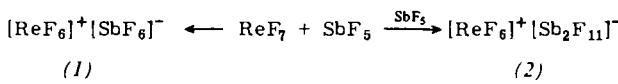


misch erzeugten Fluoratomen in einer Argon- oder Fluormatrix bei 27 K^[2] nach



Daraus folgt, daß die Erste Bindungsdissoziationsenergie von ReF_7 kleiner ist als die Dissoziationsenergie des Fluormoleküls, diejenige von ReF_6 hingegen größer. Während Fluoratome ReF_6 nicht zu oxidieren vermögen, sollte das sehr stark elektronenaffine Platinhexafluorid die Bildung des Hexafluororhenium(VII)-Kations ermöglichen. Die Entfärbung des tiefroten Dampfes von PtF_6 durch ReF_6 in nichtstöchiometrischer Reaktion unter Bildung eines roten Festkörpers als einziges Produkt läßt sich nur durch Entstehung von $[\text{ReF}_6]^+ [\text{PtF}_6]^-$ deuten. Andererseits verwundert nicht, daß ReF_7 mit PtF_6 unter Lichtausschluß keine Reaktion zeigt.

ReF_7 sollte daher als Fluoriddonor fungieren können. So reagiert es, im Gegensatz zu ReF_6 , mit Antimonpentafluorid zu Hexafluororhenium(VII)-fluoroantimonaten.



Das Hexafluoroantimonat (1) entsteht durch eintägiges Erhitzen von überschüssigem ReF_7 und SbF_5 auf 250°C in Fluorosphäre. Der Nickelreaktor muß sich während der Umsetzung und des Abkühlens überall auf gleicher Temperatur befinden. Das Undecafluorodiantimonat (2) wird am einfachsten durch Hochdruckfluorierung eines stöchiometrischen Rhenium-Antimon-Gemisches bei 400°C und anschließende Homogenisierung (Tempern bei 200°C) erhalten. Die Zusammensetzung der cremefarbenen Verbindungen (1) und (2) ist durch quantitative Synthese gesichert. (1) weist bei 25°C keinen meßbaren Dampfdruck auf, während sich über (2) ein SbF_5 -Druck von 0.9 Torr einstellt. (2) kann durch Vakuumthermolyse (zunächst bei 25°C, schließlich bei 90°C) zu einem antimonärmeren Produkt, nicht aber zu (1), abgebaut werden. (1) wird an der Luft erstaunlich langsam hydrolysiert, (2) erheblich rascher. Bei der Hydrolyse entstehen perrhenhaltige, farblose Lösungen. Die besondere Stabilität von (1) läßt sich auf sehr günstige gitterenergetische Verhältnisse (nur oktaedrische Ionen!) zurückführen.

Die Schwingungsspektren von (1) und (2) zeigen – neben den für $[\text{SbF}_6]^-$ ^[3] und $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ ^[4] charakteristischen – fünf Banden, die oktaedrischem $[\text{ReF}_6]^+$ zugeordnet werden^[5]: Drei Raman-Linien bei 797 (10), 734 (4.6–4.9) und 359 (2) cm^{-1} entsprechen den Grundschwingungen $v_1(\text{A}_{1g})$, $v_2(\text{E}_g)$ und $v_5(\text{F}_{2g})$, zwei IR-Banden bei 783 (st) und 353 (m) cm^{-1} gehören der Rasse F_{1u} (v_3 und v_4) an. Die Grundschwingungen von $[\text{ReF}_6]^+$ erscheinen somit bei wesentlich höheren Wellenzahlen als die aller Metallhexafluoride. Die Valenzkraftkonstante ist mit 6 mdyn/ \AA ^[6] signifikant größer als die von WF_6 und ReF_6 (ca. 5.1 mdyn/ \AA); sie deutet auf einen durch Elektronenmangel am Zentralatom erhöhten Mehrfachbindungsanteil der Re—F-Bindung^[7].

$[\text{ReF}_6]^+$ ist das erste Fluorokation eines Übergangsmetalls. Die Fluoride der Hauptgruppenelemente haben Fluoriddonor-Eigenschaften, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Zentralatom und Fluor gering ist^[8]. Die Donorwirkung von ReF_7 läßt so auf eine hohe Elektronegativität für Re^{VII} schließen.

Eingegangen am 7. November 1975 [Z 354c]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58409-50-0 / (2): 58409-51-1 / ReF_7 : 17029-21-9 / SbF_5 : 7783-70-2.

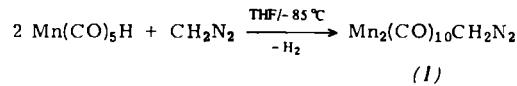
- [1] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell u. A. B. Waugh, Aust. J. Chem. 24, 243 (1971).
- [2] E. Jacob, Vortrag, Chemiedozententagung Düsseldorf 1975.
- [3] F. A. Hohorst, L. Stein u. E. Gebert, Inorg. Chem. 14, 2233 (1975).
- [4] R. J. Gillespie u. G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 13, 1230 (1974); K. O. Christe u. R. D. Wilson, ibid. 14, 694 (1975).
- [5] Die Kationbanden werden bei partieller Hydrolyse von (1) und (2) gleichmäßig geschwächt.
- [6] Berechnung mit der Zusatzannahme $F_{3d}=0$.
- [7] J. Goubeau, Angew. Chem. 69, 77 (1957).
- [8] F. Seel u. O. Detmer, Z. Anorg. Allg. Chem. 301, 113 (1959).

Mn₂(CO)₁₀CH₂N₂, ein stabiles Organometall-Derivat von Diazomethan^[1]

Von W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, Klaus Weidenhammer, H. Biersack, K. K. Mayer und R. D. Minard^[1]

Die reaktive Vielfalt, die Diazomethan in Gegenwart katalytisch wirksamer Metallverbindungen bietet, ist auf die intermediente Bildung von Diazomethan- und Carben-Komplexen zurückzuführen^[2]. Nachdem vor kurzem Carben, CH₂, von seiner Diazo-Vorstufe auf Organometall-Verbindungen übertragen werden konnte^[3], berichten wir nun über den Einbau von unfragmentiertem Diazomethan, CH₂N₂, in einen Mangan-Komplex ungewöhnlicher Struktur.

Umsetzung von Pentacarbonylmanganhydrid in Tetrahydrofuran bei -85°C mit Diazomethan im Überschuß ergibt eine durch Säulenchromatographie des Rohprodukts bei Raumtemperatur isolierbare hellgelbe, gut kristallisierende, luftbeständige und im festen Zustand bis ca. 115°C thermisch stabile Verbindung^[4]. Die vollständige Elementaranalyse und das hochauflöste Massenspektrum sichern für den nach



entstehenden diamagnetischen Komplex die Summenformel C₁₁H₂Mn₂N₂O₁₀; die osmotrische Molekülmassenbestimmung bestätigt ebenfalls das Vorliegen einer zweikernigen Neutralverbindung (1). Das von Hieber et al. aufgefundene Carben-Insertionsprodukt (CO)₅MnCH₃^[5] tritt bei den von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht unter den Endprodukten der Umsetzung auf.

Beim elektronenstoß-induzierten Zerfall von (1) im Massenspektrometer (Varian MAT CH 5; P_E=70 eV, E_m=300 μA, T_Q=80°C, Direkteinlaß: T=50°C) verliert das Molekül-Ion (m/e=432) zunächst sukzessive zehn CO-Gruppen, wobei das Fragment-Ion [M-9CO]⁺ (m/e=180) die Basislinie repräsentiert; der weitere Abbau von Mn₂CH₂N₂⁺ verläuft über MnCH₂N₂⁺ zu MnCH₂⁺ (m/e=69, rel. Int. 52%). Daneben wird eine von (CO)₅MnCH₂N₂⁺ (m/e=237) ausgehende Zerfallsreihe einkerniger Ionen beobachtet.

Da im ¹H-NMR-Spektrum von (1) jedoch erstaunlicherweise keine Protonensignale gefunden werden konnten, führten wir auch eine vollständige dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durch^[6]. Sie beweist, daß intaktes Diazomethan in einen Zweikernkomplex eingebaut wird, wo es als Teil

[*] Dr. W. A. Herrmann [*], H. Biersack, Dr. K. K. Mayer und Dr. R. D. Minard [**]
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, 8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler und Dipl.-Chem. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg 1

[+] Korrespondenzautor [**].

[**] Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania 16802 (USA).

eines ungewöhnlichen Vierrings (der durch Umwandlung einer Metall-Carbonyl-Gruppe in eine Acyl-Funktion zustandekommt) eine $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -mit einer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe verknüpft. Das Brückenligand-System ist einschließlich seiner beiden röntgenographisch lokalisierten Wasserstoffatome coplanar (Abb. 1).

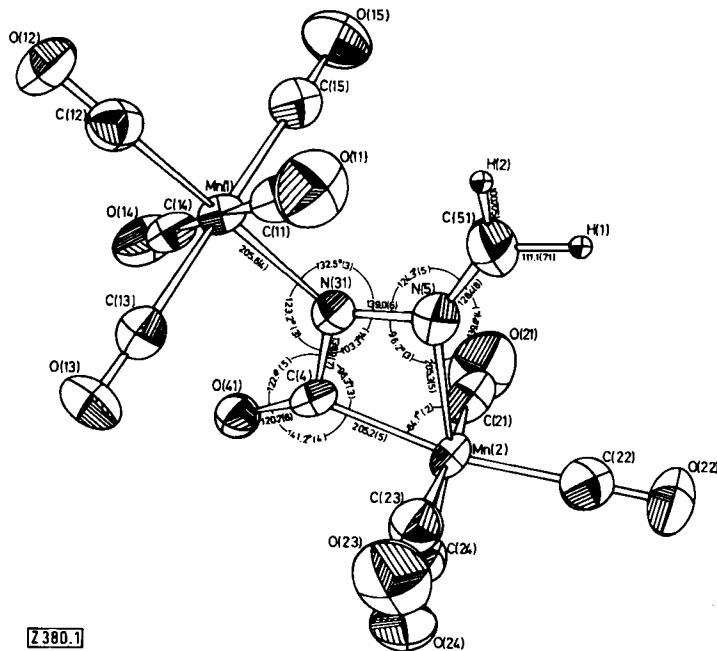


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls (1). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind alle Atome maßstabsgetreu gezeichnet (Bindungslängen in pm).

Anhand dieser Strukturdaten lassen sich auch die IR-Spektren von (1) interpretieren: Die intensiven Banden bei 1644 und 1575 cm^{-1} (KBr) sind den Valenzschwingungen der ketonischen CO - bzw. der $\text{N}=\text{CH}_2$ -Gruppe zuzuordnen. Von den für ein Molekül der Symmetrie C_s aufgrund der Schwingungsanalyse möglichen neun IR-aktiven Valenzschwingungen ($7\text{A}' + 2\text{A}''$) der terminalen CO -Gruppen treten acht als separierte Banden auf (2122 s, 2086 m, 2062 ss-s, 2036 sst, 2027 sst, 2005 st-sst, 1988 sst und 1966 cm^{-1} sst; Cyclohexan).

Die zu (1) führende Reaktion ist das erste Beispiel für die Koordination von Diazomethan an Metall-Zentren über seine beiden Stickstoffatome. Sie macht deutlich, daß der Basizität des Kohlenstoffatoms nicht unbedingt die Schlüsselaktion der besonderen Reaktivität von Diazomethan gegenüber Metallverbindungen zukommen muß. Die primären Reaktionsschritte können sich nach unseren Befunden ebenso ausschließlich an der Diazo-Funktion abspielen, sofern die strukturchemischen Voraussetzungen hierfür seitens der Organometall-Komponente gegeben sind.

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 380]

- [1] 11. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. – 10. Mitteilung: W. A. Herrmann, Chem. Ber. 108, 3412 (1975).
- [2] M. F. Lappert u. J. S. Poland, Adv. Organometal. Chem. 9, 397 (1970); P. W. Jolly u. G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I. Academic Press, New York 1974.
- [3] W. A. Herrmann, B. Reiter u. H. Biersack, J. Organometal. Chem. 97, 245 (1975).
- [4] Daneben konnten drei weitere neue Komplexe isoliert und durch Elementaranalyse, spektroskopische Untersuchungen sowie Röntgen-Strukturanalyse identifiziert werden. W. A. Herrmann, M. L. Ziegler u. K. Weidenhammer, noch unveröffentlicht.
- [5] W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 12b, 478 (1957); Justus Liebigs Ann. Chem. 618, 24 (1958); DBP 1053504 (1959), BASF; Chem. Abstr. 55, 9282 (1961).

- [6] Die Verbindung kristallisiert aus Methylenchlorid/Aceton (1 : 1; -35°C) monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^1 \cdot P2_1/c$ mit $a = 1052.6(3)$, $b = 1062.0(1)$, $c = 1429.5(7)$ pm; $\beta = 93.62(5)^\circ$; $Z = 4$. Es wurden 2932 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gemessen und in der üblichen Weise korrigiert: $R = 4.6\%$.

Verwendung von vernetztem Poly-4-vinylpyridin als HCl-Acceptor^[**]

Von Manfred L. Hallensleben und Hellmuth Wurm^[*]

Bei der Synthese hydrolyseempfindlicher organischer Verbindungen wird die freierwerdende HCl in der Regel durch tertiäre Amine, Anilin oder Pyridin in Salze übergeführt, die sich durch Filtration im allgemeinen aber nicht quantitativ abtrennen lassen. Dies stört insbesondere bei der Synthese und Reinigung kleiner Substanzmengen.

Vernetzte Polymere sind generell in allen Lösungsmitteln unlöslich und quellen lediglich mehr oder minder stark. Wird HCl an eine vernetzte Stickstoffbase gebunden, so kann das entstandene Salz^[1] leicht und quantitativ durch Filtration oder Zentrifugation aus der Reaktionslösung entfernt werden.

Wir haben zuverlässige Verfahren zur Synthese eines geeigneten vernetzten Poly-4-vinylpyridins und dessen Regenerierung entwickelt. Dieses Gel kann in allen organischen Lösungsmitteln verwendet werden, wobei polare Lösungsmittel das Gel anquellen und damit seine Kapazität erhöhen.

Vernetztes Poly-4-vinylpyridin

20 g (0.19 mmol) frisch über KOH destilliertes 4-Vinylpyridin, 1.4 g frisch unter N_2 destilliertes technisches Divinylbenzol (enthält ca. 50 % *p*-Ethylvinylbenzol, Rest *m*- und *p*-Divinylbenzol) und 328 mg Azoisobutyronitril (kristallisiert aus Ether, 0.1 Mol-% bezogen auf 4-Vinylpyridin) werden zusammen mit 750 ml dest. Wasser kräftig verrührt. Man leitet 1 h lang N_2 hindurch und erhitzt danach 30 h im Thermostaten auf 60°C . Nach dem Abkühlen wird das Wasser abgegossen und das Gel zur Entfernung löslicher Anteile in einem geräumigen Extraktionsapparat nach Kutscher-Steudel mit Methanol extrahiert. Anschließend wird es im Hochvakuum bei 64°C getrocknet; Ausb. 17–18 g.

N-Trimethylsilylbenzamid

Zu einer bei 40°C gerührten Mischung von 6.7 g (55 mmol) trockenem Benzamid und 6.3 g (60 m Äquivalente) vernetztem Poly-4-vinylpyridin in 120 ml trockenem Chloroform wird eine Lösung von 6.6 g (65 mmol) Trimethylchlorsilan in 30 ml trockenem Chloroform getropft. Man röhrt 30 min und filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine Glasfritte. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt praktisch reines *N*-Trimethylsilylbenzamid. – Die Regenerierung des HCl-Acceptors erfolgt zweckmäßigerverweise durch Verrühren des Gels mit verd. methanolischer NaOH, Absaugen über eine Nutsche, Auswaschen mit Wasser und mit Methanol und anschließendes Trocknen im Hochvakuum.

Eingegangen am 15. Januar 1976 [Z 387]

[*] Dr. M. L. Hallensleben und Dipl.-Chem. H. Wurm
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Str. 31, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Komplexe von Metallsalzen mit Poly-4-vinylpyridin siehe H. G. Biedermann, J. Obwandner u. K. Wichmann, Z. Naturforsch. 27 b, 1332 (1972).