

NOTIZEN

„Rheniumcarbonylwasserstoff“
und Methylpentacarbonylrhenium

Von W. HIEBER und G. BRAUN

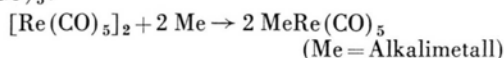
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH. München
(Z. Naturforschg. **14b**, 132–133 [1959]; eingegangen am 8. Januar 1959)

Im Anschluß an Untersuchungen über Manganpentacarbonylwasserstoff, $\text{HMn}(\text{CO})_5$, und Alkylmangancarbonyle, $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{R}$, gelang erstmals die Darstellung von Hydrogenpentacarbonylrhenium(-I), $\text{HRe}(\text{CO})_5$, und Methylpentacarbonylrhenium, $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$, aus Alkalipentacarbonylrhenat(-I). Das Hydrid $\text{HRe}(\text{CO})_5$, eine luftempfindliche, bei gewöhnlicher Temperatur farblose Flüssigkeit, zersetzt sich erst oberhalb 100° in dimeres Rheniumpentacarbonyl und Wasserstoff. Die in farblosen Kristallen anfallende Methylverbindung ist sehr stabil, leicht flüchtig und schmilzt bei 120° . Insgesamt zeigen die Carbonylhydride und „Organometallcarbonyle“ von Mangan und Rhenium hinsichtlich ihrer Beständigkeit ein typisches Sonderverhalten.

Bei Hochdrucksynthesen von Rheniumpentacarbonyl aus feuchtem Re_2S_7 und CO wurde bereits früher¹ das Auftreten einer leichtflüchtigen, durch ihren unangenehmen Geruch ausgezeichneten Rheniumverbindung beobachtet; auf Grund der allgemeinen Bauprinzipien der Metallcarbonylkomplexe konnte man annehmen, daß es sich um Rheniumpentacarbonylwasserstoff, $\text{HRe}(\text{CO})_5$, eine Verbindung abgeschlossener, edelgasähnlicher Konfiguration handle. Über die „Basenreaktion“, die bei Kobalt-², Eisen-³ und Mangancarbonyl⁴ zur Bildung der betreffenden Carbonylmetallate, nach dem Ansäuern zu den entsprechenden Carbonylhydriden führt, ist $\text{HRe}(\text{CO})_5$ nicht zugänglich; vielmehr reagiert $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Alkalilauge unter Bildung eines zweikernigen μ -Dioxohydrogen-octacarbonyl-Komplexes⁵.

Nachdem in letzter Zeit gezeigt wurde, daß Alkalicarbonylmetallate unmittelbar durch Einwirkung von feinverteiltem Alkalimetall oder Alkali amalgam auf Carbonyle wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁶, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁷ oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁴ in indifferenten Mitteln entstehen, lag es nahe, derartige Umsetzungen auch mit Rheniumcarbonyl zu untersuchen.

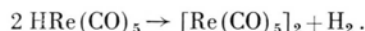
Das farblose, dimer gebaute Rheniumpentacarbonyl wird mit 1-proz. Natriumamalgam in Tetrahydrofuran glatt zu *Natriumpentacarbonylrhenat* (-I) reduziert, das je nach den Trocknungsbedingungen in Form einer Anlagerungsverbindung mit 1–2 Mol Tetrahydrofuran an $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ anfällt; aus $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ und 0,5-proz. Lithiumamalgam in Diäthyläther resultiert reines $\text{LiRe}(\text{CO})_5$:



Die Natriumverbindung ist gut in Tetrahydrofuran, kaum in Diäthyläther löslich, während die Löslichkeit

des Lithiumsalzes auch in letzterem noch beträchtlich ist. Die Alkalipentacarbonylrhenate (-I) mit negativ aufgeladenem Zentralatom werden bereits durch Luft-sauerstoff leicht oxydiert; sie sind, wahrscheinlich infolge Beimengung von Spuren mehrkerniger Carbonylrhenat-Anionen wie $[\text{Re}_2(\text{CO})_9]^{2-}$, gelb.

Rheniumpentacarbonylhydrid läßt sich aus den erwähnten Alkalisalzen, wie $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ und $\text{LiRe}(\text{CO})_5$, mit konz. Phosphorsäure austreiben. Das leichtflüchtige Carbonylhydrid wird dabei im Vakuum in einer vorgelegten Kältefalle kondensiert. $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ist nur eine äußerst schwache Säure, wäßrige Lösungen des Natriumsalzes reagieren infolge Hydrolyse stark alkalisch; das dabei abgeschiedene, wasserunlösliche Carbonylhydrid kann im Stickstoffstrom in einer tiefgekühlten Vorlage ausgefroren werden. In seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften ist Rheniumcarbonylwasserstoff weitgehend ähnlich dem Manganpentacarbonylhydrid⁴. Die luftempfindliche, farblose Flüssigkeit von charakteristischem, widerwärtigem Geruch zersetzt sich erst nach längerem Erwärmen auf ca. 100° quantitativ in farbloses, kristallines Rheniumcarbonyl und Wasserstoff, entspr.



110,3 mg Subst.: 109,9 mg $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$; 3,77 Nml H_2
 $\text{HRe}(\text{CO})_5$ (327,28) Ber. Re $(\text{CO})_5$ 99,69 H 0,308,
 Gef. Re $(\text{CO})_5$ 99,64 H 0,305.

In Analogie zur Bildungsweise von Methylkobalt-tetracarbonyl⁶ und der Darstellung der Alkylmangancarbonyle^{4,8} reagiert Natriumpentacarbonylrhenat (-I) mit Methyljodid zu *Methylpentacarbonylrhenium*, $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$, einem neuen Vertreter der „Organometallcarbonyle“:



Eine Lösung des Natriumsalzes in Tetrahydrofuran wird mit annähernd der theoretisch benötigten Menge CH_3J umgesetzt. Das entstandene, leichtflüchtige $\text{CH}_3\text{Re}(\text{CO})_5$ wird im Vakuum zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert und aus dem Solvens durch Zugabe von H_2O ausgefällt. Die Methylverbindung sublimiert im Vakuum in farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen, schmilzt bei 120° und zersetzt sich oberhalb ca. 140° langsam unter Dunkelfärbung. Sie ist im Gegensatz zum Carbonylhydrid sogar beständig gegenüber Luftsauerstoff.

$\text{H}_3\text{CRe}(\text{CO})_5$ (341,39)
 Ber. Re 54,57 C 21,11 H 0,88 O 23,44,
 Gef. Re 54,50 C 21,24 H 0,84 O 23,60.

[1956]. — Auch die *Hexacarbonyle der Chromgruppe* [einschließlich $\text{Cr}(\text{CO})_6$] schließen sich in dieser Hinsicht sinngemäß dem Rheniumcarbonyl an; hierüber wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

⁶ W. HIEBER, O. VOHLER u. G. BRAUN, Z. Naturforschg. **13b**, 192 [1958].

⁷ G. BRAUN, Diplomarbeit, TH. München 1958.

⁸ W. HIEBER u. G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 24 [1958].

¹ W. HIEBER u. H. FUCHS, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 262 [1941].

² W. HIEBER, J. SEDLMEIER u. W. ABECK, Chem. Ber. **86**, 705 (1953).

³ W. HIEBER, F. LEUTERT u. H. VETTER, Z. anorg. allg. Chem. **204**, 145 [1932]; **212**, 145 [1933].

⁴ W. HIEBER u. G. WAGNER, Z. Naturforschg. **12b**, 478 [1957]; **13b**, 339 [1958].

⁵ W. HIEBER u. L. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 205

Die Carbonylwasserstoffe und „Organometallcarbonyle“ von Mangan und Rhenium unterscheiden sich durch ihre auffallende *Stabilität* grundsätzlich von den

entsprechenden Verbindungen des Eisens und Kobalts. Über weitere Ergebnisse dieser Arbeiten wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclopentadien

VON E. O. FISCHER, U. ZAHN UND F. BAUMGÄRTNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität München (Z. Naturforschg. **14b**, 133 [1959]; eingegangen am 12. Dezember 1958)

Durch 24-stdg. Umsetzung von wasserfreiem RhCl_3 mit KC_5H_5 und C_5H_6 im Molverhältnis 1 : 10 : 10 in siedendem Dimethylglykoläther unter N_2 , Filtration der entstandenen tiefvioletten Lösung, Einengen derselben zur Trockene und Sublimation des Rückstandes erhielten wir bei Temperaturen von 180–220° in sehr geringer Menge ein gelbes, luftbeständiges Öl. Es ergab nach weiterer Reinigung und mehrfacher Resublimation bei 50–60° im Hochvakuum orangegelbe Kristalle vom Schmp. 118–120° in Ausbeuten von 1–2% (bez. auf Rh).

Analyse und Eigenschaften der Substanz entsprechen bisher noch unbekannt gewesenen Cyclopentadienyl-rhodium(I)-cyclopentadien.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ Ber. C 51,30 H 4,74 Rh 43,96.
Gef. C 50,92 H 4,68 Rh 44,40 (Rest).
Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol gef. 229, ber. 234,1.

Die in organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol oder Aceton sehr leicht, in Methanol und Äthanol nur mäßig mit orangeroter Farbe lösliche und darin auch an Luft leidlich beständige Verbindung ist diamagnetisch entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{294^\circ\text{K}} = (-123 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol},$$

$$\chi_{\text{Mol}}^{190^\circ\text{K}} = (-117 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

$$\text{bzw. } \chi_{\text{Mol}}^{77^\circ\text{K}} = (-108 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}^1.$$

¹ Nach Messungen von E. RIEGER, Physikal. Institut der T.H. München.

² J. CHATT u. L. M. VENANZI, Nature [London] **177**, 852 [1956].

Über die Reaktion aluminiumorganischer Verbindungen mit Organo(poly)siloxanen. Alkylaluminiumsilanolate

VON HERBERT JENKNER

Zentrallaboratorium der Kali-Chemie AG, Hannover (Z. Naturforschg. **14b**, 133–134 [1959]; eingeg. am 28. November 1958)

Organo(poly)siloxane reagieren mit Aluminiumalkyl, z. B. mit Aluminiumtriäthyl (AlR_3), leicht bei erhöhter Temperatur, wobei die sonst so stabile Si–O–Si-Bindung unter Bildung der bisher unbekannt Alkylaluminiumsilanolate gespalten wird. Untersucht wurde das Verhalten der am Aufbau von Siliconen beteiligten

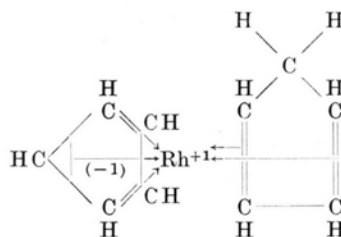
mono-di- und trifunktionellen Siloxane ($\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$, R_2SiO , $\text{RSiO}_{1,5}$) gegenüber Aluminiumtriäthyl bei Temperaturen bis ca. 250°. Zum Vergleich wurde außerdem SiO_2 mit in die Versuchsreihe einbezogen.

Während SiO_2 auch nach stundenlangem Erwärmen mit AlR_3 (180–230°) keinen Umsatz zeigte (als SiO_2 wurden Quarzsand, Aerosil sowie ein aus $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ gefälltes, getrocknetes Produkt verwendet), gelang die Aufspaltung der Siloxanbindungen von mono-di- und trifunktionellen Siloxanen leicht mit z. T. überraschendem Resultat:

1. Methylkieselsäure löst sich in AlR_3 beim Erhitzen auf 175° bereits nach kurzer Zeit, und man erhält nach Abkühlen und Hydrolyse der entstandenen Alkylalumi-

Das IR-Spektrum zeigt im KBr-Preßling einerseits die für einen über alle seine π -Elektronen gebundenen aromatisierten C_5H_5^- -Liganden charakteristischen Banden bei 3058, 1406, 1102, 1006 und 789 cm^{-1} . Andererseits beweist eine intensive Bande bei 2744 cm^{-1} das Vorliegen einer CH_2 -Gruppe und damit auch das Vorhandensein von C_5H_6 . Für die π -Bindung desselben als Dien und damit zweizähliger Neutralligand spricht vor allem eine „Doppelbindungs“-Bande bei 1448 cm^{-1} , die die für eine derartige Metall-Olefin-Komplex-Bindung charakteristische Verschiebung aufweist.

Wir fassen $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_5\text{H}_6$ demgemäß als 5-bindigen π -Komplex des Rh(I) mit nachfolgender Konstitution auf. Er dürfte dem schon früher bekannt gewordenen $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhC}_8\text{H}_{12}$ im Typ entsprechen².



Präparative Einzelheiten u. a. über das bei der Oxidation entstehende Folgeprodukt $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus}$ sowie auch die Frage einer eventuellen Identität mit dem kürzlich von uns auf Grund einer Neutronenbestrahlung von $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ postulierten $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^3$, ferner auch über hellgelbliches $\text{C}_5\text{H}_5\text{IrC}_5\text{H}_6$ werden an anderer Stelle ausführlich behandelt werden.

Wir danken dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für wertvolle Unterstützung.

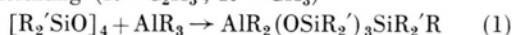
³ F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER u. U. ZAHN, Chem. Ber. **91**, 2336 [1958].

niumsilanolate ein Gemisch verschiedener Methyläthylsiloxane bzw. -silanole².

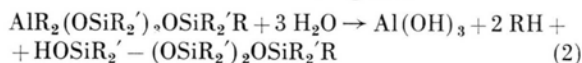
2. Dimethylpolysiloxanöle (100 c. P. 20°) reagieren schon bei Zimmertemperatur mit Aluminiumtriäthyl in unerwarteter Weise: Man erhält bei Zugabe von z. B. 3–5% AlR₃ in wenigen Min. ein farbloses, elastisches Gel³, ein Effekt, der sonst meist erst durch Zugabe von z. B. starkem Alkali bei viel höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer erreicht wird.

Erhitzt man jedoch Dimethylpolysiloxanöl bzw. -gele oder -kautschuk mit Aluminiumtriäthyl auf 175°, so gehen diese ebenfalls in Lösung⁴. Durch Hydrolyse erhält man stärker alkylierte, aber niedriger molekulare Methyläthylpolysiloxane bzw. -silanole, welche zum Unterschied vom Ausgangsprodukt durch Vakuumdestillation restlos zwischen 60 und 200° übergehen.

Cyclische Dimethylpolysiloxane, wie z. B. Octamethylcyclotetrasiloxan, reagieren in gleicher Weise. So erhält man z. B. bei der Umsetzung von 1 Mol Octamethylcyclotetrasiloxan mit 1 Mol Aluminiumtriäthyl gemäß der Gleichung (R = C₂H₅, R' = CH₃)



u. a. Diäthylaluminiumoctamethyläthyltetrasiloxanolat⁵. Durch Hydrolyse der nach Gl. (1) erhaltenen Alkylaluminiumsilanolate erhält man gemäß

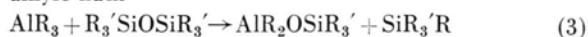


Silanole bzw. durch deren Kondensation lineare Octasiloxane.

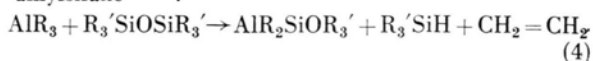
3. Auch Hexaorganodisiloxane setzen sich mit Aluminiumtriäthyl bei erhöhter Temperatur um^{6, 7}.

In Analogie zum Reaktionsverlauf der bisher untersuchten Organosiloxane (Methylkieselsäure bzw. Di-

methylpolysiloxane) war zu erwarten, daß außer Dialkylaluminiumtrialkylsilanolaten auch Siliciumtetraalkyle nach



entstehen sollten. Statt dessen erhält man jedoch Trialkylsilane^{8–10}:



Infolge der Stabilität der Hexaorganodisiloxane wird nämlich hier eine Reaktionstemperatur benötigt, bei der Aluminiumtrialkyle (ab Aluminiumtriäthyl; Aluminiumtrimethyl zeigt nicht diese Reaktion) unter Olefinentwicklung in Dialkylaluminiumhydride gespalten werden^{11, 12}, welche ihrerseits sofort die Si–O–Si-Bindung angreifen. Zur Herstellung von Dialkylaluminiumtrialkylsilanolaten ist es daher auch möglich, Dialkylaluminiumhydride selbst mit Hexaorganodisiloxanen umzusetzen^{13, 14}.

Nach diesen Methoden lassen sich leicht die verschiedensten Dialkylaluminiumtrialkylsilanolate herstellen, z. B. das bisher nicht beschriebene Diäthylaluminiumtrimethylsilanolat, (C₂H₅)₂Al–O–Si(CH₃)₃, (K_{P18} 135–140°, bei Zimmertemperatur farblose Kristalle), Diäthylaluminiumtriäthylsilanolat (K_{P16} 193 bis 197°), Chlor-äthyl-aluminiumtrimethylsilanolat (aus AlR₂Cl an Stelle von AlR₃) (K_{P1,5} 99–101°) und Diisobutylaluminiumtrimethylsilanolat (farblose Kristalle, K_{P1,5} 165 bis 170°).

Die genannten Alkylaluminiumsilanolate können u. a. als Alkylierungsmittel, als Komplexbildner, als Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter organischer Verbindungen oder als Ausgangssubstanzen zur Herstellung temperaturbeständiger Kunststoffe verwendet werden.

¹ Gefälltes, geglähtes SiO₂ setzt sich im Verlauf von mehrstdg. Erhitzen mit Grignard-Verbindungen in geringem Maße um: B. BARTOCHA, Diss., Marburg 1956.

² DP 954 645 der Kali-Chemie AG.

³ DP 1048 226 der Kali-Chemie AG.

⁴ Grignard-Verbindungen spalten ebenfalls Dialkylpolysiloxane: F. S. KIPPING u. I. E. HACKFORD, J. chem. Soc. [London] **99**, 138 [1911], s. auch Diss. BARTOCHA¹.

⁵ Organische Verbindungen der Atomgruppierung O-Si-O-Al-O werden auch als Alumo-Silicone bzw. Aluminosiloxane bezeichnet — E. WIBERG u. K. KANZLER, D. P. Anm. S 33 974 vom 19. 6. 53, Diss. K. KANZLER, Univ. München 1955; K. A. ANDRIANOW u. T. N. GANINA, Isw., Akad. Nauk SSSR 1956, Nr. 1, 74 sowie K. A. ANDRIANOW u. Mitarb. Dokl. Akad. Nauk **112**, 1050 [1957], s. auch 1021 [1955]. Infolge ihrer verhältnismäßig leichten Hydrolysierbarkeit, welche den Aluminiumalkoholaten, nicht aber den Siliconen, eigen ist, dürften diese Verbindungen besser als „Aluminiumsilanolate“ definiert sein.

⁶ Über die Spaltung von Hexaorganodisiloxanen mit Aluminiumchlorid bzw. -bromid, welche u. a. zur Verbindung der Formel R₂SiO AlCl₂(Br)₂ führen, s. N. F. ORLOW, Dokl. Akad. Nauk **114**, 1033 [1957].

⁷ Die Spaltung von Dimethylpolysiloxanen mittels BCl₃ beschreiben P. A. McCUSKER u. Th. OSTDICK, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1103 [1958].

⁸ DP 1009 631 der Kali-Chemie AG.

⁹ H. GILMAN u. Mitarb. (J. org. Chemistry **19**, 419 [1954]) beschreiben die Spaltung von Hexaphenyldisiloxanen mit Lithiummethyl bzw. -arylen. Es entstehen hierbei neben Lithiumsilanolaten Siliciumtriaryllalkyle bzw. Siliciumtetraaryle. Lithiumäthyl bzw. höhere Lithiumalkyle dürften hingegen analog zu Gl. (4) ebenfalls Triorganosilane liefern. — Nach KIPPING⁴ werden Hexaorganodisiloxane nicht durch Grignard-Verbindungen gespalten, BARTOCHA¹ beschreibt hingegen deren Spaltung unter Bildung von SiR₄.

¹⁰ Aus Diphenyldisiloxan läßt sich mittels Methylmagnesiumbromid Phenylsilan herstellen, der Reaktionsmechanismus ist hier jedoch ein anderer: M. C. HARVEY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1437 [1957].

¹¹ Die Reduzierung von Chloral mittels Aluminiumtriäthylätherat beschreibt H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. N. F. **147**, 226 [1937]. Hierbei wird trotz wesentlich erniedrigter Reaktionstemperatur Äthylen abgespalten; eine thermische Aufspaltung der gegenüber Aluminiumtrialkylätheraten noch beständigeren Aluminiumtrialkylätheraten kommt hier noch nicht in Betracht.

¹² Zinkdiäthyl reagiert mit Chloral ebenfalls unter Äthylenentwicklung: K. GARZAROLLI u. K. GARZAROLLI-THURNLACKH, Liebigs Ann. Chem. **210**, 64 [1881].

¹³ DP 1033 660 der Kali-Chemie AG.

¹⁴ Auch LiAlH₄ eignet sich zur Aufspaltung von Organosiloxanen: G. FRITZ, Angew. Chem. **1955**, 709.