)
c (pm)	2231.3 (6)	874.1 (3)	871.7 (2)
$\beta$ (°)	117.06 (2)	–	–
Z	$2 \times 4$	4	4
Volumen (in $10^6$ pm)	4123(4)	2118(2)	2101(1)
F(000)	1616	880	1008
ber. Dichte ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	1.241	1.340	1.630
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	6.324	6.790	58.78
Absorptionskorr.	keine	empirisch <sup>a</sup>	empirisch ( $\psi$ -scans 9 Reflexe)
Transmissionsfaktor	–	–	0.633/0.995
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Monochromator	Graphit	Graphit	Graphit
$\omega$ -2 $\theta$ -scans im Bereich	$4 < 2\theta < 45^\circ$	$4 < 2\theta < 50^\circ$	$4 < 2\theta < 50^\circ$
Quadrant	$h_{(-25/25)}; k_{(-9/0)}; l_{(-24/24)}$	$h_{(0/24)}; k_{(-13/13)}; l_{(-10/0)}$	$h_{(-24/24)}; k_{(-13/13)}; l_{(0/10)}$
Gemessene Reflexe	11614	4116	7911
Unabhängige Reflexe	5374 ( $R_{\text{int}} = 0.027$ )	1999 ( $R_{\text{int}} = 0.022$ )	1981 ( $R_{\text{int}} = 0.017$ )
Refl. für Rechnungen	2611 [mit $I > 4\sigma(I)$ ]	1315 [mit $I > 4\sigma(I)$ ]	1573 [mit $I > 3\sigma(I)$ ]
Decay-Korrektur	0.986/1.087	0.999/1.098	0.970/1.055
(Drei Reflexe je zwei Stunden)			
Verfeinerung von			
nicht H-Atomen	alle aniso ausser C16	alle aniso ausser C14	Re aniso, alle andere iso
H-Atome:			
d(C–H) berechnet (Å)	0.95	0.95	0.95
d(N–H) berechnet (Å)	0.95	0.95	0.81
$B_{\text{H}}$	$1.3 \times \text{Beq}(\text{C})$	5.0	5.0
Extinktionsfaktor	$2.47 \times 10^{-7}$	$5.87 \times 10^{-7}$	$6.78 \times 10^{-7}$
Restelektronendichte	1.113/–0.843	1.059/–0.668	0.908/–0.916
R	0.127	0.058	0.035
Rw	0.190	0.086	0.058
GooF	4.919	1.956	1.715

<sup>a</sup> Data collection nach der NEEDLE Methode [11].

methylpyrrolylmolekül gebunden, dessen Ebene in einem Winkel von  $72.88^\circ (\pm 0.54)$  bei **2**,  $76.45^\circ (\pm 1.25)$  bei **2a** und von  $74.26^\circ (\pm 0.53)$  bei **2b** zu der des  $\pi$ -gebundenen Ringes steht (Tabelle 3–8)

Beide  $C_4N$ -Ringe sind im Rahmen der Meßgenauigkeit planar. Fast alle Bindungsparameter von **2** und **2b** sind innerhalb der Fehlergrenzen von  $3\sigma$  gleich. Lediglich der Winkel C(3)–M–Ringzent. ist bei **2b** mit  $126.6(3)^\circ$  gegenüber **2** mit  $121.2(6)^\circ$  signifikant vergrößert. Ebenso auffällig ist der Bindungsabstand Re–C(7), der gegenüber dem Abstand Tc–C(7) um  $8(1)$  pm verkürzt ist. Die Abstände M–Ringzentrum liegen mit  $191.9(2)$  pm (Re) und  $195.7(1)$  pm (Tc) im Erwartungsbereich und sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in den Verbindungen  $Cp^*Re(CO)_3$  [Re–Ringzent.  $197(1)$  pm] und  $Cp^*Tc(CO)_3$  [Tc–Ringzent.  $194.4(6)$  pm] [1] (Fig. 2).

Vergleicht man das  $\pi$ -gebundene Pyrrolylanion mit dem freien Pyrrol so kann man keinen signifikanten Unterschied in den Bindungslängen und -winkeln feststellen.

Das Wasserstoffatom der unsymmetrischen Wasserstoffbrücke ist dem Stickstoffatom N(2) zugeordnet (H(1)–N(2)  $95.0(9)$  pm; H(1)–N(1)  $218.3(7)$  pm). Der N–H–N - Winkel beträgt  $166.3(7)^\circ$  (Tc) bzw.  $170.5(7)^\circ$  (Re) (Fig. 3).

TABELLE 3. Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  [ $pm^2 \times 10^{-1}$ ] von **2**

	x	y	z	$U_{eq}$
Tc	3378.4(4)	1850.6(8)	1120	42.3(2)
C(1)	2706(8)	1940(10)	2620(20)	63(3)
O(1)	2348(6)	1980(10)	3560(20)	101(4)
C(2)	3999(6)	2130(10)	2650(20)	57(3)
O(2)	4366(6)	2250(10)	3590(20)	84(3)
C(3)	3311(7)	3410(10)	700(30)	69(5)
O(3)	3289(7)	4370(10)	410(20)	107(5)
N(1)	3470(5)	44(8)	500(10)	50(2)
C(4)	2919(6)	380(10)	–160(20)	46(2)
C(5)	3062(7)	1230(10)	–1350(20)	50(3)
C(6)	3752(5)	1340(10)	–1310(10)	41(2)
C(7)	4003(6)	540(10)	–280(20)	54(3)
C(8)	2284(7)	–120(10)	140(20)	60(4)
C(9)	2609(8)	1790(10)	–2420(20)	75(4)
C(10)	4130(8)	2100(20)	–2330(20)	83(5)
C(11)	4663(6)	250(10)	170(30)	68(4)
N(2)	3829(5)	–1765(8)	2990(10)	47(2)
C(12)	4113(5)	–2770(10)	2470(10)	43(2)
C(13)	4262(5)	–3410(10)	3930(10)	45(3)
C(14)	4062(7)	–2670(10)	5080(20)	60(3)
C(15)	3811(7)	–1730(10)	4550(10)	47(3)
C(16)	4195(8)	–3120(10)	900(30)	67(4)
C(17)	4570(10)	–4580(20)	3930(30)	103(7)
C(18)	4131(9)	–3020(20)	6880(20)	81(5)
C(19)	3509(8)	–710(20)	5370(20)	86(4)

TABELLE 4. Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  [ $pm^2 \times 10^{-1}$ ] von **2a**

	x	y	z	$U_{eq}$
<i>Molekül 1</i>				
Mn(1)	1541(1)	3926(3)	4206(1)	39.6(6)
C(1)	2202(7)	5340(20)	4589(9)	57(4)
O(1)	2562(6)	6200(20)	4727(7)	77(4)
C(2)	1560(7)	3600(20)	4929(8)	49(5)
O(2)	1592(6)	3280(20)	5479(8)	86(5)
C(3)	968(7)	5450(20)	4049(9)	67(5)
O(3)	618(5)	6430(20)	3920(8)	80(5)
N(1)	1483(5)	3350(10)	3264(6)	37(3)
C(4)	2003(6)	2680(20)	3768(7)	38(4)
C(5)	1800(7)	1560(20)	4107(9)	54(5)
C(6)	1134(6)	1660(20)	3796(9)	53(5)
C(7)	981(6)	2810(20)	3291(7)	40(4)
C(8)	2650(6)	2950(20)	3841(9)	69(6)
C(9)	2183(9)	450(20)	4654(9)	64(6)
C(10)	685(8)	720(20)	3986(9)	76(7)
C(11)	343(7)	3330(20)	2779(9)	61(6)
N(2)	1269(5)	6020(20)	2227(5)	42(3)
C(12)	993(7)	5770(20)	1545(8)	42(4)
C(13)	828(8)	7120(20)	1191(8)	47(4)
C(14)	1015(6)	8280(20)	1705(8)	51(4)
C(15)	1247(6)	7590(20)	2312(7)	45(4)
C(16)	930(10)	4000(30)	1310(10)	96(9)
C(17)	565(7)	7310(30)	480(10)	100(10)
C(18)	953(9)	10070(20)	1590(10)	87(8)
C(19)	1543(7)	8220(20)	3013(9)	73(7)
<i>Molekül 2</i>				
Mn(2)	6532(1)	4101(3)	2307(1)	42.6(6)
C(20)	5956(7)	5620(30)	1911(7)	53(5)
O(4)	5589(5)	6580(20)	1647(7)	85(5)
C(21)	7170(8)	5510(20)	2576(8)	57(5)
O(5)	7573(6)	6350(20)	2796(7)	85(5)
C(22)	6587(7)	3790(20)	1555(9)	51(5)
O(6)	6651(6)	3470(20)	1081(7)	91(5)
N(3)	6447(5)	3610(20)	3193(6)	42(4)
C(23)	6973(7)	2780(20)	3216(7)	52(5)
C(24)	6787(5)	1770(20)	2662(7)	38(3)
C(25)	6115(6)	1920(20)	2304(8)	49(5)
C(26)	5958(7)	2910(20)	2658(7)	51(4)
C(27)	7610(7)	2970(20)	3795(9)	61(6)
C(28)	7202(7)	670(20)	2540(8)	75(5)
C(29)	5683(8)	810(20)	1713(8)	66(5)
C(30)	5288(8)	3310(20)	2510(10)	83(7)
N(4)	6201(5)	6240(20)	4033(6)	48(4)
C(31)	6313(7)	7760(20)	3926(8)	44(4)
C(32)	6061(7)	8510(20)	4270(10)	63(5)
C(33)	5834(7)	7500(20)	4601(7)	48(4)
C(34)	5940(6)	6050(20)	4438(7)	41(4)
C(35)	6631(8)	8180(20)	3510(10)	76(7)
C(36)	6025(8)	10360(20)	4301(9)	55(5)
C(37)	5538(7)	7830(30)	5020(10)	88(7)
C(38)	5792(8)	4450(30)	4650(9)	74(6)

Betrachtet man das  $\pi$ -gebundene System, erkennt man eine Verkürzung der M–N(1)-Bindung gegenüber den M–C-Bindungen der Ringkohlenstoffatome. Durch

die höhere Elektronegativität des Heteroringatoms gegenüber den Kohlenstoffringatomen, kommt es zu einer Verschiebung des negativen Ladungsschwerpunktes zum Stickstoff und somit zu einer erhöhten lokalen Wechselwirkung mit dem positiven Metallzentrum. Gleichzeitig tritt eine signifikante Bindungsverkürzung der in *trans*-Stellung zum Ringstickstoff befindlichen M–C(3) Carbonylkohlenstoffbindung gegenüber den anderen M–CO-Bindungen auf. Mit dieser Rückbindungsverstärkung korreliert eine Bindungsaufweitung der C(3)–O(3)-Bindung. Die drei Carbonylkohlenstoffatome liegen in einer Ebene, die parallel zur  $\eta^5$ -koordinierten Ringebene steht (Abweichung von weniger als 1°).

### 3. Ausblick

Der Azacyclopentadienylkomplex  $\text{Pyr}^+ \text{Tc}(\text{CO})_3 \cdot \text{HPyr}^+$  stellt eine interessante Ausgangsverbindung für weiterführende Reaktionen dar. So könnte eine Methylierung des Pyrrolstickstoffes, wegen der damit verbundenen Reduzierung der Ladungsdichte am Stickstoff, eine Stabilisierung der Ring-Metall-Bindung bewirken, woraus eine adduktfreie, kationische "Halbsandwich-Verbindung" resultieren würde. Weiter stellt

TABELLE 5. Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und isotrope Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ] von **2b**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Re	3377.0(2)	1858.6(3)	1130	39.5(1)
C(1)	2723(8)	1980(10)	2680(20)	62(3)
O(1)	2360(7)	1931(9)	3650(20)	91(4)
C(2)	4003(6)	2180(10)	2700(20)	57(3)
O(2)	4387(6)	2210(10)	3710(20)	89(3)
C(3)	3289(6)	3430(10)	830(20)	57(3)
O(3)	3267(6)	4460(10)	500(20)	90(4)
N(1)	3475(4)	5(7)	530(10)	34(2)
C(4)	2931(6)	340(10)	-110(20)	46(2)
C(5)	3049(6)	1211(9)	-1240(20)	47(3)
C(6)	3752(6)	1380(10)	-1220(20)	45(2)
C(7)	3970(6)	540(10)	-160(20)	44(3)
C(8)	2292(6)	-130(10)	230(20)	50(3)
C(9)	2588(6)	1783(8)	-2350(20)	47(3)
C(10)	4145(6)	2150(10)	-2320(20)	60(3)
C(11)	4658(6)	290(10)	270(20)	53(3)
N(2)	3849(5)	-1777(6)	3040(20)	42(2)
C(12)	4145(4)	-2790(10)	2610(20)	37(2)
C(13)	4261(6)	-3430(10)	3950(20)	41(2)
C(14)	4055(5)	-2690(10)	5220(20)	43(2)
C(15)	3809(7)	-1720(10)	4640(20)	49(3)
C(16)	4231(7)	-3100(10)	1000(30)	69(4)
C(17)	4608(9)	-4560(20)	3940(30)	87(5)
C(18)	4144(8)	-3070(10)	6900(30)	74(5)
C(19)	3540(8)	-750(20)	5530(30)	75(4)

TABELLE 6. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **2**

Tc–C(1)	193(1)	Tc–C(2)	189(2)
Tc–C(3)	184(1)	Tc–N(1)	216.7(9)
Tc–C(4)	225(2)	Tc–C(5)	237(1)
Tc–C(7)	234.8(9)	C(1)–O(1)	111(2)
C(2)–O(2)	114(2)	C(3)–O(3)	114(2)
N(1)–C(4)	135(1)	C(4)–C(5)	146(2)
C(5)–C(6)	145(1)	N(1)–C(7)	142(2)
N(2)–C(12)	138(1)	C(12)–C(13)	150(2)
C(13)–C(14)	139(2)	C(14)–C(15)	129(2)
N(2)–C(15)	136(1)	C(12)–C(16)	145(2)
C(13)–C(17)	150(2)	C(14)–C(18)	163(2)
C(15)–C(19)	151(2)	C(4)–C(8)	147(2)
C(5)–C(9)	148(2)	C(6)–C(10)	149(3)
C(7)–C(11)	148(2)	C(6)–C(7)	140(2)
N(2)–H(1)	95.0(9)	N(1)–H(1)	218.3(9)
Tc–centr.	195.67(5)		
C(1)–Tc–C(2)	90.9(6)	C(1)–Tc–C(3)	91.7(6)
C(1)–Tc–centr.	126.8(4)	C(2)–Tc–C(3)	91.5(7)
C(2)–Tc–centr.	125.9(4)	C(3)–Tc–centr.	121.2(6)
Tc–C(1)–O(1)	175(1)	Tc–C(2)–O(2)	177(1)
Tc–C(3)–O(3)	178(1)	C(4)–N(1)–C(7)	111(2)
N(1)–C(4)–C(5)	109(2)	N(1)–C(4)–C(8)	127(1)
C(5)–C(4)–C(8)	125(2)	C(4)–C(5)–C(6)	104(1)
C(6)–C(5)–C(9)	128(1)	C(5)–C(6)–C(7)	109(2)
C(7)–C(6)–C(10)	125(1)	N(1)–C(7)–C(6)	106.1(9)
N(1)–C(7)–C(11)	121(1)	C(6)–C(7)–C(11)	132(1)
C(12)–N(2)–C(15)	111.6(9)	N(2)–C(12)–C(13)	103.0(9)
N(2)–C(12)–C(16)	128(2)	C(13)–C(12)–C(16)	130(2)
C(12)–C(13)–C(14)	104(1)	C(12)–C(13)–C(17)	122(1)
C(14)–C(13)–C(17)	133(2)	C(13)–C(14)–C(15)	122(2)
C(15)–C(14)–C(18)	126(2)	N(2)–C(15)–C(14)	109(1)
N(2)–C(15)–C(19)	120(1)	C(14)–C(15)–C(19)	131(1)
N(1)–H(1)–N(2)	166.3(7)		

**2** eine hervorragende Ausgangsverbindung für photolytische CO-Substitutionsreaktionen mit diversen  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptorliganden dar. Dabei können wir Erfahrungen, die wir bei derartigen Photolysen von  $\text{Me}_5\text{CpTc}(\text{CO})_3$  [1b,1c] und  $\text{HB}(\text{Pz})_3\text{Tc}(\text{CO})_3$  bzw.  $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3\text{Tc}(\text{CO})_3$  [2] gewonnen haben, nutzen und in Analogie auf **2** anwenden.

### 4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitssausschluß (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 Flüssigkeitsszintillationszählers Beckmann LS 6800.  $^1\text{H-NMR}$  Untersuchungen wurden mit einem Bruker AC-250 NMR-Spektrometer durchgeführt. Zur Aufnahme des Mas-

TABELLE 7. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von 2a

Molekül 1			
Mn(1)–C(1)	188(1)	Mn(1)–C(2)	162(1)
Mn(1)–C(3)	182(1)	Mn(1)–N(1)	210.3(8)
Mn(1)–C(4)	208(2)	Mn(1)–C(5)	218(2)
Mn(1)–C(7)	210(1)	C(1)–O(1)	107(1)
C(2)–O(2)	123(1)	C(3)–O(3)	113(1)
N(1)–C(4)	137(2)	C(4)–C(5)	144(1)
C(5)–C(6)	143(1)	C(6)–C(7)	142(1)
N(1)–C(7)	132(1)	N(2)–H(1)	95.0(8)
N(1)–H(1)	223.5(8)	Mn(1)–centr.	177.2(3)
C(1)–Mn(1)–C(2)	91.4(6)	C(1)–Mn(1)–C(3)	91.1(5)
C(1)–Mn(1)–centr.	125.8(7)	C(2)–Mn(1)–C(3)	89.7(6)
C(2)–Mn(1)–centr.	122.2(7)	C(3)–Mn(1)–centr.	126.0(6)
Mn(1)–C(1)–O(1)	171(1)	Mn(1)–C(2)–O(2)	177(2)
Mn(1)–C(3)–O(3)	176(1)		
Molekül 2			
Mn(2)–C(20)	182(1)	Mn(2)–C(21)	183(1)
Mn(2)–C(22)	176(1)	Mn(2)–N(3)	212.0(9)
Mn(2)–C(23)	215(1)	Mn(2)–C(24)	215(2)
Mn(2)–C(25)	213(2)	C(20)–O(4)	116(1)
C(21)–O(5)	112(1)	C(22)–O(6)	117(1)
N(3)–C(23)	143(1)	C(23)–C(24)	141(1)
C(24)–C(25)	144(1)	C(25)–C(26)	133(1)
N(3)–C(26)	137(1)	N(4)–H(2)	95.1(9)
N(3)–H(2)	223.0(9)	Mn(2)–centr.	177.5(3)
C(20)–Mn(2)–C(21)	90.8(5)	C(20)–Mn(2)–C(22)	90.9(5)
C(20)–Mn(2)–centr.	124.3(6)	C(21)–Mn(2)–C(22)	89.9(5)
C(21)–Mn(2)–centr.	126.3(5)	C(22)–Mn(2)–centr.	124.1(6)
Mn(2)–C(20)–O(4)	179(1)	Mn(2)–C(21)–O(5)	175(1)
Mn(2)–C(22)–O(6)	175(1)		

TABELLE 8. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von 2b

Re–C(1)	193(2)	Re–C(2)	193(2)
Re–C(3)	183(1)	Re–N(1)	220.8(9)
Re–C(4)	226(1)	Re–C(5)	230(1)
Re–C(6)	226(1)	Re–C(7)	227(2)
C(1)–O(1)	114(2)	C(2)–O(2)	120(2)
C(3)–O(3)	123(2)	N(1)–C(4)	132(1)
C(4)–C(5)	144(2)	C(5)–C(6)	148(2)
N(1)–C(7)	134(1)	N(2)–C(12)	138(1)
C(12)–C(13)	140(2)	C(13)–C(14)	146(2)
C(14)–C(15)	133(2)	N(2)–C(15)	141(2)
C(12)–C(16)	146(4)	C(13)–C(17)	150(2)
C(14)–C(18)	154(2)	C(15)–C(19)	147(2)
C(4)–C(8)	147(1)	C(5)–C(9)	151(2)
C(6)–C(10)	154(2)	C(7)–C(11)	152(1)
C(6)–C(7)	141(2)	N(2)–H(1)	81(1)
N(1)–H(1)	230.5(9)	Re–centr.	191.9(2)
C(1)–Re–C(2)	88.4(7)	C(1)–Re–C(3)	87.5(6)
C(1)–Re–centr.	126.5(4)	C(2)–Re–C(3)	88.7(6)
C(2)–Re–centr.	116.6(4)	C(3)–Re–centr.	126.6(6)
Re–C(1)–O(1)	177(1)	Re–C(2)–O(2)	175(1)
Re–C(3)–O(3)	173(1)	C(4)–N(1)–C(7)	110.2(9)
N(1)–C(4)–C(5)	110.2(9)	N(1)–C(4)–C(8)	126(2)
C(5)–C(4)–C(8)	123(2)	C(4)–C(5)–C(6)	104.7(9)
C(6)–C(5)–C(9)	126(1)	C(5)–C(6)–C(7)	103.9(9)
C(7)–C(6)–C(10)	129(2)	N(1)–C(7)–C(6)	110.8(9)
N(1)–C(7)–C(11)	122(1)	C(6)–C(7)–C(11)	127(1)
C(12)–N(2)–C(15)	110(1)	N(2)–C(12)–C(13)	107(2)
N(2)–C(12)–C(16)	122(2)	C(13)–C(12)–C(16)	131(2)
C(12)–C(13)–C(14)	106(1)	C(12)–C(13)–C(17)	123(1)
C(14)–C(13)–C(17)	131(2)	C(13)–C(14)–C(15)	109(1)
C(15)–C(14)–C(18)	131(1)	N(2)–C(15)–C(14)	108(1)
N(2)–C(15)–C(19)	127(1)	C(14)–C(15)–C(19)	127(1)
N(1)–H(1)–N(2)	170.5(7)		

senspektrums wurde ein Finnigan MAT 4500 verwendet.

#### 4.1. Synthese von $\eta^5\text{-(Me}_4\text{C}_4\text{N)M(CO)}_3\cdot\text{HNC}_4\text{Me}_4$ ( $M = \text{Tc}$ (2), $\text{Mn}$ (2a), $\text{Re}$ (2b))

Das entsprechende Metallpentacarbonylbromid wird zusammen mit einem Überschuß Tetramethylpyrrolalkalium in THF gelöst und unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 30 min beginnt sich die rotbraune Reaktionsmischung zu trüben (KBr). Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen bzw. bei der Technetiumreaktion im Argonstrom entfernt. Das trockene Reaktionsprodukt wird auf eine G3-Extraktionsfritte gebracht und mit Pentan extrahiert. Es entsteht im Falle der Manganverbindung eine klare gelbe Lösung, bei Rhenium und Technetium eine klare, farblose Lösung. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels entsteht ein kristalliner, gelber bzw. farbloser Niederschlag. In allen drei Fällen lassen sich durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei ca. 10 torr unter Argon analysenreine Einkristalle erhalten. Die genauen präparativen Daten und Syntheseausbeuten sind Tabelle 9 zu entnehmen.

#### 4.2. Röntgenstrukturanalysen

Die röntgenographischen Untersuchungen der drei Verbindungen wurden mit einem Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer CAD4 durchgeführt. Alle 100 Reflexe wurde die Orientierung des Einkristalls geprüft. Die Strukturlösung erfolgte mittels Patterson-, Fourier-

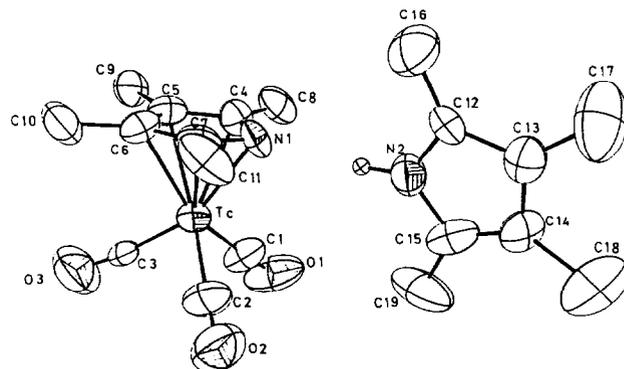


Fig. 2. Molekularstruktur von  $\eta^5\text{-(Me}_4\text{C}_4\text{N)Tc(CO)}_3\cdot\text{HNC}_4\text{Me}_4$  (2).

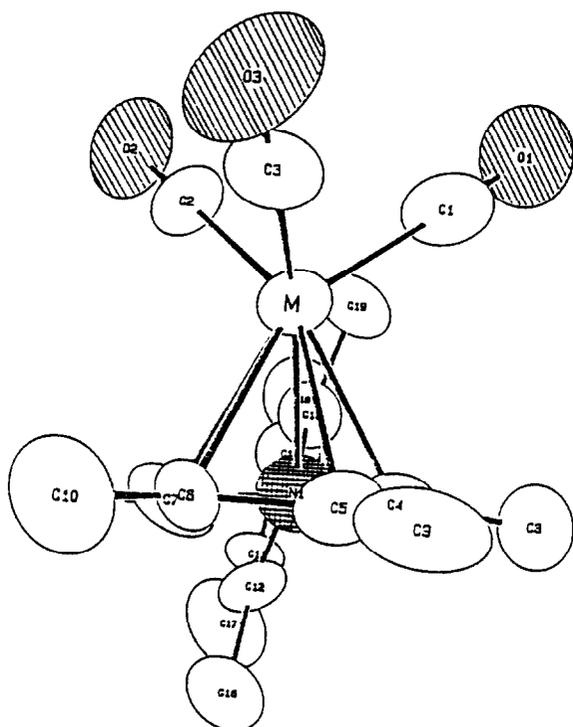


Fig. 3. Moleküldarstellung von  $\eta^5\text{-(Me}_4\text{C}_4\text{N)M(CO)}_3\cdot\text{HNC}_4\text{Me}_4$  (M = Mn (**2a**); Re (**2b**)).

TABELLE 9. Zur Synthese von  $\text{Pyr}^*\text{M(CO)}_3\cdot\text{HPyr}^*$  (M = Tc (**2**), Mn (**2a**), Re (**2b**))

Verbindung	Mengen der Edukte	Reaktionszeit	Ausbeute <sup>a</sup>	Subl. Temp. <sup>b</sup>
$\text{Pyr}^*\text{Tc(CO)}_3\cdot\text{HPyr}^*$ ( <b>2</b> )	120 mg Bromid (0.38 mmol) 90 mg KPyr* (0.56 mmol)	12 h 3 d	37.8% (61 mg)	70°C
$\text{Pyr}^*\text{Mn(CO)}_3\cdot\text{HPyr}^*$ ( <b>2a</b> )	550 mg Bromid (2.00 mmol) 360 mg KPyr* (2.23 mmol)	13 h 3 d	28% (215 mg)	60°C
$\text{Pyr}^*\text{Re(CO)}_3\cdot\text{HPyr}^*$ ( <b>2b</b> )	200 mg Bromid (0.49 mmol) 116 mg KPyr* (0.80 mmol)	13 h 4 d	35.4% (89 mg)	70°C

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes Pentacarbonylbromid.

<sup>b</sup> In Ampulle eingeschmolzen unter ca. 10 torr Ar.

und Differenzfouriersynthesen. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, während die H-Atome auf idealen Positionen mit C–H 95 pm festgehalten wurden.  $R_w = \sum w[(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2}$ ;  $\text{GooF} = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [12]. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SDR-Plus(Micro Vax II) [13].

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Personalmitteln, Herrn Ernst Dornberger<sup>a</sup> für die Synthese von Ditechnetiumdecacarbonyl, Frau Beate Termin<sup>b</sup> für die massenspektroskopischen Untersuchungen, Herrn Jakob Müller<sup>a</sup> für die Aufnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums.

## Literatur

- (a) K. Raptis, E. Dornberger, B. Kanellakopoulos, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **408** (1991) 61; (b) K. Raptis, B. Kanellakopoulos, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **405** (1991) 323.
- (a) J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, N. Marques, D. Mayer, J. Müller, A. Pires de Matos, B. Nuber, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **449** (1993) 119; (b) J.E. Joachim, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, D. Mayer, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **455** (1993) 137.
- K.K. Joshi und P.L. Pauson, *Proc. Chem. Soc.* (1962) 326.
- K.K. Joshi, P.L. Pauson, A. Qazi und W. Stabbs, *J. Organomet. Chem.* **1** (1964) 471.
- D.L. Kerschner, A.L. Rheingold und F. Basolo, *Organometallics*, **6** (1987) 196.
- D.L. Kerschner und F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **79** (1987) 279.
- B.E. Bursten und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 1760.
- D.M. Braitsch und R. Kumarappan, *J. Organomet. Chem.*, **84** (1975) C37.
- N. Kuhn, E.M. Horn, E. Zauder, D. Bläser und R. Boese, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 572.
- N. Kuhn, E.M. Horn, R. Boese und N. Augart, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1433.
- Enraf-Nonius CAD4 software.
- International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- W. Sheldrick, SHELXTL-Plus Programm, SIEMENS Analytical X-ray Instruments Corp., Madison, WI, USA, 1989.