

Ernst Otto Fischer und Manfred Wilhelm Schmidt

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CII<sup>1)</sup>

## Über ein Benzol-mangan(I)-hexamethylbenzol-Kation und Hexamethylbenzol-mangan(I)-cyclohexadienyl

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 5. Juni 1967)

Bei der Trimerisierung von Butin-(2) in Gegenwart von Diphenylmangan in Di-n-propyläther ergibt die Hydrolyse des Reaktionsgemisches eine orange gefärbte Wasserphase und eine tiefgrüne Ätherschicht. Aus der wäßrigen Lösung fallen  $\text{PF}_6^-$  und  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  die hellroten, diamagnetischen Benzol-mangan(I)-hexamethylbenzol-Komplexsalze. IR- und PMR-Spektren sowie gaschromatographische Untersuchungen bestätigen den Aufbau des komplexen Kations, dessen Bildungsmechanismus diskutiert wird. Die Ätherphase enthält einen grünen metallorganischen Mangan-Komplex vorerst noch ungesicherter Konstitution. Die Umsetzung von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{C}_6(\text{CH}_3)_6)\text{PF}_6]$  mit  $\text{LiAlH}_4$  führte nur zu einem der beiden möglichen strukturisomeren Cyclohexadienyl-Komplexe, dem roten, diamagnetischen  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_7)$ .

Vor einigen Jahren hatten *Tsutsui* und *Zeiss*<sup>2)</sup> über die Trimerisierung von Butin-(2) in Gegenwart von Diphenylmangan berichtet. Sie beschrieben neben dem Hauptprodukt Hexamethylbenzol auch einen metallorganischen Komplex des Mangans, das hellrosafarbene, diamagnetische Bis-hexamethylbenzol-mangan(I)-tetraphenylborat. Alle anderen Wege zur Darstellung von  $\pi$ -Komplexen des Mangans mit zwei ungeladenen Sechsring-Aromaten haben dagegen bisher versagt<sup>3)</sup>. Zwei weitere Doppelkegel-Komplexe mit nur einem Benzol-Liganden,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)$ <sup>4)</sup> und  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)$ <sup>5)</sup>, waren über Grignard-Reaktionen erhältlich.

### Benzol-mangan(I)-hexamethylbenzol-Komplexkation

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Di-aromaten-Komplexe der Metalle der 7. Nebengruppe<sup>6,7)</sup> wiederholten wir die Arbeit von *Tsutsui* und *Zeiss*. Unter den angegebenen Bedingungen<sup>2)</sup> trat die gewünschte Reaktion bei uns noch nicht ein. Erst bei Verwendung von Di-n-propyläther als Lösungsmittel und der dadurch er-

1) Cf. Mittel.: *E. O. Fischer* und *H. Strametz*, *J. organometal. Chem.*, im Erscheinen.

2) *M. Tsutsui* und *H. Zeiss*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 825 (1961).

3) *E. O. Fischer* und *H. P. Fritz*, *Angew. Chem.* **73**, 353 (1961).

4) *T. H. Coffield*, *V. Sandel* und *R. Closson*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5826 (1957).

5) *E. O. Fischer* und *S. Breitschaft*, *Chem. Ber.* **99**, 2213 (1966).

6) *E. O. Fischer* und *M. W. Schmidt*, *Chem. Ber.* **99**, 2206 (1966).

7) *E. O. Fischer* und *M. W. Schmidt*, *Angew. Chem.* **79**, 99 (1967).

möglichten Erhöhung der Reaktionstemperatur entstand eine schwarzbraun gefärbte Mischung, deren Hydrolyse eine orange gefärbte wäßrige Phase und daneben eine vorher nicht beschriebene tiefgrüne Ätherschicht ergab.

Durch rasches Abziehen des Lösungsmittels konnte aus der Ätherphase ein noch mit Hexamethylbenzol vermisches, grünes Öl erhalten werden, das einen metallorganischen Komplex des Mangans enthielt. Wegen seiner extremen Empfindlichkeit ließ er sich bisher nicht analysenrein isolieren.

Aus der orange gefärbten wäßrigen Phase, die unter Luftausschluß mehrere Tage unzersetzt haltbar ist, wurden mit  $\text{PF}_6^-$  und mit  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$  rosafarbene Komplexsalze ausgefällt. Das für die weiteren Untersuchungen besser geeignete Hexafluorophosphat wurde durch Chromatographie der acetonischen Lösung an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule und anschließende Kristallisation aus Aceton gereinigt. Seine Lösung in Aceton ist oxydationsempfindlich, die resultierenden korallenroten, mattglänzenden Nadeln sind jedoch luftstabil. Sie zersetzen sich beim Erhitzen erst bei  $225^\circ$ .

Bei der Analyse der Verbindung fiel sofort auf, daß für die nach *Tsutsui* und *Zeiss* zu erwartende Zusammensetzung  $\{\text{Mn}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{PF}_6$  die CH-Werte erheblich zu niedrig lagen.

Das IR-Spektrum der Verbindung in KBr bzw. Nujol zeigte Absorptionen bei 3076 s, 2975 s, 2920 s, 2740 vw, 2443 vw, 2293 w, 1967 vw, 1923 m, 1905 w, 1812 w, 1461 ss, 1440 ss, 1389 ss, 1297 s, 1282 w, 1218 w, 1178 w, 1148 w, 1122 w, 1071 s, 1020 s, 980 m, 933 m, 908 m, 876 s, 840 ss, 778 sh, 742 m, 680 vw, 568 s, 475 s, 428 m-s, 323 m-s, 240 m, 208/cm m. Es lagen hier, verglichen mit dem Spektrum des analogen  $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{PF}_6$ <sup>6)</sup>, wesentlich mehr Banden vor. Die intensive Absorption bei 3076/cm war einwandfrei der aromatischen  $\nu_{\text{CH}}$ -Schwingung zuzuordnen, die in freiem Benzol bei 3062/cm und in  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$  bei 3099/cm liegt. Ebenso lassen sich die Banden bei 2920, 1440, 980 und 933/cm als Normalfrequenzen eines  $\pi$ -Benzol-Liganden deuten, die sich allerdings teilweise mit stärkeren Absorptionen des Hexamethylbenzol-Liganden überlagern. Die  $\gamma_{\text{CH}}$ -Frequenzen, die zwischen 900 und 700/cm zu erwarten wären, sind wegen der intensiven  $\omega_{\text{P-F}}$ -Bande bei 840/cm nicht eindeutig festzulegen. Insgesamt erscheint das Spektrum des Mangan-Komplexsalzes praktisch als Überlagerung der Absorptionen von  $\pi$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ - und  $\pi$ - $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ -Liganden z. B. der Spektren von  $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$  und  $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\text{PF}_6$ .

Das Vorliegen von sowohl für  $\pi$ -gebundenes Hexamethylbenzol als auch für  $\pi$ -gebundenes Benzol charakteristischen Banden ließe sich erklären a) durch ein Gemisch von zwei Komplexsalzen oder b) durch gleichzeitige Bindung von Benzol und Hexamethylbenzol an ein Mangan-Zentralatom.

Die erste Möglichkeit ist auszuschließen, da bei der Chromatographie keine Trennung auftrat und Umkristallisieren keine Änderung der Zusammensetzung und damit der CH-Werte ergab.

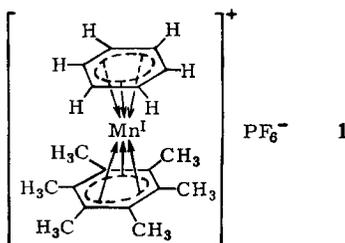
Das PMR-Spektrum der Verbindung, gelöst in Deuteroacetone, zeigte keine Verschiebung des Restacetone-Signals. Das Komplexsalz ist somit diamagnetisch. Wir fanden zwei scharfe Signale bei  $\tau = 4.84$  und  $\tau = 7.77$ , bez. auf TMS, also in den für  $\pi$ -gebundenes Benzol bzw. Hexamethylbenzol typischen Bereichen. Die relativen Intensitäten der beiden Signale betragen 1:3, wie für ein Benzol-mangan(I)-hexa-

methylbenzol-Komplexsalz zu erwarten war. Zudem konnte, da insbesondere das Signal der Ring-Protonen keine Aufspaltung erkennen ließ, die Möglichkeit einer statistischen Verteilung der Methylgruppen auf beide Ringe ausgeschlossen werden.

Die Struktur des Salzes wurde auch durch eine gaschromatographische Untersuchung bestätigt. Bei der thermischen Zersetzung der Verbindung werden die intakten Liganden abgespalten. Die Zersetzungsprodukte wurden ausgefroren, in *n*-Decan gelöst und an einer Silikon-Säule bei 240° und 1.5 at He-Druck chromatographiert. Es ergaben sich drei Peaks mit den Retentionszeiten 31 Sek., 60 Sek. und 271 Sek., die in dieser Reihenfolge Benzol, *n*-Decan und Hexamethylbenzol zuzuordnen sind. Peak 1 und 3 hatten gleiche Intensität. Eine Lösung von Benzol und Hexamethylbenzol in *n*-Decan ergab unter gleichen Bedingungen ein identisches Spektrum.

Auch beim Aufheizen des Komplexsalzes in der Ionisationskammer eines Atlas CH 4-Massenspektrometers wurden nur die für Benzol und Hexamethylbenzol typischen Massen gefunden.

Diese Ergebnisse beweisen, daß es sich bei dem Komplekxkation nicht um ein Bis-hexamethylbenzol-mangan(I)-Kation, sondern um das bisher nicht bekannte Benzol-mangan(I)-hexamethylbenzol-Kation (**1**) handelt. Mit dieser Zusammensetzung stimmt auch die Totalanalyse des Hexafluorophosphats gut überein.



Bei der angewandten Synthese besteht im Prinzip die Möglichkeit, durch Variation der  $\sigma$ -Organometall-Verbindung sowie des Acetylen Di-aromaten-metall-Komplexe mit unterschiedlichen aromatischen Liganden herzustellen.

#### Vorstellungen über den Bildungsmechanismus

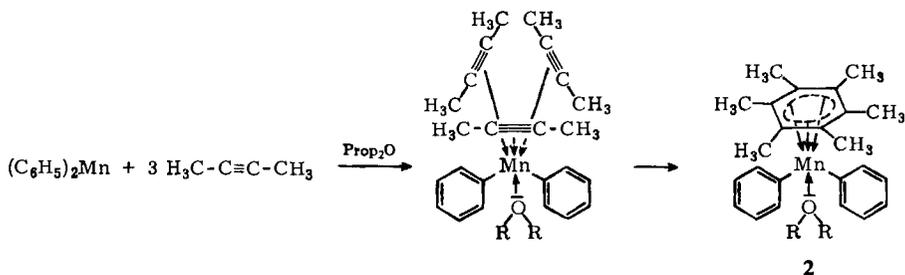
Das Auftreten eines an das Zentralatom  $\pi$ -gebundenen Benzol-Ringes läßt sich bei dieser Synthese nur durch das Umklappen einer  $\sigma$ -gebundenen Phenyl-Gruppe erklären. Beispiele für ein solches Umklappen sind von Chrom- $\sigma$ -phenylverbindungen<sup>8-10</sup> bereits zahlreich bekannt.

Für den Reaktionsablauf nehmen wir wie Zeiss et al.<sup>9)</sup> an, daß bei der Annäherung von drei Butin-Molekülen an das Diphenylmangan Cyclisierung zu einem Zwischenkomplex (**2**) mit  $\pi$ -gebundenem Hexamethylbenzol und zwei  $\sigma$ -gebundenen Phenyl-Gruppen eintritt. Eine weitere Koordinationsstelle dürfte von einem Äther-Molekül besetzt sein.

<sup>8)</sup> H. H. Zeiss und M. Tsutsui, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3062 (1957).

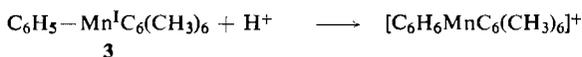
<sup>9)</sup> W. Herwig, W. Metlesics und H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6203 (1959).

<sup>10)</sup> J. Hähle und G. Stolze, J. organometal. Chem. **8**, 311 (1967).



Mit Mono- und Diphenylacetylen trat, vermutlich aus sterischen Gründen, keine Cyclisierung ein. Der Zwischenkomplex **2** mit  $\sigma$ -gebundenen Phenyl-Gruppen muß ungeladen sein, da sich die Reaktionsmischung durch Filtration in eine grünlich-weiße Festsubstanz und eine schwarzbraune Ätherlösung trennen läßt und nur bei der Hydrolyse der Ätherlösung sowohl die tiefgrüne Ätherphase als auch das Komplexkation in normaler Ausbeute entstehen.

Ungeklärt bleibt, wann der Zwischenkomplex **2** unter Abdrängung einer Phenyl-Gruppe reduziert wird. Ausgehend von einer weiteren Zwischenstufe (**3**) kann dann aber durch Protonierung bei der Hydrolyse nach



das Umklappen einer  $\sigma$ -Phenyl-Gruppe zum  $\pi$ -Benzol-Liganden stattfinden.

Daß die Protonierung und damit das Umklappen erst bei der Hydrolyse erfolgt, läßt sich durch Deuterolyse beweisen. Der so erhaltene Komplex sollte, falls keine Austauschreaktionen ablaufen, spezifisch am Benzol-Liganden monodeutert sein. Genau dies findet man, wenn man die Massenspektren des Benzol-mangan-hexamethylbenzol-hexafluorophosphats und der deuterierten Verbindung vergleicht. Alle Massen  $[m/e]$  über 80 liegen in beiden Spektren in nahezu gleicher Intensität vor. Anstelle der Masse 78 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) findet sich jedoch im Spektrum des deuterierten Komplexsalzes fast ausschließlich die Masse 79 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ ). Damit ist die Herkunft des  $\pi$ -Benzol-Liganden im Komplexkation eindeutig aufgeklärt.

### Hexamethylbenzol-mangan(I)-cyclohexadienyl

Die Reduktion von geeigneten  $\pi$ -Sechsringaromaten-metall-Kationen mit komplexen Hydriden führt zu Cyclohexadienyl-Komplexen<sup>11)</sup>. Vermutlich verläuft sie über einen nucleophilen Angriff des Hydrid-Ions am Zentralmetall und eine anschließende Umlagerung<sup>12)</sup>. Bei einem Komplexkation mit zwei unterschiedlichen Sechsringaromaten-Liganden sollten zwei strukturisomere Cyclohexadienyl-Komplexe zu erwarten sein.

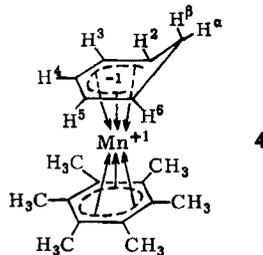
Bei der Umsetzung von  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{MnC}_6(\text{CH}_3)_6]\text{PF}_6$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in 1,2-Dimethoxy-äthan verblieb nach dem Abziehen des Solvens ein rötlicher Rückstand. Seine Extraktion mit Hexan ergab eine orange gefärbte Lösung, die beim Einengen ein orange gefärbtes Gemenge von Hexamethylbenzol und ungeladenem Mangan-Komplex lieferte. Das

<sup>11)</sup> G. Winkhaus und G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.

<sup>12)</sup> G. Winkhaus, L. Pratt und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1961, 3807.

Hexamethylbenzol ließ sich bei der Aufarbeitung des Gemisches durch fraktionierte Sublimation vollständig abtrennen. Daneben erhielten wir rubinrote Kristalle sowie geringe Mengen eines gelb gefärbten Öls.

Das PMR-Spektrum des kristallinen Komplexes bewies, daß es sich dabei ausschließlich um diamagnetisches Hexamethylbenzol-mangan(I)-cyclohexadienyl (**4**) handelte. Wir nehmen wie beim  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Mn}^{\text{I}}\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]^+$ -Kation auch bei ihm Schalenauffüllung des Zentralmetalls zur Krypton-Konfiguration an.



Folgende Signale (bezogen auf Benzol bei  $\tau = 2.76$ ) traten auf:

$\tau = 5.0$	t, H <sup>4</sup> , rel. Intens. 1, <i>J</i> 5 Hz
$\tau = 6.5$	t, H <sup>3,5</sup> , rel. Intens. 2, <i>J</i> 5 Hz
$\tau = 7.9$	s, Hexamethylbenzol, rel. Intens. 18
$\tau = 8.6$	m, H <sup>2,6</sup> und H <sup><math>\beta</math></sup> , rel. Intens. 3
$\tau = 8.95$	m, H <sup><math>\alpha</math></sup> , rel. Intens. 1

Infolge von Überlagerungen der Signale von H<sup>2,6</sup> und H <sup>$\beta$</sup>  miteinander und mit Seitenbändern des Hexamethylbenzol-Signals sind die Kopplungskonstanten dieser Signale und des von H <sup>$\alpha$</sup>  nicht anzugeben. Zusätzlich zu den angeführten Signalen fanden wir bei einem Versuch noch weitere Signale mit weit schwächeren Intensitäten, die vielleicht einer geringfügigen Beimengung des isomeren Benzol-mangan(I)-hexamethylcyclohexadienyls zugeordnet werden können. So lag bei  $\tau = 5.9$  ein Signal mit der relativen Intensität 0.2, das Protonen eines  $\pi$ -gebundenen Benzol-Ringes zugehören könnte und aus dessen Intensität sich der Gehalt an diesem Isomeren dann zu etwa 3% abschätzen ließe.

Im IR-Spektrum von **4**, aufgenommen in KBr, fand sich die für Cyclohexadienyl-Komplexe typische langwellige  $\nu_{\text{CH}\alpha}$ -Schwingung bei 2730/cm.

Das Massenspektrum der Verbindung, aufgenommen mit einem Atlas CH 4-Gerät, Ionenquelle TO 4, bei 50 eV, ergab ein überraschendes Bild. Wir erhielten genau das Spektrum, das wir für das isomere  $\text{C}_6\text{H}_6\text{MnC}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$  erwartet hätten. Bei der Fragmentierung wird zunächst Benzol abgespalten, und es entsteht in großer Intensität ein Ion der Masse 218. In der Tabelle auf S. 3787 sind die wichtigsten Fragmente angegeben [ $\text{M} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{MnC}_6\text{H}_7$ ].

Das Spektrum zeigt, daß Benzol leichter abgespalten wird als Hexamethylbenzol, obwohl dabei zusätzlich Abgabe eines Wasserstoff-Atoms an das Restfragment erfolgt. Dafür spricht die hohe Intensität des Ions der Masse 218 und die geringe Intensität der Massen 217 und 79. Der Wasserstoff kann dann an das Mangan gebunden bleiben, wie das Auftreten der Masse 56 zeigt, wird aber überwiegend an den Hexamethylbenzol-Liganden weitergegeben, der als Hexamethylcyclohexadienyl-Ion der Masse 163 abgespalten wird.

Massenspektrometrische Fragmente von  $C_6(CH_3)_6MnC_6H_7$ 

<i>m/e</i>	Zuordnung	rel. Intens., bez. auf <i>m/e</i> 218
296	$M^+$	16.0
218	$[M - C_6H_6]^+$	100.0
217	$[M - C_6H_6 - H]^+$	5.0
163	$[C_6(CH_3)_6H]^+$	25.0
162	$[C_6(CH_3)_6]^+$	25.0
79	$[C_6H_7]^+$	6.0
78	$[C_6H_6]^+$	25.0
56	$MnH$	5.0
55	$Mn^+$	18.0

Herrn Dr. J. Müller sei für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren, Herrn Dr. K. E. Schwarzhaus für die Aufnahme der PMR-Spektren besonders gedankt. Der Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und die Chemischen Werke Hüls A.G., Marl, unterstützten uns mit wertvollen Sachbeihilfen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt werden.

1. *Benzol-mangan(1)-hexamethylbenzol-hexafluorophosphat* (1): In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Stickstoffansatz, Tropftrichter und Rückflußkühler stellt man aus 4.86 g (200 mg-Atom) *Magnesium* und einer Lösung von 31.4 g (200 mMol) *Brombenzol* in 150 ccm Äther eine Lösung von 36.26 g (200 mMol) Phenylmagnesiumbromid her.

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, KPG-Rührer und Stickstoffansatz suspendiert man in 300 ccm absol. *Di-n-propyläther* 12.6 g (100 mMol) wasserfreies, fein pulverisiertes  $MnCl_2$ , das man zuvor durch Schmelzen von  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  im HCl-Strom erhalten hat. Die auf  $-50^\circ$  gekühlte Suspension wird unter kräftigem Rühren mit der Grignard-Lösung versetzt. Man läßt auf  $-30^\circ$  erwärmen und tropft dann 50 ccm (ca. 600 mMol) *Butin-(2)* langsam zu. Innerhalb von 4 Stdn. erwärmt sich die Suspension auf  $+20^\circ$ , anschließend erhitzt man für ca. 15 Stdn. auf  $40^\circ$ , danach noch für weitere 4 Stdn. auf  $60^\circ$ , bis sich die Farbe der zunächst grüngelben Reaktionsmischung nach Schwarzbraun geändert hat.

Anschließend gibt man tropfenweise insgesamt 200 ccm  $N_2$ -gesätt. Wasser zu der abgekühlten Suspension. Die schwarzbraune Färbung verschwindet rasch; statt dessen färbt sich die Ätherschicht zunehmend grün, und nach beendeter Hydrolyse liegt eine tiefgrüne Ätherschicht vor neben der orange gefärbten wäßr. Schicht, in der auch das durch die Hydrolyse entstandene  $Mg(OH)_2$  suspendiert ist. Die Phasen werden durch Abpipettieren der unteren wäßr. Schicht getrennt und einzeln über mit Glaswatte beschichtete G3-Fritten filtriert.

Die außerordentlich luftempfindliche Ätherlösung wird eingeeengt und mit Hexan über eine 80 cm lange Säule mit  $Al_2O_3$ , neutral, chromatographiert. Man erhält nach Abziehen des Hexans ein grünes, unbeständiges Öl, das jedoch noch mit Hexamethylbenzol vermischt ist. In dem Öl wurde qualitativ Mangan nachgewiesen. Wegen seiner Unbeständigkeit war eine genauere Untersuchung bisher nicht möglich.

Aus der orangefarbenen wäßr. Lösung wird mit 2 g  $NH_4PF_6$  im Überschuß das hellrosafarbene  $[C_6H_6MnC_6(CH_3)_6]PF_6$  ausgefällt. Die Verbindung wird in Aceton über eine  $30 \times 1$  cm-Säule mit  $Al_2O_3$ , neutral, chromatographiert, die Lösung eingeeengt und das Salz durch Abkühlen auf  $-80^\circ$  im Laufe von 12 Stdn. wieder auskristallisiert. Die mattglänzenden, korallen-

roten Nadeln sind völlig luftstabil und zersetzen sich beim Erhitzen auf 225°. Ausb. 1 g (2%, bez. auf  $\text{MnCl}_2$ ).

$\text{MnC}_{18}\text{H}_{24}\text{PF}_6$  (440.3) Ber. Mn 12.48 C 49.10 H 5.49 F 25.89 P 7.04  
Gef. Mn 12.60 C 49.06 H 5.76 F 25.10 P 6.70

2. *Hexamethylbenzol-mangan(I)-cyclohexadienyl* (4): In einem 250-ccm-Kolben mit Stickstoffansatz werden 350 mg (0.8 mMol) **1** in 100 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan suspendiert. Bei 20° wird die Suspension unter kräftigem Rühren mit ca. 200 mg  $\text{LiAlH}_4$  versetzt. Die Mischung färbt sich rasch bräunlich, nach 15 Min. läßt man die Suspension absitzen und pipettiert die überstehende Lösung ab. Mit dem Rückstand wiederholt man die Umsetzung und Abtrennung.

Die vereinigten Lösungen werden zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Hexan extrahiert und die entstehende gelborange Lösung in ein Sublimationsgefäß übergeführt. Nach dem Abziehen des Solvens bei  $10^{-1}$  Torr sublimieren aus dem Rückstand bei 70°/  $10^{-3}$  Torr etwa 75 mg einer uneinheitlichen Substanz. Darin enthaltener Cyclohexadienyl-Komplex und leichter flüchtiges Hexamethylbenzol werden durch fraktionierte Sublimation bei 80°/  $10^{-3}$  Torr in einem liegenden Rohr voneinander getrennt.

$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{MnC}_6\text{H}_7$  fällt dabei in rubinroten Kristallen rein an. Die Verbindung riecht campherähnlich, ist kristallin kurzzeitig an Luft beständig und zeigt keinen scharfen Schmp. Sie sintert ab 60° und zersetzt sich oberhalb 120° unter Gasentwicklung. Ausb. 30 mg (12%, bez. auf **1**).

IR (KBr): 3030 m, 2948 sh, 2935 s, 2890 sh, 2730 s, 1487 m, 1464 sh, 1452 sh, 1441 m, 1387 s, 1378 s, 1287 m, 1134 m, 1062 m, 1050 m, 1019 m, 999 m, 934 m, 832/cm m.

$\text{MnC}_{18}\text{H}_{25}$  (296.3) Ber. Mn 18.54 C 72.96 H 8.50  
Gef. Mn 18.10 C 73.37 H 8.61 Mol.-Gew. 296 (massenspektrometr.)

[252/67]