

DI-BENZOL-TECHNETIUM(I)-KATION IN WÄGBAREN MENGEN

ÜBER AROMATENKOMPLEXE VON METALLEN - LX¹

Chr. Palm und E.O. Fischer

Institut für anorganische Chemie der Universität München

F. Baumgärtner

Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München

(Received 2 March 1961)

IN EINER früheren Mitteilung² hatten wir erstmals über die Existenz eines Aromatenkomplexes des Technetiums 99 berichtet. Es gelang nun das dabei nachgewiesene Kation $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ in wägbaren Mengen darzustellen.

Vergleichbar optimalen Bedingungen der Di-benzol-chromsynthese³ wurden 3.2 g TcCl_4 ,⁴ 370 mg Al-Pulver, 16.7 g AlCl_3 und 12 ml Benzol (Molverhältnis 1:1:9:10) in einem rotierenden 80 ml Einschlusssrohr zwei Tage auf 135° erhitzt. Die summarische Reaktionsgleichung formulieren wir als



Das durch Hydrolyse bei 0° mit 30 ml CH_3OH und anschliessend 20 ml H_2O freigesetzte Komplexbildung wurde als Hexafluorophosphat gefällt. Aus 1.35 g Tc liessen sich so 1.29 g $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ erhalten. Die Ausbeute war damit wesentlich höher als bei dem Kation $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$.^{5,6}

¹ LIX Mitteilung: E.O. Fischer und A. Treiber, Z. Naturf. im Erscheinen.

² F. Baumgärtner, E.O. Fischer und U. Zahn, Chem. Ber. 94, 2198 (1961).

³ E.O. Fischer und J. Seeholzer, Z. Anorg. Chem. 312, 244 (1961).

⁴ Dargestellt aus 1.35 g Technetiummetall durch direkte Chlorierung bei 300°; darüber soll gesondert berichtet werden.

⁵ E.O. Fischer und A. Wirzmüller, Chem. Ber. 90, 1725 (1957).

⁶ Lit.⁵ 2% Ausb.; diese konnte jetzt auf 7% erhöht werden.

Nach Umfällen aus Aceton-Äther war das $[\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ analysenrein; (Gef: Tc, 24.57; C, 36.60; H, 3.09. Ber: Tc, 24.73; C, 36.02; H, 3.02). Seine Farbe ist schwach gelbgrün, $\log \epsilon_{400\text{ m}\mu} = 1.98$. Es ist luft-, säuren- und basenbeständig, diamagnetisch und zersetzt sich bei $\sim 250^\circ$.

Das I.R. Spektrum beweist die praktisch völlige Analogie zu $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$. Die charakteristischen Banden⁷ (in cm^{-1} , Werte von $[\text{Re}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{PF}_6$ in Klammern) liegen bei 3096s (3086), 1443s (1473), 1157ms (1155), 1146ms (1142), 1022ms (1019), 978ms (979), 919s (923), 836ss $[\text{PF}_6]^-$ (834), 778s (777), 740ms (740). Debye-Scherrer Aufnahmen⁸ erwiesen auch Isomorphie des Technetium- und Rheniumkomplexes. Das Protonenresonanzspektrum zeigt ein verbreitertes, teilweise aufgespaltenes Signal $\tau = 4.64$ (Re: $\tau = 4.57$ scharf!). Die Signalbreite und teilweise Aufspaltung ist möglicherweise auf den hohen Kernspin zurückzuführen.

Die nun makroskopisch verfolgbaren Eigenschaften des Di-benzol-technetium(I)-kations stimmen mit den bei der Elementumwandlung gemachten Erfahrungen² überein und reihen die Verbindung harmonisch in die bekannten isoelektronischen Übergangsmetall-benzolkomplexe⁷ ein.

Die präparativen Untersuchungen wurden zur Vorsicht im geschlossenen System und unter Stickstoff ausgeführt.

⁷ E.O. Fischer und H.P. Fritz, Angew. Chem. 73, 353 (1961).

⁸ R. Schneider, noch unveröffentlichte Untersuchungen.