

Ernst Otto Fischer und Manfred Wilhelm Schmidt

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XCI¹⁾

Über monomeres und dimeres Bis-hexamethylbenzol-rhenium

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. Januar 1966)

Bei Versuchen zur Reduktion von $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ bzw. $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ mit Natrium in flüss. NH_3 wurden statt der erhofften Re^0Ar_2 -Komplexe ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$) infolge H^- -Addition $\text{C}_6\text{H}_6\text{Re}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_7$ und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Re}^{\text{I}}\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$ (**1**) erhalten. — Der Nachweis von ungeladenem, paramagnetischem $\text{Re}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ gelang jedoch durch direktes Umsetzen von $\{\text{Re}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ mit flüss. Lithium bei $\sim 200^\circ$, unmittelbares Absublimieren und Ausfrieren mit flüss. N_2 am Kühlfinger. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur verschwinden die beiden für das Monomere charakteristischen ESR-Signale ($g_{\parallel} = 2.005$ und $g_{\perp} 1.98$), und dieses dimerisiert, nach Beobachtungen bis $\sim 200^\circ$ irreversibel, zum gleichfalls sublimierbaren, diamagnetischen, orangefarbenen $\{\text{Re}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ (**2**). IR- und NMR-Untersuchungen legen für dieses einen Aufbau als zweikerniges Hexamethylbenzol-rhenium(I)-hexamethylcyclohexadienyl nahe. Die Verbrückung dürfte über eine jeweils *exo*-ständige $\sigma\text{-C}-\text{C}$ -Bindung zwischen den beiden sp^3 -hybridisierten Methylene-C-Atomen der Hexamethylcyclohexadienyl-Liganden erfolgen.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Sechsring-Aromaten-Metall- π -Komplexe untersuchten wir die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Di-aromaten-rhenium(I)-Salze. Wir gingen von dem schon seit längerer Zeit bekannten Di-benzol-rhenium(I)-Kation $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{+2}$ sowie von dem hierfür neu dargestellten Bis-hexamethylbenzol-rhenium(I)-Kation $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}^+$ aus.

Die bisher unbefriedigende Ausbeute bei der Synthese von $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ (ca. 2–4%) ließ sich durch Verwendung eines zwölffachen Überschusses AlCl_3 und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 150° auf 12% steigern. $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ war mit 15% Ausbeute durch eine Schmelzreaktion von ReCl_5 mit dem eutektischen Gemisch von $\text{AlCl}_3/\text{AlBr}_3$ ³⁾, Al-Pulver und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ bei 150° , hydrolytische Aufarbeitung und Fällung mit NH_4PF_6 erhältlich.

Das Salz ist wie $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ hellgelb, völlig luftstabil und bis $\sim 300^\circ$ thermisch beständig. Es löst sich gut in Aceton und Acetonitril.

Benzol-rhenium-cyclohexadienyl und Hexamethylbenzol-rhenium-hexamethylcyclohexadienyl

Frühere eigene Reduktionsversuche an Di-benzol-rhenium(I)-Salzen²⁾ hatten lediglich zu Metallabscheidung geführt. Nachdem uns⁴⁾ aber vor einiger Zeit die Reduktion

¹⁾ XC. Mitteil.: G. Huttner, E. O. Fischer, R. D. Fischer, O. L. Carter, A. T. Phail und G. A. Sim, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

²⁾ E. O. Fischer und A. Wirz Müller, Chem. Ber. 90, 1725 (1957).

³⁾ Gmelins Handbuch der anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 35 b, S. 236.

⁴⁾ E. O. Fischer und H. H. Lindner, J. Organometal. Chem. 2, 222 (1964).

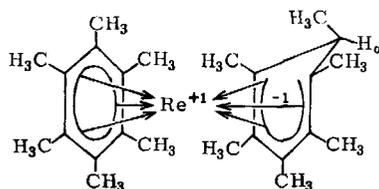
von $\{\text{Co}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ zu $\text{Co}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak gelungen war, schien hier eine aussichtsreiche Methode zur Reduktion auch der Di-aromaten-rhenium(I)-Salze verfügbar.

Wenn man zu der Suspension der Rhenium(I)-Komplex-Salze $[\text{ReAr}_2]\text{PF}_6$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_6(\text{CH}_3)_6$) in flüss. NH_3 Natrium gab, verschwand die zunächst auftretende blaue Färbung der Lösung unter Verbrauch des Natriums recht schnell. Gab man tiefgekühltes Pentan oder Hexan zu, so färbte sich die organische Phase gelborange. Nach Abdampfen von NH_3 und Filtrieren erhielt man klare, gelborangefarbene Lösungen und nach Abziehen des Solvens blieben hellorangefarbene Substanzen zurück, die sich durch Sublimation i. Hochvak. reinigen ließen.

Bei diesen Verbindungen konnte es sich jedoch nicht um die gesuchten Rhenium(0)-Komplexe handeln, waren sie doch nahezu völlig luftbeständig. Ihre PMR-Spektren ergaben zudem Diamagnetismus, während für die Rhenium(0)-Komplexe leichte Oxydierbarkeit und Paramagnetismus erwartet wurden. Nähere Untersuchungen, insbesondere der IR- und PMR-Spektren, zeigten, daß bei den beiden Substanzen gemischte Cyclohexadienyl-Aromaten-Komplexe vorlagen. Die Di-aromaten-rhenium(I)-Kationen hatten also in beiden Fällen ein Hydrid-Ion addiert unter Bildung von Benzol-rhenium(I)-cyclohexadienyl $\text{C}_6\text{H}_6\text{ReC}_6\text{H}_7$ bzw. Hexamethylbenzol-rhenium(I)-hexamethylcyclohexadienyl $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{ReC}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$. Erstere Verbindung ist bereits durch Umsetzung von Di-benzol-rhenium-trijodid mit LiAlH_4 dargestellt und eingehend beschrieben worden⁵⁾. Hexamethylbenzol-rhenium(I)-hexamethylcyclohexadienyl erhielten wir auch aus $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ mit LiAlH_4 in Äthylenglykoldimethyläther. Es ist hellorange, gut luftbeständig, sublimiert i. Hochvak. bei 80° , schmilzt bei 212° und löst sich vorzüglich in gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Im PMR-Spektrum beobachtet man außer den wenig aufgespaltenen Signalen der Methyl-Protonen (5.08–6.14 ppm rechts von Benzol, gemessen in C_6D_6) mit der relativen Gesamtintensität 36 ein Signal bei 2.91 ppm bei höheren Feldern, bezogen auf das Signal des Benzols mit der relativen Intensität 1, das wir dem H_α der methyl-substituierten Methylen-Gruppe zuordnen.

Von den vier möglichen Konfigurationen sollte der Verbindung wohl die mit nach außen gewinkelter methyl-substituierter Methylen-Gruppe und *endo*-ständiger Methyl-Gruppe zukommen (1).



1

⁵⁾ D. Jones, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1962, 4458.

Das Ausweichen der Liganden Benzol und Hexamethylbenzol zum Cyclohexadienyl-System schien offensichtlich bei Reduktionen in Lösungen aufzutreten, bei denen die Möglichkeit einer Hydrid-Ionen-Bildung besteht. Wir gingen daher zu einer neuen, lösungsmittelfreien Reduktionsmethode über.

Wenn man geeignete Komplex-Salze mit Alkali-Metallen über den Schmelzpunkt der Metalle erhitzt und durch Rühren für eine gute Durchmischung sorgt, kann ein Elektronenübergang stattfinden. Führt man die Reduktion i. Hochvak. durch und läßt sich das Reaktionsprodukt i. Hochvak. sublimieren, so kann es sofort beim Entstehen abgetrennt und dadurch vor weiterem Angriff bewahrt werden.

Dieses Reduktionsprinzip wurde vor kurzem erstmals beim Dicyclopentadienyl-rhodium-(III)-hexafluorophosphat mit Erfolg zur Darstellung von ungeladenem Di-cyclopentadienyl-rhodium(II) ausgenützt⁶⁾.

Alle Versuche, Di-benzol-rhenium(I)-hexafluorophosphat mit Natrium zu reduzieren, schlugen jedoch fehl. Bei sehr hohen Temperaturen (über 200°) sublimierte ein Gemisch von Natrium und sehr wenig Benzol-rhenium-cyclohexadienyl an den Kühlfinger. Die Substanz ließ sich nach Resublimation aus dem IR-Spektrum identifizieren. Es war also unter den scharfen Reaktionsbedingungen wieder Wasserstoff angelagert worden.

Monomeres und dimeres Bis-hexamethylbenzol-rhenium

Ganz anders verhielt sich bei den entsprechenden Versuchen das Bis-hexamethylbenzol-rhenium(I)-hexafluorophosphat. Ab 180° sublimierte eine schwarze Substanz an den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger, die sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur in ca. 30 Min. gelb färbte. Da aber bei 180° schon Natrium mitsublimiert, war nicht auszuschließen, daß der Farbumschlag möglicherweise auch vom Natrium herrührte. Wir benutzten in der Folge daher das erst bei 186° schmelzende Lithium als Reduktionsmittel. Die Reduktion setzt mit diesem Metall erst bei 200° ein. Aus 100 mg $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ mit der gleichen Menge Lithium ließen sich bei 220–230° in einer Stde. etwa 12–15 mg einer gelben Substanz an den Kühlfinger sublimieren.

Nach Resublimation bei 150° erhielt man sowohl aus dem Reduktionsprodukt mit Natrium als auch aus dem mit Lithium eine bei –185° hellgelbe, bei Raumtemperatur orangegelbe Substanz. Diese schien zunächst in ihren Eigenschaften dem zu entsprechen, was wir für das Bis-hexamethylbenzol-rhenium(0) erwartet hatten, zeigte jedoch im PMR-Spektrum Diamagnetismus und ergab bei der Molekulargewichtsbestimmung einen um 100% zu hohen Wert. Es mußte sich also um ein Dimeres des Bis-hexamethylbenzol-rheniums(0) handeln.

Da bei der Reduktion zunächst ein monomeres $\text{Re}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ entstanden sein mußte und die Dimerisierung vielleicht erst bei höheren Temperaturen erfolgt war, versuchten wir in dem bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgefangenen Sublimat den paramagnetischen monomeren Komplex nachzuweisen. Dies gelang uns bei Reduktion in einem Quarzgefäß, das direkt ohne Unterbrechung der Kühlung in den Resonator eines Elektronen-Spin-Resonanz-Gerätes eingeführt werden konnte. Die Substanz zeigte ein Signal mit zwei g -Faktoren, $g_{\parallel} = 2.005$ und $g_{\perp} 1.98$. Dieses

⁶⁾ E. O. Fischer und H. Wawersik, J. Organometal. Chem., im Erscheinen.

Ergebnis ist für ein hochsymmetrisches, monomeres Bis-hexamethylbenzol-rhenium(0) zu erwarten⁷⁾. Ließ man die Substanz im ESR-Gerät sich erwärmen, so verschwand das Signal nach kurzer Zeit.

Es wurde auch versucht, den dimeren Komplex durch Resublimation bei 200° wieder zu spalten. Das Sublimat gab jedoch kein ESR-Signal, ein Zerfall in den monomeren Komplex, wie bei $\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ und $\text{Ir}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ⁶⁾, trat also bei 200° noch nicht ein.

Die dimere Verbindung ist äußerst luftempfindlich. Aus einer Lösung in Hexan scheiden sich bei Luftzutritt sofort Flocken ab. Dabei wird nach allem das dimere Molekülgerüst oxydativ wieder aufgespalten. Löst man die Flocken in Wasser, so erhält man mit NH_4PF_6 das monomere Bis-hexamethylbenzol-rhenium(I)-hexafluorophosphat zurück.

Das orangegelbe, diamagnetische, dimere Bis-hexamethylbenzol-rhenium löst sich vorzüglich in gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Es sublimiert i. Hochvak. bei 150° und zersetzt sich bei 225–230° unter Dunkelfärbung.

Das IR-Spektrum in KBr bzw. Nujol (gemessen bis 33/cm) zeigt folgende charakteristische Banden: 2967 sh, 2924 s, 2869 sh, 2732 w, 1572 m, 1462 sh, 1442 m, 1394 s, 1381 s, 1067 m, 1020 s, 993 w, sh, 674 w, 572 m, 480 w, 442 m, 419 w, 388 m, 360 w, 316 w, 242 s, br und 174/cm s. Im PMR-Spektrum findet man eine Signal-Gruppe bei 5.02–5.79 ppm bei höheren Feldern, bez. auf Benzol (gemessen in C_6D_6).

Für die Molekülstruktur des Dimeren $\{\text{Re}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ sind vor allem zwei Möglichkeiten zu diskutieren.

Einmal könnte die Dimerisierung unter Ausbildung einer Re–Re-Bindung erfolgen, die dann die Schrägstellung der unverzerrten Sechsring-Liganden zur Folge haben sollte. Damit wäre die Gestalt der einzelnen, zueinander geöffneten Molekülhälften ähnlich dem $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁸⁾. Nach den Erfahrungen an anderen Doppelkegelkomplexen sollte man dabei keine wesentliche Veränderung der Spektren im Vergleich etwa zum monomeren $\text{Cr}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ erwarten. Man beobachtet jedoch ein gegenüber diesem wie auch $\text{Fe}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2$ ⁹⁾ wesentlich bandenreicheres IR-Spektrum im langwelligen Bereich, in dem mehrere Ring- und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ -Deformationsschwingungen auftreten, die auf eine Symmetrierniedrigung hinweisen. Zudem ist auch eine Aufspaltung der Methylprotonen im PMR-Spektrum zu erkennen. Wir möchten daher einem anderen Strukturvorschlag den Vorzug geben.

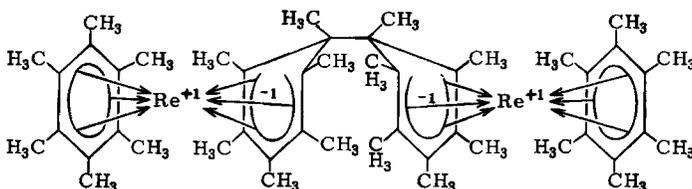
Wir nehmen an, daß im $\{\text{Re}^{\text{I}}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ ein zweikerniges Hexamethylbenzol-rhenium(I)-hexamethylcyclohexadienyl vorliegt. Die Verbrückung erfolgt über eine $\sigma\text{-C}-\text{C}$ -Bindung in *exo*-Stellung zwischen den nach außen gewinkelten sp^3 -hybridisierten „Methylen-C-Atomen“, während die *endo*-Stellung von Methyl-Gruppen besetzt ist. Es wäre dann im Vergleich zum Strukturvorschlag 1 für $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Re}^{\text{I}}\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$ lediglich das H_x -Atom durch die zweite Molekülhälfte ersetzt. 2 gibt unsere Vorstellung wieder, die sich zudem den Erfahrungen über den Molekülbau des dimeren $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ ⁶⁾ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$ ⁶⁾ eng anschließen würde, denn man hat hier lediglich

⁷⁾ Untersuchungen von H. J. Keller.

⁸⁾ H. P. Fritz und E. O. Fischer, J. chem. Soc. [London] 1961, 547; A. Allmenningen, O. Bastiansen, A. Haaland und H. M. Seip, Angew. Chem. 77, 877 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 819 (1965).

⁹⁾ E. O. Fischer und F. Röhrscheid, Z. Naturforsch. 17b, 483 (1962).

an Stelle der Methylene-C-Verbrückung über Cyclopentadien-Liganden eine solche über Cyclohexadienyl-Liganden anzunehmen. Mit der vorgeschlagenen Struktur 2 stünde auch in Übereinstimmung, daß im $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ keine Re—Re-Valenzschwingung (zu erwarten im Bereich um $100 \pm 50/\text{cm}$) beobachtet wird. Allerdings wäre deren Fehlen auch mit dem Vorliegen eines Inversionszentrums im dimeren Molekül mit Re—Re-Bindung zwanglos erklärlich.



2

Es scheint sich damit zugleich eine weitere, das Gebiet der Di-aromaten-Metall-Komplexe klärende Bauhypothese abzuzeichnen. Hat man reine ungeladene $\text{MeCp}_2(\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ - und $\text{MeAr}_2(\text{Ar} = \pi\text{-C}_6\text{H}_6, \text{C}_6(\text{CH}_3)_6)$ -Komplexe, bei denen Me ein Metall darstellen soll, welches durch Einbeziehung der beiden π -Elektronensextette weder Edelgaskonfiguration noch überhaupt Diamagnetismus zu erreichen vermag und zudem einer höheren als der 1. Übergangsmetallperiode angehört, so sind die paramagnetischen Moleküle bei Raumtemperatur nicht mehr monomer stabil. Im Gegensatz etwa zum gut beständigen, paramagnetischen $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ oder $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ weichen sie in eine dimere, in weiteren noch zu klärenden Fällen möglicherweise auch polymere Struktur aus. Das erste derartige Beispiel scheint das diamagnetische, dimere $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2^{10)}$ zu sein. $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2^{6)}$ und $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2^{6)}$ schließen sich ihm an. Bei den Komplexen mit Sechsring-Liganden liegt nun im $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ ebenfalls erstmals ein solches dimeres Molekül vor. Interessant erscheint, daß wir hier kürzlich ein *diamagnetisches*, hellgelbes, bei Raumtemperatur *monomeres* $\text{Ru}^0[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2^{11)}$ isolieren konnten. Es fügt sich unseren obigen Vorstellungen zwanglos ein, die wir als Hypothese weiter überprüfen wollen.

Wir danken dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung*, Bad Godesberg, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen sowie Herrn Dozent Dr. H. P. Fritz für die Diskussion der IR-Spektren und Herrn Dr. H. J. Keller für die ESR-Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten müssen unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

1. $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]_2\text{PF}_6$: Die früher gegebene Vorschrift²⁾ wurde verbessert.

In einem 60-ccm-Bombenrohr werden 2.55 g (7.0 mMol) ReCl_5 , 13.4 g (100 mMol) AlCl_3 , 325 mg (12 mg-Atom) Al und 30 ccm *Benzol*, dem einige Tropfen *Mesitylen* zugesetzt sind, eingeschmolzen. Das Bombenrohr wird 15 Stdn. bei 150° rotiert. Nach Erkalten und Öffnen

¹⁰⁾ C. K. Huggins und H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4474 (1961).

¹¹⁾ E. O. Fischer und Chr. Elschenbroich, unveröffentlichte Untersuchungen.

des Rohres wird bei 0° mit insgesamt 80 ccm N₂-gesätt. *Wasser* hydrolysiert und das Hydrolysat unter N₂ durch ein in einem Scheidetrichter ausgebreitetes, dichtes Faltenfilter filtriert. Aus dem gelben Filtrat fällt man mit einer Lösung von 500 mg *NH₄PF₆* in 5 ccm *Wasser* einen schmutziggelben Niederschlag, der auf einer G3-Fritte gesammelt wird. Die Substanz wird zweimal aus Aceton/Äther umgefällt und dann in Aceton über eine 2-cm-Schicht Al₂O₃ „neutral“^{*)}, Aktivitätsstufe 2, filtriert. Nach Ausfällen mit der vierfachen Menge Äther wird auf einer G3-Fritte isoliert und i. Hochvak. getrocknet. Zers.-P. ~300°. Ausb. 420 mg (12%, bez. auf ReCl₅).

ReC₁₂H₁₂PF₆ (487.5) Ber. C 29.56 H 2.48 Gef. C 29.38 H 2.49

2. {*Re*[C₆(CH₃)₆]₂}PF₆: In ein 100-ccm-Reaktionsgefäß mit zwei seitlichen Schliffansätzen und einem Schliff für einen KPG-Rührer gibt man 2.55 g (7.0 mMol) *ReCl₅*, 8.4 g (64.5 mMol) *AlCl₃*, 9.0 g (33.8 mMol) *AlBr₃*, 325 mg (12 mg-Atom) *Al* und 8.0 g *Hexamethylbenzol*. Das Gemisch wird 6 Stdn. bei 150° unter Rühren zusammengeschmolzen und nach Erkalten im selben Gefäß unter Methanol/Trockeneis-Kühlung mit insgesamt 80 ccm *Wasser* hydrolysiert. Das rotbraune Hydrolysat wird wie unter 1. aufgearbeitet, nur muß bei der Reinigung mit Aceton über eine 80-cm-Säule chromatographiert werden. Man fängt die gelbe Zone auf, engt auf 10 ccm ein und fällt mit 40 ccm Äther aus. Nach Isolierung auf einer G3-Fritte wird i. Hochvak. getrocknet.

Das hellgelbe, luftstabile *Bis-hexamethylbenzol-rhenium-hexafluorophosphat* zersetzt sich bei ~300°. Ausb. 680 mg (15%, bez. auf ReCl₅).

UV (Acetonitril): 414 mμ (ε = 150), 330, 282, 232 mμ.

IR (KBr): 2965 m, 2917 s, 2864 sh, 1576 w, 1460 s, 1441 s, 1390 ss, 1289 m, 1213 m, 1070 s, 1020 s, 924 m, 875 s, 840 ss, br, 778 w, 740 w, 675/cm m.

ReC₂₄H₃₆PF₆ (655.7) Ber. Re 28.40 C 43.96 H 5.53 F 17.38 P 4.72
Gef. Re 29.50 C 43.13 H 5.18 F 18.20 P 4.90

3. C₆(CH₃)₆ReC₆(CH₃)₆H (1): Zu einer Suspension von 200 mg (0.305 mMol) *Bis-hexamethylbenzol-rhenium-hexafluorophosphat* in 20 ccm absol. Äthylenglykol-dimethyläther gibt man anteilweise insgesamt 500 mg *Lithiumalanat*. Unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer läßt man bei Raumtemp. etwa 1 Stde. reagieren. {*Re*[C₆(CH₃)₆]₂}PF₆ geht dabei langsam in Lösung, die Mischung färbt sich gelb. Dann wird fünfmal mit je 20 ccm absol. Hexan extrahiert, die Hexan-Lösung zur Trockne gebracht und der orangegelbe Rückstand bei 80° i. Hochvak. sublimiert. Man erhält orangegelbes, luftbeständiges *Hexamethylbenzol-rhenium-hexamethylcyclohexadienyl*. Im N₂-gefüllten Röhrchen sintert die Substanz bei 120° und schmilzt bei 212° (teilweise Zers.). Ausb. 42 mg (27%, bez. auf {*Re*[C₆(CH₃)₆]₂}PF₆).

UV (Hexan): 484 mμ (ε = 70), 406 (200), 326, 282 und 225 mμ.

IR (KBr): 3022 sh, 2965 s, 2910 sh, 2779 m, 2563 vw, 2477 vw, 2369 vw, 1593 w, 1463 s, 1450 s, 1388 ss, 1370 sh, 1340 w, 1309 m, 1287 w, 1209 vw, 1171 w, 1066 sh, 1022 s, 995 m, 962 w, 926 w, 865 w, 674 m, 669/cm sh.

ReC₂₄H₃₇ (511.8) Ber. Re 36.39 C 56.33 H 7.29
Gef. Re 36.60 C 56.61 H 7.04

Mol.-Gew. 527 (osmometr. in Benzol)

4. {*Re*[C₆(CH₃)₆]₂} (2): In ein Sublimationsgefäß von ca. 35 mm Durchmesser gibt man 100 mg (0.152 mMol) *Bis-hexamethylbenzol-rhenium-hexafluorophosphat*, etwa 100 mg

*) Woelm, Eschwege.

(14.4 mg-Atom) *Lithium* und einen mit Dornen besetzten, in Glas eingeschmolzenen Rührmagneten. Etwa 2 cm darüber setzt man einen Bausch Glaswatte ein. Der Kühlfinger für Methanol/Trockeneis oder flüssigen Stickstoff befindet sich 2 cm über der Glaswatte.

Das Sublimationsgefäß wird bis 2 cm über das untere Ende des Kühlfingers in ein Ölbad getaucht. Man evakuiert zunächst einige Zeit ohne Kühlmittel bei etwa 100° i. Hochvak., um Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Dann wird die Temperatur des Heizbades gesteigert. Bei 190° beginnt das Lithium sich zu verflüssigen, man gibt nun das Kühlmittel in den Kühlfinger und stellt den Magnetrührer an. Es ist darauf zu achten, daß das flüssige Lithium nicht vom Rührmagneten hochgespritzt wird, da sonst das Glas von Lithium-Tropfen so stark angegriffen wird, daß es zu Sprüngen kommen kann.

Bei 220–230° sublimieren in einer Stde. etwa 12–15 mg gelbes dimeres *Bis-hexamethylbenzol-rhenium* an den Kühlfinger. Die Substanz kann durch Hochvakuum-Sublimation bei 150° gereinigt werden und ist außerordentlich luftempfindlich. Im N₂-gefüllten Röhrchen sintert sie bei etwa 110° und zersetzt sich bei 225° zu einem braunen Teer. Ausb. 12 mg (15%, bez. auf {Re[C₆(CH₃)₆]₂PF₆).

Re₂C₄₈H₇₂ (1021.5)

Ber. Re 36.46 C 56.44 H 7.10

Gef. Re 36.00 C 56.73 H 6.98

Mol.-Gew. 1030 (osmometr. in Benzol)

[11/66]