

Ernst Otto Fischer und Manfred Wilhelm Schmidt

Über Aromatenkomplexe von Metallen, CX¹⁾

Über Fünfring- und Sechsring-Aromaten- π -Komplexe des ⁹⁹Tchnetiums

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 3. Dezember 1968)

Die Technetium(I)-Komplexsalze $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ und $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ wurden durch Umsetzen der Aromaten mit TcCl_4 und AlCl_3/Al dargestellt. Ihre Reduktion mit LiAlH_4 in 1.2-Dimethoxy-äthan führte zu gelben, diamagnetischen, gemischten Aromaten- Tc^{I} -Cyclohexadienyl-Komplexen, $\text{C}_6\text{H}_6\text{TcC}_6\text{H}_7$ (1) und $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{TcC}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$ (2). Aus ihren IR- und NMR-Spektren ist auf eine Abwinkelung der „Methylen“-Gruppe des Cyclohexadienyl-Liganden nach außen zu schließen. — Die Reduktion von $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ mit fl. Lithium ergab nur in geringsten Mengen $\text{C}_6\text{H}_6\text{TcC}_6\text{H}_7$; mit $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ entstand ebenfalls wenig $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{TcC}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$ neben Spuren eines roten, sehr oxydationsempfindlichen, zweikernigen Komplexes $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$, der als Hexamethylbenzol-technetium(I)-hexamethylcyclohexadienyl mit C—C-Verknüpfung über die Methylen-C-Atome vorliegen dürfte. — Durch Umsetzung von TcCl_4 mit NaC_5H_5 und NaBH_4 wurde gelbes, diamagnetisches, leichtflüchtiges $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TcH}$ erhalten. Sein langwelliges IR-Spektrum beweist eine gewinkelte Struktur des Komplexes.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Aromaten- π -Komplexe der Metalle der 7. Nebengruppe²⁾ untersuchten wir einige neue Verbindungen des ⁹⁹Tchnetiums in der Oxydationsstufe +1. Bisher sind nur wenige Tc^{I} -Verbindungen bekannt³⁾, darunter als Di-aromaten- π -Komplex das Dibenzol-technetium-Kation⁴⁾. Es wurde noch vor seiner präparativen Darstellung durch Bestrahlen von Dibenzol-molybdän(0) mit thermischen Neutronen radiochemisch erstmals nachgewiesen⁵⁾.

Zur Darstellung der nachfolgend benötigten Di-aromaten-technetium(I)-Komplexsalze setzten wir TcCl_4 , das in quantitativer Ausbeute durch direkte Chlorierung von metallischem ⁹⁹Tchnetium erhalten wurde, mit AlCl_3/Al und Benzol sowie Hexamethylbenzol zu den entsprechenden Di-aromaten-Komplex-Kationen um. Diese wurden nach hydrolytischer Aufarbeitung als Hexafluorophosphate isoliert. Die Ausbeuten an $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ ⁴⁾ und $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ sind etwa doppelt so hoch wie bei den entsprechenden Rhenium-Komplexsalzen⁶⁾.

¹⁾ CIX. Mittel.: E. O. Fischer, W. Berngruber und C. G. Kreiter, J. organomet. Chem. **14**, P 25 (1968).

²⁾ E. O. Fischer und M. W. Schmidt, Chem. Ber. **100**, 3782 (1967).

³⁾ K. Schwochau, Angew. Chem. **76**, 9 (1964).

⁴⁾ C. Palm und E. O. Fischer, Tetrahedron Letters [London] Nr. 6, 253 (1962).

⁵⁾ F. Baumgärtner, E. O. Fischer und U. Zahn, Chem. Ber. **94**, 2198 (1961).

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

Bis-hexamethylbenzol-technetium(I)-hexafluorophosphat ist ein gelbes, diamagnetisches, luftbeständiges Salz, das in Aceton und Acetonitril gut löslich ist. Es kann aus Aceton leicht kristallin erhalten werden und ist bis 360° thermisch beständig.

Benzol-technetium(I)-cyclohexadienyl

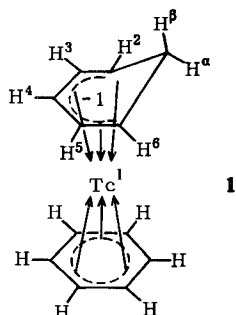
Bei Reduktionsversuchen an Di-aromaten-rhenium(I)-Komplexsalzen mit Natrium in flüss. NH_3 war uns aufgefallen, daß dabei stets Hydrid-Addition an die Komplexe unter Bildung von Cyclohexadienyl-Komplexen⁶⁾ erfolgt. Diese sind auch durch Umsetzung der Komplexsalze mit LiAlH_4 zugänglich.

Beim Versetzen einer Suspension von $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ in 1,2-Dimethoxy-äthan mit LiAlH_4 erhielten wir gelbe Lösungen. Aus dem Eindampfrückstand ließ sich eine gelbe, diamagnetische, sublimierbare Substanz isolieren. Sie ist leicht löslich in Kohlenwasserstoffen, an der Luft kurze Zeit stabil und zersetzt sich beim Erhitzen unter N_2 bei 178° . Analyse und Molgewicht bestätigten die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6\text{TcC}_6\text{H}_7$.

Das NMR-Spektrum (C_6D_6 , bezogen auf Restbenzol) zeigt vier Signale mit den relativen Intensitäten 1 : 8 : 3 : 1. Das Triplett von H^4 bei $\tau = 4.5$ ist aufgespalten von $\text{H}^{3,5}$ ($J = 4.5$ Hz). Das zweite Signal bei $\tau = 5.6$ ist den Protonen des π -gebundenen Benzol-Rings zuzuordnen, das darunter liegende Triplett von $\text{H}^{3,5}$ ist nur als Schulter erkennbar. Das Signal der relativen Intensität 3 bei $\tau = 7.4$ resultiert aus der Überlagerung der Signale von $\text{H}^{2,6}$ und H^2 . Bei $\tau = 8.7$ liegt schließlich das „Quintuplett“ von H^β , welches von H^2 mit $J = 5$ Hz und von $\text{H}^{2,6}$ mit $J = 2.5$ Hz aufgespalten wird. Im IR-Spektrum findet man wie bei anderen Cyclohexadienyl-Komplexen eine besonders langwellige $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingung bei $2752/\text{cm}$.

Bei Hexamethylcyclohexadienyl-rhenium-tricarbonyl, das ebenfalls eine langwellige $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingung bei $2790/\text{cm}$ aufweist, liegt nach der Röntgenstrukturanalyse⁷⁾ die Methylengruppe des Rings um etwa 50° nach außen geklappt, und das H-Atom an der Methylengruppe besetzt die *exo*-Stellung. Die langwellige $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingung ist daher dem β -ständigen Wasserstoff zuzuordnen und ist als Folge von dessen partiellem Hydridcharakter zu verstehen. Aus dem gleichen Grunde erscheint H^β im ^1H -NMR-Spektrum als Signal bei höchstem Felde, während die Abwinkelung der Methylengruppe die geringe vicinale Spin-Spin-Kopplung mit $\text{H}^{2,6}$ von nur $J = 2.5$ Hz verständlich macht.

Aus den spektroskopischen Daten ergibt sich für Benzol-technetium-cyclohexadienyl der Strukturvorschlag 1:

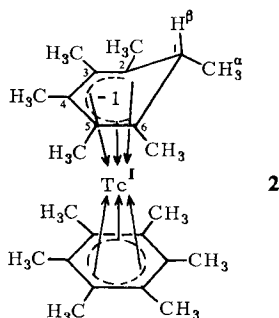


⁷⁾ P. H. Bird und M. R. Churchill, Chem. Commun. 1967, 777.

Hexamethylbenzol-technetium(I)-hexamethylcyclohexadienyl

Bei der Umsetzung von $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ mit LiAlH_4 erhält man ebenfalls eine gelbe, in Hexan lösliche Substanz. Sie sublimiert erst bei $140^\circ/10^{-3}$ Torr, also etwa 60° höher als die entsprechende Rhenium-Verbindung⁶⁾. Das diamagnetische Hexamethylbenzol-technetium-hexamethylcyclohexadienyl (**2**) ist an der Luft längere Zeit haltbar und zersetzt sich beim Erhitzen unter N_2 bei 235° .

Das NMR-Spektrum (C_6D_6 , bezogen auf Restbenzol) zeigt 5 Signale der relativen Intensitäten 3 : 6 : 18 : 9 : 1. Bei $\tau = 7.90$ liegt das Signal der 4-Methylgruppe; eine Aufspaltung ist nicht erkennbar. Bei $\tau = 8.12$ folgt das Signal der 3.5-Methylgruppen, bei $\tau = 8.28$ das der Methylprotonen am Benzol-Ring. Dann folgt das Signal der Intensität 9 bei $\tau = 8.76$, das den Methylprotonen in 1.2.6-Stellung zuzuordnen ist. Die Resonanz des addierten H^β -Atoms schließlich liegt bei $\tau = 8.94$. Im IR-Spektrum tritt eine intensive $\nu_{\text{C-H}}$ -Schwingung, stark nach längeren Wellen verschoben, bei $2710/\text{cm}$ auf. Die gegenüber dem unsubstituierten Komplex noch etwas stärkere Frequenzverschiebung dürfte auf den $+I$ -Effekt der Methylgruppe am gleichen Methylen-C-Atom zurückzuführen sein. Somit ergibt sich die folgende Struktur **2** mit dem addierten Hydridion in *exo*-Stellung.



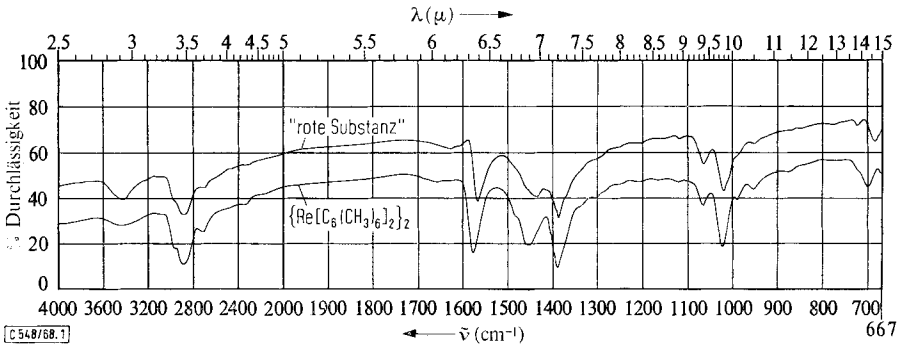
Zweikerniges Hexamethylbenzol-technetium(I)-hexamethylcyclohexadienyl

Nach unseren Erfahrungen mit den analogen Rhenium-Komplexen⁶⁾ erschien uns nur die Methode der Reduktion mit flüssigen Alkali-Metallen⁸⁾ aussichtsreich, um aus den Di-aromaten-technetium(I)-Komplexsalzen ungeladene Di-aromaten-technetium(0)-Komplexe darzustellen. Es wurde daher versucht, zunächst Dibenzol-technetium-hexafluorophosphat mit flüssigem Lithium bei 220° unter intensiver Durchmischung mit einem Magnetrührer zu reduzieren. Dabei entstand jedoch nur in Spuren eine gelbe, sublimierbare Substanz, die an einem mit flüss. N_2 gekühlten Finger abgefangen wurde. Nach dem IR-Spektrum war wieder $\text{C}_6\text{H}_6\text{TcC}_6\text{H}_7$ gebildet worden.

Bei der Reduktion von $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$ dagegen entstanden kleinere Mengen eines orangefarbenen Sublimats. Kristallisationsversuche in Toluol zeigten, daß darin zwei Substanzen vorlagen, die sich auch nicht durch fraktionierte Sublimation trennen ließen. Jedoch konnten schließlich die kleinen gelben Kristalle von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{TcC}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$ weitgehend von geringeren roten Kristallagglomeraten

⁸⁾ E. O. Fischer und H. Wawersik, J. organomet. Chem. **5**, 559 (1966).

mechanisch abgetrennt werden, so daß wenigstens die Aufnahme eines IR-Spektrums der angereicherten roten Substanz gelang. Es stimmt, abgesehen von geringen Verschiebungen und schwachen Intensitätsunterschieden, mit dem Spektrum des dimeren



IR-Spektren von $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ und „roter Substanz“ (KBr-Preßlinge)

„Bis-hexamethylbenzol-rheniums“⁶⁾ überein (Abbild.). Auch die Debye-Scherrer-Diagramme beider Substanzen stimmen sehr gut überein. Daraus sowie aus dem gleichen Verhalten und den gleichen Darstellungsbedingungen ziehen wir den Schluß, daß die neue Technetium-Verbindung den gleichen Aufbau wie die viel besser zugängliche Rhenium-Verbindung hat. Es kann sich daher nur um dimeres Bis-hexamethylbenzol-technetium handeln, für das damit analog der Re-Verbindung die Struktur eines zweikernigen Hexamethylbenzol-technetium(1)-hexamethylcyclohexadienyls anzunehmen sein dürfte. Wie bei dieser sollte die Verbrückung dabei über eine C—C-Bindung in *exo*-Stellung zwischen den nach außen gewinkelten sp^3 -hybridisierten Methyl-C-Atomen erfolgen, während die *endo*-Stellung von Methylgruppen besetzt ist. Es wäre also in der Struktur von $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{TcC}_6(\text{CH}_3)_6\text{H}$ (**2**) lediglich das H^β -Atom durch die analoge zweite Molekülhälfte ersetzt. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer solchen dimeren Verbindung ist die große Oxydationsempfindlichkeit der Substanz. Aus den Lösungen in Kohlenwasserstoffen scheiden sich bei Luftzutritt sofort Flocken ab, die in Wasser gelöst werden können und mit PF_6^- eine gelbe Fällung geben. Nach deren IR-Spektrum handelt es sich dabei wieder um die Ausgangsverbindung $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6$.

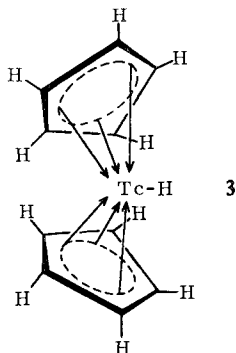
Dicyclopentadienyl-technetium-hydrid

Von dem bereits bekannten Hydrid⁹⁾ nahmen wir nun ergänzend ein langwelliges IR-Lösungsspektrum in CS_2 auf und erhielten dadurch eine zusätzliche Aussage über die Struktur des Moleküls.

Ergänzend zu den Absorptionen bei 3045 m, 2910 st, 1400 st, 1097 st, 995 st, 803 m, 773 cm/sst (KBr) wurden im Bereich von 700—200/cm die Banden bei 640 m, 598 mst, 500 st, 445 st, 330 m, 210/cm w gefunden. Für linear aufgebaute Dicyclopentadienyl-Komplexe (Symmetrie D_{5d} bzw. D_{5h}) sind in diesem Bereich nur zwei Schwingungen, die asymm. Ring-Kipp- und die asymm. Ring-Metall-Valenz-Schwingung, zu er-

⁹⁾ E. O. Fischer und M. W. Schmidt, Angew. Chem. **79**, 99 (1967).

warten. Die gefundenen 5 Banden deuten folglich auf eine Symmetrierniedrigung hin. Bei gewinkelter Anordnung der C_5H_5 -Liganden hat das Molekül die Symmetrie C_{2v} bzw. C_s , und es sind 7 bzw. 9 IR-aktive Gerüstschwingungen zu erwarten. Aus dem Spektrum muß man daher den Schluß ziehen, daß dem $Tc(C_5H_5)_2H$ die gewinkelte Struktur **3** zukommt.



Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen am analogen $Re(C_5H_5)_2H$, bei dem das langwellige IR-Spektrum, abgesehen von Bandenverschiebungen infolge des schwereren Zentralatoms, das gleiche Muster zeigt und überdies die gewinkelte Struktur auch durch Bestimmung des Dipolmoments $\mu = 1.17 \pm 0.24$ Debye (Benzol, 25°) erwiesen ist¹⁰.

Wir danken dem *Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung*, Bad Godesberg, für wertvolle Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Dozent Dr. G. E. Herberich und Dr. C. G. Kreiter für anregende Diskussionen.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Arbeiten wurden in einem für radiochemische Arbeiten eingerichteten Abzug durchgeführt. Alle Substanzen wurden unter Argon gehandhabt, soweit als möglich in geschlossenen Systemen. Bei Umfülloperationen wurde der Schutzgasstrom kurzfristig abgestellt, wobei Argon den Vorteil bietet, infolge seiner größeren Dichte nicht so rasch von Luft verdrängt zu werden.

1. *Dibenzol-technetium-hexafluorophosphat*: Nach der früher gegebenen Vorschrift⁴⁾ erhielten wir aus 4.33 g (18.9 mMol) $TcCl_4$ 2.1 g $[Tc(C_6H_6)_2]PF_6$ (29%, bez. auf $TcCl_4$).

$Tc_{12}H_{12}PF_6$ (400.2) Ber. Tc 24.74 C 36.02 H 3.02 Gef. Tc 25.06 C 36.15 H 3.00

2. *Bis-hexamethylbenzol-technetium-hexafluorophosphat*: In einem 250-ccm-Schmelzkolben mit Ansätzen für N_2 , Hg-Ventil und KPG-Rührer setzt man 3.16 g (13.8 mMol) $TcCl_4$ mit 12.8 g (98 mMol) $AlCl_3$, 13.8 g (52 mMol) $AlBr_3$, 500 mg (18.5 mg-Atom) *Al-Pulver* und 10 g *Hexamethylbenzol* um. Die bei 150° flüssige Reaktionsmischung wird bei dieser Temp. 24 Stdn. gerührt. Man erhält eine braune Schmelze, die nach dem Erkalten bei -20° mit 100 ccm Methanol/Wasser (1:2) solvolysiert wird. Man filtriert über eine mit Glaswatte beschichtete G3-Fritte und fällt aus der braunen Lösung mit 2 g NH_4PF_6 das

¹⁰⁾ S. Schreiner, Dissertat., Techn. Hochschule München 1959.

Komplexsalz aus. Das zunächst noch unsaubere bräunliche Produkt wird in Aceton gelöst und anschließend durch Chromatographie (80×1.5 cm-Säule mit Al₂O₃ „Woelm“ neutral, Aktivitätsstufe 2, Laufmittel Aceton) sowie Kristallisation gereinigt. Hellgelbe Kristalle, gut löslich in Aceton und Acetonitril und auch in Lösung luftbeständig. Zersetzung unter N₂ erst bei 360°. Ausb. 2.4 g (32%, bez. auf TcCl₄).

IR (KBr): 2975 s, 2910 s, 2730 vw, 2436 vw, 2293 w, 1840 w, 1460 ss, 1444 ss, 1390 ss, 1292 m, 1214 w, 1070 s, 1018 s, 923 m, 875 s, 840 ss, 780 sh, 740 w, 678/cm w.

TcC₂₄H₃₆]PF₆ (568.5) Ber. Tc 17.41 C 50.70 H 6.38 Gef. Tc 17.43 C 50.16 H 6.03

3. *Benzol-technetium(1)-cyclohexadienyl (1)*: In einem 100-ccm-Kolben mit Stickstoffansatz werden 300 mg (0.75 mMol) [Tc(C₆H₆)₂]PF₆ in 50 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan suspendiert und unter starkem Rühren mit ~1 g LiAlH₄ versetzt. Nach 1 Stde. wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Hexan extrahiert, die Hexan-Lösung abpipettiert und mit dem Rückstand die Umsetzung und Aufarbeitung wiederholt. Die vereinigten Hexan-Lösungen werden alsdann in einem Sublimationsgefäß zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand sublimiert bei 80°/10⁻³ Torr eine gelbe Substanz, die aus Hexan umkristallisiert werden kann. Gut löslich in Kohlenwasserstoffen, Schmp. 178° (Zers.), Ausb. 110 mg (57%, bez. auf [Tc(C₆H₆)₂]PF₆).

IR (KBr): 3025 m, 2938 s, 2870 m, 2752 s, 1481 m, 1437 m, 1426 s, 1387 s, 1311 w, 1290 s, 1130 m, 1118 m, 1074 w, 1049 s, 995 s, 987 s, 968 s, 861 m, 827 m, 801 s, 772/cm m.

TcC₁₂H₁₃ (256.2) Ber. Tc 38.64 C 56.25 H 5.11

Gef. Tc 37.70 C 56.19 H 5.30 Mol.-Gew. 256 (massenspektrometr.)

4. *Hexamethylbenzol-technetium-hexamethylcyclohexadienyl (2)*: In einem 250-ccm-Kolben mit Stickstoffansatz werden 700 mg (1.23 mMol) {Tc[C₆(CH₃)₆]₂}PF₆ in 100 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan suspendiert und bei 20° mit 1 g LiAlH₄ versetzt. Man rührt 1 Stde., wobei sich die Lösung gelb färbt. Dann wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Hexan extrahiert, die Hexan-Lösung abpipettiert und der Rückstand noch mit weiterem LiAlH₄ behandelt. Man bringt die Hexan-Lösungen in ein Sublimationsgefäß, zieht das Hexan ab und sublimiert aus dem Rückstand bei 140°/10⁻³ Torr das gelbe 2 heraus. Die aus Hexan erhaltenen eigelben Kristalle sind an Luft längere Zeit stabil und zersetzen sich beim Erhitzen unter N₂ bei 235°. Ausb. 360 mg (69%, bez. auf {Tc[C₆(CH₃)₆]₂}PF₆).

IR (KBr): 2955 sh, 2900 m, 2852 sh, 2710 m, 1454 s, 1435 s, 1378 ss, 1334 w, 1302 m, 1281 w, 1168 w, 1062 m, 1046 m, 1019 s, 991 m, 973 vw, 924 w, 891/cm w.

TcC₂₄H₃₇ (424.6) Ber. Tc 23.32 C 67.90 H 8.78

Gef. Tc 22.65 C 68.39 H 8.81 Mol.-Gew. 424 (massenspektrometr.)

5. *Dimeres Bis-hexamethylbenzol-technetium*: In ein Sublimationsgefäß von 3.5 cm Ø und 25 cm Höhe mit zwei seitlichen Schliffansätzen und einem Hahn gibt man 100 mg (0.176 mMol) {Tc[C₆(CH₃)₆]₂}PF₆, etwa 100 mg Lithium und einen mit Dornen besetzten Glas-Rührmagneten. Etwa 2 cm darüber setzt man einen Bausch Glaswatte in das Rohr, das an dieser Stelle verengt ist. Ein Kühlfinger für flüss. N₂ befindet sich wiederum 2 cm über der Glaswatte, das Gefäß taucht bis 2 cm über den Kühlfinger in ein Ölbad. Man erhitzt zunächst 1 Stde. bei 10⁻³ Torr auf 100°, um Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, erhöht die Temp. dann auf 220°, gibt anschließend das Kühlmittel in den Finger und stellt den Magnetrührer an. Es ist sorgfältig darauf zu achten, daß keine Tropfen des flüss. Lithium hochgespritzt werden, da sie sich an der Wand festsetzen und das Glas so stark angreifen, daß es zu Sprüngen kommt. Dies ist wegen der Kontaminationsgefahr dringend zu vermeiden. Bei 220–230° sublimieren in 1 Stde. etwa 10–12 mg einer orangefarbenen Substanz an den Kühlfinger. Das Reaktions-

produkt mehrerer Ansätze ergab bei der Kristallisation aus Toluol ein Gemisch von gelben und roten Kristallen. Sie wurden unter Argon mechanisch getrennt und einzeln untersucht. Bei der gelben Substanz handelt es sich dem IR-Spektrum zufolge um **2**.

IR-Spektrum und Debyeogramm der roten Verbindung sind denen des zweikernigen $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ sehr ähnlich. Der Tc-Komplex dürfte daher als *dimeres Hexamethylbenzotechnetium-hexamethylcyclohexadienyl* $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ zu formulieren sein. Die Verbindung ist in Lösung sehr luftempfindlich und die ausfallenden Flocken ergaben, in Wasser gelöst, mit NH_4PF_6 eine gelbe Fällung von IR-spektroskopisch überprüfem $\{\text{Tc}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}\text{PF}_6^-$. Das Dimere löst sich sehr gut in Kohlenwasserstoffen, ist auch in festem Zustand luftempfindlich und zersetzt sich beim Erhitzen unter Argon bei 230° ohne zu schmelzen.

IR (KBr) (mit den Absorptionen für $\{\text{Re}[\text{C}_6(\text{CH}_3)_6]_2\}_2$ jeweils in () dahintergesetzt): 2962 sh (2967 sh), 2900 s (2924 s), 2860 sh (2869 sh), 2720 w (2723 w), 1566 s (1572 s), 1452 sh (1462 sh), 1437 s (1442 m), 1390 sh (1394 s), 1380 s (1381 s), 1062 m (1067 m), 1018 s (1020 s), 991/cm w (993 w, sh).

6. *Dicyclopentadienyl-technetium-hydrid (3)*: In einem Sublimationsgefäß mit unten angeblasenem 100-ccm-Kolben, zwei seitlichen Schliffansätzen und einem Hahn werden 3.9 g (17.1 mMol) TcCl_4 bei -50° mit 60 ccm Tetrahydrofuran versetzt. Zu der gelben Suspension gibt man 10.5 g (120 mMol) NaC_5H_5 , verschließt das Gefäß vorläufig mit einem Glasstopfen, läßt die purpurrote Mischung unter Rühren mit einem Magnetrührer sich auf $+20^\circ$ erwärmen und gibt dann 1 g NaBH_4 zu. Die Mischung wird zunächst 1 Stde. bei 20° gerührt, dann wird bei angestelltem Kühlwasser die Temp. auf 50° gesteigert. Dabei wirkt der Kühlfinger als Rückflußkühler. Nach 10 Stdn. Rühren wird das Kühlwasser abgestellt und vorsichtig das Lösungsmittel abgezogen. Dabei darf die Mischung nicht stoßen, damit keine Substanz an den Kühlfinger gelangt. Nach Entfernen der letzten Reste des Solvens bei 10^{-1} Torr wird der Kolben bei nunmehr wieder laufendem Kühlwasser auf 40° erhitzt und bei 10^{-3} Torr eine gelbe Substanz heraussublimiert. Die Temp. wird nach einigen Stdn. auf 60° und schließlich auf 80° erhöht. Das Sublimat wird dann in ein Schlenk-Rohr übergeführt, der Rückstand nochmals in Tetrahydrofuran aufgenommen und die Umsetzung fortgeführt. Nach erneuter Aufarbeitung erhält man nochmals etwa $\frac{1}{3}$ der Menge des ersten Sublimats.

Das gesamte Rohprodukt wird durch Resublimieren bei $50^\circ/10^{-3}$ Torr und Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Goldgelbe Kristalltafeln, Schmp. 150° . Der Komplex ist auch kristallin luftempfindlich und löst sich gut in Kohlenwasserstoffen. Ausb. 560 mg (15%, bez. auf TcCl_4).

$\text{TcC}_{10}\text{H}_{11}$ (230.2) Ber. Tc 43.00 C 52.18 H 4.82

Gef. Tc 42.50 C 50.98 H 4.68 Mol.-Gew. 230 (massenspektrometr.)

[548/68]