

## HEINZ P. FRITZ

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

## IR-Untersuchungen an Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen

Aus den Anorganisch-Chemischen Instituten der Universität und der  
Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 5. November 1958)

Die von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  bekannte Frequenzuordnung wird auf 19 Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen ausgedehnt. Zur Charakterisierung von  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden werden 5 Frequenzbereiche angegeben und Abweichungen von der  $D_{5h}$ -Symmetrie diskutiert. An Hand bestimmter Schwingungen kann, ohne im Bereich des CsBr-Prismas zu messen, eine ungefähre Aussage über den salzartigen bzw. kovalenten Bindungstyp der Verbindungen gemacht werden. Ein aromatischer Charakter des nicht  $\pi$ -gebundenen  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ -Ions ist auf Grund des IR-Spektrums in Frage gestellt.

Seit der Auffindung des Ferrocens,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , wurden verschiedentlich bereits Arbeiten über IR-Untersuchungen dieser Verbindungsklasse veröffentlicht, deren Ergebnisse in jüngster Zeit auch zusammengefaßt wurden<sup>2)</sup>. Vermessen wurden dabei vor allem die ungeladenen Di-cyclopentadienyle von Fe, Ru und Ni. Weiterhin erschien eine Arbeit über die Lage der CH-Valenzschwingungen der Cyclopentadienyl-Verbindungen von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{TiC}_5\text{H}_5$  im Dampfzustand<sup>3)</sup>.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich für die Liganden die Symmetriegruppe  $D_{5h}$ , für die Gesamtmoleküle der Di-cyclopentadienyle wurde die Punktgruppe  $D_{5d}$  abgeleitet<sup>2)</sup>. Das Gesamtmolekül ist demnach zentrosymmetrisch gebaut, und die Ringe liegen parallel<sup>4)</sup>. Außerdem wurden von einer Reihe von organischen und anorganischen Ferrocenderivaten, wie z. B. von Cyclopentadienyl-Metall-Carbonylen<sup>5)</sup>, IR-Spektren angegeben.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Untersuchungen auf eine größere Zahl von reinen Cyclopentadienyl-Verbindungen und „Hydriden“, darunter solche, die nur unter Luftausschluß zu handhaben sind<sup>6)</sup>, ausgedehnt.

1. FREQUENZUORDNUNG FÜR  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ -LIGANDEN

Da kein für sämtliche Substanzen gemeinsam geeignetes Lösungsmittel bekannt ist, wurden bis auf  $\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  sämtliche Verbindungen in KBr-Preßlingen vermessen. Die

1) XXV. Mittel.: E. O. FISCHER und H. P. HOFMANN, Chem. Ber. 92, 482 [1959].

2) E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON, Spectrochim. Acta [London] 10, 307 [1958].

3) F. A. COTTON und L. T. REYNOLDS, J. Amer. chem. Soc. 80, 269 [1958].

4) Nach G. L. HARDGROVE und D. H. TEMPLETON, University of California Research Laboratory 8141 [1957], liegen bei  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  die Ringe „auf Deckung“.

5) F. A. COTTON, A. D. LIEHR und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 1, 175 [1955].

6) Nach O. VOHLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957.

Einflüsse der Kristallstruktur wurden aus diesem Grund vernachlässigt, zumal die eigentlichen Gitterschwingungen ohnehin außerhalb des vermessenen Bereiches erscheinen dürften.

Wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, liegen die  $C_5H_5$ -Liganden offenbar nicht bei allen Metall-cyclopentadienylen gleichartig vor. So weichen die Spektren der Mono- und Tri-cyclopentadienyle zum Teil erheblich von denen der Di-cyclopentadienyle ab, aber selbst innerhalb dieser Gruppe bestehen Unterschiede.

Tab. 1. IR-Spektren von Metall-cyclopentadienylen <sup>a)</sup>

Os(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Ru(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr
		(3392)	(3380)	(3390)
3108	3097 m	3086 m	3041 m	3052 m
2907		2909		2891
	(2246)			(2380)
1777	1796	1767	1751	1770 m
.	.	.	.	.
1701	.	.	.	.
	1676	.	1650	1664 m
1629		1638		1562
		1454	1493	
1400 m	1410 s	1408 m	1411 m	1421 m
1337	1343			1331
1249	1252	1253	1252	1255
1187		1188		
			1153	
1098 ss	1101 s	1104 s	1103 m	1109 m
	1091			
1061	1062			
	1054	1054		
1048	1048		1038	1042
998 ss	1002 s	1001 s	995 s	1002 s
989 s	994			
	902			935
	866	854	866	891
876 m		844		
		**)	830	839
836	836			800
831 ss	821 s			
		814 ss	779 ss	772 ss
823 s	811 ss			
	716		(725)	
	(528)			
		491 s		
		475 ss		
	(446)			(355)
	(185)	(170)		(125)

<sup>a)</sup> Schwingungen ohne Intensitätsangabe treten schwach auf. m, s und ss bedeuten mittelstarke, starke bzw. sehr starke Absorption. Eingeklammerte Werte wurden entweder nicht selbst gemessen oder nur mit sehr schwacher Intensität.

<sup>\*\*)</sup> Im Gegensatz zu LIPPINCOTT und Mitarbb.<sup>2)</sup> konnte bei 834/cm bei drei Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Proben verschiedener Herkunft keine Bande gefunden werden.

Tab. 1. Fortsetzung 1

Mn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Sn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Pb(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr
(3532)	(3356)			
3027 m	3051 m	3086 s	3061	
2898		2929		2914 m
		(2100)		2851
	1719	1761	1739	
		1665		
1615 m	1629 m		(1631)	
		1580		
1501				
1451				
1418	(1430)	1422 m	1424 m	1418 m
	1397			1382
1363 m	1362 m	1359	1363 m	
1318				
	(1289)			
	1248			
	1232			
	1193			
	1091 s	1107 s	1112 m	1111 m
1060			1059	1057
	1038			
1001 s	989 s	1004 s	1003 s	1002 s
959	960		959	
911	914		914	913
891	890 m	890	891 m	898
864 m				
		842	835	836
824				
		799		
(769)		783 s	790 s	756 s
759				
739	769 ss	774 ss	754 ss	744 ss
		735		
659 m	663 s		664 m	663 m
612 m				
			544	

Von den für die Di-cyclopentadienyle insgesamt möglichen 57 Schwingungsfreiheitsgraden entfallen auf jeden der Ringe je 24 und auf die inneren Schwingungen des Moleküls (Ring-Metall-Ring) 9. Durch Entartungen treten in der Symmetriegruppe  $D_{5d}$  nur noch insgesamt 39 auf, von denen wiederum nur 10 IR-aktiv zu erwarten sind. Davon sind die 7 in Tab. 2 angegebenen Schwingungen den  $C_5H_5^-$ -Liganden zuzuordnen.

In den Tab. 3 und 4 sind die Schwingungen der Di- bzw. Mono- und Tri-cyclopentadienyle zusammengefaßt, die wohl den in Tab. 2 genannten entsprechen; die Spektren wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen.

Aus den Daten der Tab. 3 und 4 zeigt sich, daß die Frequenzen Nr. 1, 2, 3, 4 und 5 bei den verschiedenen Cyclopentadienylen praktisch konstant sind oder doch nur recht geringe Variationen aufweisen. Im Gegensatz hierzu findet man bei den  $\gamma_{CH}$ -Frequenzen Nr. 6 und 7 einen systematischen Gang bei der Abwandlung des Metallatoms. Insbesondere bei der intensiven Bande Nr. 7 ergibt sich, daß diese bei den in

Tab. 1. Fortsetzung 2

Be(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Mg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Hg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> KBr	Re(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H KBr	Rh(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ) KBr
3067 m	3063 m	3031 m	3034 m	3058 3030
2985				
2941 m	2913	2922 m	2915	2938 m
2898		2818	2855	2849 2744 s
	2658 2373 (2249) 2050			
			2032 2000	
		1811 1792		1786 1736
1733 1715 m	1751		1700 · · · 1600	1623
	1629 m	1624 m		
1524 m	1516			1448
1428		1441 s		
	1428 m		1408 m	1406
1400		1420 s 1385 s	1392	1382
1363 m	1364		1356 1340	1368 1344 1330
1305		1294		
	1257		1248	1251
1237 1196		1230		1239 m
		1111 1087		
1121 m	1108 1058		1096 s	1102 m 1065 m 1006 m
1014	1004 s	1027 s	995 s	
(988) 956	959	987 s 956 s	987 s	994 m
				934 920 m
	913 891	911 ss 887 ss	910 s	
		824 m 748 ss	851 m 833 m 816 s 795 s	789 ss 764
744 m 738 m	779 ss 758 ss 663 m 524 m 441 m			

Durchdringungskomplexen kovalent gebundenen Liganden einen wesentlich höheren Wert besitzt (bis zu 831/cm) als bei den salzartigen Verbindungen (vor allem bei

Tab. 1. Fortsetzung 3

$\text{Bi}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ Benzol	$\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ KBr	$\text{TlC}_5\text{H}_5$ KBr	$\text{KC}_5\text{H}_5$ KBr	$\text{C}_5\text{H}_6$ fl.
			3135	
	3081 m	3061	3021 m	3097 m
				3069 m
			3003	3044 m
2915 m	2932 m	2918	2907	2958 m
	2820			2888 m
				2718
			(2660)	2191
				1839
				1815
				1747
		1718		1721
			(1698)	
	1645		1642	1652
	1611		1618	
		1598 m		1590 m
			1577	
			1560	
			(1518)	
			1477 m	
1414 m	1436 m	1454 m	1457	
			1443 s	1436
		1427 m	1429	
		1380 m	1375	
	1357		1361 s	1364 ss
				1340
				1290
				1236 m
1079	1116	(1121)		1131
				1106
				1083
	1061		1053	1022
			1014	
966 m	1009 s	1003 s	1008 ss	999
	965 m			959 s
				913
886	891	888	887 m	890 ss
	869 m		854	
	810 m	815	812	817
			804	806 m
				756 m
(829)	787 s	753 s	731 ss	727
749 ss	766 ss	734 ss	701 ss	703
	669			668 ss
			661 m	662 ss

$\text{KC}_5\text{H}_5$ :701/cm). Die Grenze zwischen diesen beiden Möglichkeiten dürfte, auch auf Grund chemischer Befunde, etwa beim  $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$  mit 766 oder beim  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit 769/cm liegen. Insgesamt ist eine scharfe Abgrenzung naturgemäß nicht möglich, man muß vielmehr eher an einen stetigen Übergang denken. So ist  $\text{V}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  z. B. noch hydrolysenempfindlich, „salzartige“ Typen sind aber zum Teil sublimierbar, wie etwa  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

Tab. 2. Normalschwingungen der  $C_5H_5^\ominus$ -Liganden nach  $D_{5d}$ 

Nr.	Rasse	Schwingungsform
1	$A_{2u}$	CH-Valenz
2	$E_{1u}$	CH-Valenz
3	$E_{1u}$	asymm. CC-Valenz
4	$A_{2u}$	asymm. CC-Valenz
5	$E_{1u}$	CH-Deformation ( $\parallel$ )
6	$E_{1u}$	CH-Deformation ( $\perp$ )
7	$A_{2u}$	CH-Deformation ( $\perp$ )

Tab. 3. IR-aktive Normalfrequenzen der Cyclopentadienylringe in den Di-cyclopentadienylen

	1	2	3	4	5	6	7
$Os(C_5H_5)_2$	3108	2907	1400	1098	998	838	831 823
$Ru(C_5H_5)_2$	3097	—	1410	1101	1002	836	821 811
$Fe(C_5H_5)_2$	3086	2909	1408	1104	1001	(834)	814
$Co(C_5H_5)_2$	3041	—	1411	1103	995	830	779
$Ni(C_5H_5)_2$	3052	2891	1421	1109	1002	800	772
$Mn(C_5H_5)_2$	3027	2898	1418	—	1001	(769)	739
$Cr(C_5H_5)_2$	3051	—	(1430)	1091	989	(769)	769
$V(C_5H_5)_2$	3086	2929	1422	1107	1004	783	774
$Sn(C_5H_5)_2$	3061	—	1424	1112	1003	790	754
$Pb(C_5H_5)_2$	—	2914	1418	1111	1002	756	744
$Be(C_5H_5)_2$	3067	2941	1428 (1400)	1121	1014 (988)	744	738
$Mg(C_5H_5)_2$	3063	2913	1428	1108	1004	779	758
$Hg(C_5H_5)_2$	3031	2922	1441 1420	1111 1087	1027 987	(748)	748
$Re(C_5H_5)_2H$	3034	2915	1408	1096	995 987	816	795
$Rh(C_5H_5)(C_5H_6)$	3058 3030	2938	1406	1102	1006 994	789	764

Tab. 4. IR-aktive Normalfrequenzen der  $C_5H_5^\ominus$ -Liganden in einigen Mono- und Tri-cyclopentadienylen

	1	2	3	4	5	6	7
$Bi(C_5H_5)_3$	—	2915	1414	1079	966	(829)	749
$La(C_5H_5)_3$	3081	2932	1436	1116	1009	787	766
$Tl(C_5H_5)$	3061	2918	1427	(1121)	1003	753	734
$K(C_5H_5)$	3135 (3021)	2907	1443	1059	1008	731	701
$C_5H_6$	3097 3069 3044	2959 2888	1436	1131 1106 1083	959	756	668 662

Die Deutung der eben diskutierten Bande Nr. 7 war nicht immer einheitlich. Während einerseits diese Frequenz, wie es auch hier erfolgt, der  $A_{2u}$ - $\gamma_{CH}$ -Schwingung zugewiesen wird<sup>2)</sup>, wurde andererseits<sup>7)</sup> wegen der starken Verschiebung bei Variation

<sup>7)</sup> J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL, J. chem. Physics 23, 954 [1955].

des Metalls diese Frequenz einer Metall-Ring-Schwingung zugeordnet. Dagegen läßt sich anführen, daß beide  $\gamma_{\text{CH}}$ -Frequenzen mit zunehmender Masse des Metallatoms zu- und nicht abnehmen. Das Vorliegen einer derartigen Frequenz in einem so kurzwelligen Bereich ist zudem recht unwahrscheinlich. Metall-Kohlenstoff-Schwingungen treten in Durchdringungskomplexen normalerweise erst unterhalb von 600–500/cm auf; außerdem ergab sich bei der Messung von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$  eine Verschiebung um den  $\frac{\nu_i \cdot \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2}{\nu_i \cdot \text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2}$ -Faktor 1,27, d. h., es liegt hier mit Sicherheit eine CH-Schwingung vor.

Metall-Kohlenstoff-Frequenzen werden erfahrungsgemäß nur wenig durch Deuterierung des Liganden beeinflusst. Ihr Verschiebungsfaktor beträgt  $1 - 1,05^2$ . Die Intensität der  $\text{E}_{1u}$ - $\gamma_{\text{CH}}$ -Schwingung (Nr. 6) ist gewöhnlich geringer als die der  $\text{A}_{2u}$ -Bande (Nr. 7), sie zeigt einen ähnlichen Gang bei der Variation des Zentralmetalls.

Dagegen zeichnet sich die um 1000/cm auftretende  $\text{E}_{1u}$ - $\delta_{\text{CH}}$ -Schwingung (Nr. 5) durch bemerkenswerte Lagekonstanz aus. Sie ist typisch für einen unsubstituierten Cyclopentadienyl-Fünfring, denn sie verschwindet, sobald in Metall-di-cyclopentadienlen beide Ringe durch irgendwelche Liganden substituiert werden.

In den in beiden Ringen substituierten Metall-di-cyclopentadienlen fehlt ebenfalls die bei 1100/cm erscheinende  $\text{A}_{2u}$ - $\nu_{\text{CC}}$ -Frequenz (Nr. 4). Die Intensität dieser asymmetrischen Ringdehnungsschwingung nimmt ganz auffallend mit der Zunahme des Salzcharakters ab. Während die Bande in Verbindungen wie  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  oder  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  stark bis sehr stark auftritt, erscheint sie bei den Tri-cyclopentadienlen schwach, um bei  $\text{TiC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{KC}_5\text{H}_5$  und auch im Spektrum des  $\text{C}_5\text{H}_6$  praktisch ganz zu verschwinden. Dies deutet wohl auf eine Abnahme der mit dieser Schwingung verbundenen Dipolmomentänderung hin.

Charakteristisch für den gleichseitigen, aromatischen Fünfring ist jedoch das Auftreten von nur einer „Doppelbindungs“-Bande (Nr. 3) im IR-Spektrum. Sie findet sich sehr intensiv bei 1400–1443/cm, während die vergleichbare Bande des freien Benzols ebenfalls intensiv bei 1485/cm erscheint. Der Gang dieser Frequenz bei Variation des Metallatoms (K: 1443, Os: 1400) deutet darauf hin, daß bei Knüpfung der kovalenten Bindungen zwischen Metall und Ligand die Festigkeit der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen des letzteren etwas abnimmt, was sich zwanglos durch die Beanspruchung der  $\pi$ -Elektronen in der Metall-Ligand-Bindung erklärt.

In Übereinstimmung damit kann  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  als der stabilste Komplex dieser Reihe betrachtet werden, was aus seiner hohen Bildungswärme zu entnehmen ist<sup>8)</sup>.

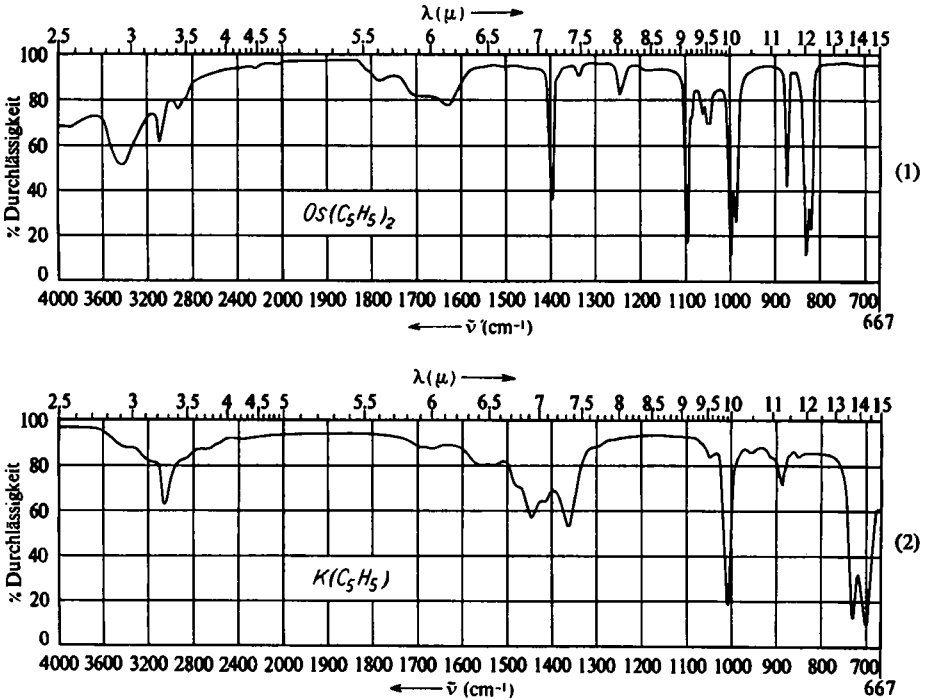
Wie schon früher<sup>2)</sup> für die Di-cyclopentadienyle von Fe, Ru und Ni gefunden worden war, tritt bei den Fünfring-Verbindungen ähnlich wie bei Benzolderivaten im Bereich von 1600–1800/cm immer eine Gruppe von mehreren Banden geringer Intensität auf. Dabei handelt es sich, wie aus der Verschiebung im Spektrum des  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{D}_5)_2$  hervorgeht, nach LIPPINCOTT um Kombinations- oder Oberschwingungen von nicht-ebenen CH- und Skelett-Deformationsfrequenzen.

Die beiden CH-Valenzschwingungen (Nr. 1 und 2) liegen in dem zu erwartenden Gebiet, und zwar erscheint die  $\text{A}_{2u}$ -Frequenz (Nr. 1) um 3060/cm und die  $\text{E}_{1u}$ -Frequenz (Nr. 2) um 2915/cm mit Abweichungen bis zu  $\pm 50$ /cm. Ihre Intensitäten sind

<sup>8)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchungen von G. BRENDL.

in KBr-Plättchen meist nicht sehr groß. Bei Messungen im Dampfzustand liegen sie bei etwas höheren Wellenzahlen<sup>2,3</sup>).

Die Abbild. 1 und 2 zeigen die Spektren von  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{K}\text{C}_5\text{H}_5$  als typischen Vertretern des kovalenten bzw. salzartigen Komplextyps.



Abbild. 1 und 2. IR-Spektren (fest in KBr) von 1.  $\text{Os}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , 2.  $\text{K}\text{C}_5\text{H}_5$

## 2. CHARAKTERISTISCHE BANDEN DER $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ -GRUPPE

Zur Charakterisierung der Cyclopentadienyl-Gruppe in einer unbekanntem Verbindung können somit im allgemeinen nur die Frequenzen 1, 3, 4, 5 und 7 der Tab. 2 herangezogen werden, da nur sie immer mit der nötigen Intensität auftreten. In Tab. 5 sind die fünf Frequenzbereiche aufgeführt, in denen stets gleichzeitig eine Absorptions-

Tab. 5. Charakteristische Banden der  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ -Gruppe (in KBr)

Nr.	Bereich	Intens.	Schwingungsart
1	3027 — 3108/ $\text{cm}$	m	CH-Valenz
2	1400 — 1443/ $\text{cm}$	m	CC-Valenz
3	1090 — 1112/ $\text{cm}$	m — ss	CC-Valenz
4	990 — 1009/ $\text{cm}$	s — ss	CH-Deformation ( $\parallel$ )
5	701 — 830/ $\text{cm}$	ss	CH-Deformation ( $\perp$ )

bande auftreten muß, damit man auf einen Fünfring in Form des  $\text{C}_5\text{H}_5^\ominus$ -Ions schließen kann. Aus Gründen, die noch erörtert werden sollen, treten in den angegebenen Be-



reichen vereinzelt *mehrere*, nicht nur eine Bande auf, vor allem bei Schwingung 3 der Tabelle 2.

Wie bereits angedeutet, gestattet der Gang der Bande Nr. 5 auch ohne Messungen im CsBr-Prismen-Bereich gewisse Aussagen über die wahrscheinliche Bindungsart bzw. den teilweisen salzartigen Charakter in den vermessenen Verbindungen.

### 3. ABWEICHUNGEN VON DEN SPEKTREN DES FERROCEN-TYPUS

Bei der Deutung des Auftretens mehrerer Frequenzen im Bereich der C=C-Doppelbindungsschwingungen (Nr. 2) um 1400/cm müssen zwei Effekte in Betracht gezogen werden.

Entweder können tatsächlich „echte“, fixierte Doppelbindungen in den Ringen vorliegen, was einer zweizähligen Symmetrie der Liganden entspräche, oder es kann unter Beibehaltung einer fünfzähligen Symmetrie des Kohlenstoff-Gerüsts die des Liganden-Moleküls als Ganzes erniedrigt sein, z. B. durch Heraushebung der H-Atome aus den Ringebenen<sup>9)</sup>. Dabei könnten die Symmetriegruppen  $C_s$ ,  $C_{2v}$  oder  $C_{5v}$  auftreten, je nachdem wie die H-Atome aus der Ringebene herausragen.

Bei Berücksichtigung des zweiten der genannten Effekte ist die völlig gleichmäßig erfolgende Heraushebung der Wasserstoffatome aus der Ringebene aus theoretischen Gründen am wahrscheinlichsten. Von den somit nach  $C_{5v}$  zu erwartenden IR-aktiven C=C-Valenzschwingungen würden wahrscheinlich die 2 im „ $D_{5h}$ - $C_5H_5$ “ aktiven  $A_{2u}$ - und  $E_{1u}$ -Frequenzen intensiver erscheinen als die 2 ursprünglich den Rassen  $A_{1g}$  und  $E_{1g}$  zugehörigen.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse und unter Berücksichtigung der genannten Gesichtspunkte kann man wohl für die Di-cyclopentadienyle von Os, Ru, Fe, Co und Ni wirklich das Vorliegen der Symmetriegruppe  $D_{5h}$  für die Liganden annehmen. Andererseits darf man aber nicht die von LIPPINCOTT<sup>2)</sup> und Mitarbb. am  $Fe(C_5H_5)_2$ ,  $Ru(C_5H_5)_2$  und  $Ni(C_5H_5)_2$  aufgefundenen Verhältnisse ohne weiteres auf die gesamten Metall-di-cyclopentadienyle übertragen.

Wenn auch die vorerst, meist wegen der Empfindlichkeit der Substanzen, geringe Qualität der Spektren der Komplexe von Bi, Sn, Pb, La und Be noch keine exakte Aussage zuläßt, so scheint doch bei ihnen, ebenso wie bei den Cyclopentadienyl-Verbindungen von Mn, Cr, V, Tl, Mg, Hg und K, auf Grund der erhaltenen Spektren diese Symmetrierniedrigung denkbar.

Jedoch lassen sich auch für die andere Möglichkeit, nämlich die Ausprägung einer Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen, durch Vergleich mit dem Spektrum des  $C_5H_6$  Gründe anführen. Einige sehr intensive Banden im IR-Spektrum des  $C_5H_6$  treten in den Spektren der Cyclopentadienyl-Komplexe ebenfalls auf, wenn auch mit etwas veränderter Lage und zum Teil wesentlich geringerer Intensität. Wie aus Tab. 6 zu entnehmen ist, läßt sich auf Grund dieses Vergleiches eine Trennung der rein koordinativ kovalent gebundenen Komplexe des Os, Ru, Fe, Co und Ni von den übrigen untersuchten Verbindungen rechtfertigen.

<sup>9)</sup> Im Zusammenhang damit erscheint die Feststellung interessant, daß Cyclopentan keine  $D_{5h}$ -Symmetrie besitzt. Die Möglichkeit eines gewellten Ringes wird für wahrscheinlicher erachtet, da die Auswahlregeln von  $C_s$  oder  $C_1$  dem gefundenen Spektrum besser entsprechen als die von  $D_{5h}$ . F. A. MILLER und R. E. INSKEEP, J. chem. Physics **18**, 1519 [1950].

So ergibt sich in Verbindung mit dem Gang der CH-Deformationsschwingungen eine Unterteilungsmöglichkeit in 3 Gruppen:

1. vorwiegend ionogene Verbindungen,
2. Übergangstypen,
3. vorwiegend kovalente Verbindungen.

In Tab. 6 wurde eine entsprechende Unterteilung vorgenommen.

Tab. 6. „C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>“-Banden in den Spektren der Metall-cyclopentadienyle

C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1364.5	959	890	668 662
K(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	1361	—	887	661
Tl(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )	1380	—	898	—
La(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1357	965	891	669
Bi(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	—	966	886	—
1. Be(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1364	956	(890)	661
Mg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1364	959	891	663
Hg(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1386	956	887	—
Sn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1363	959	891	664
Pb(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1382	—	898	663
V(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1359	—	890	—
Cr(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1363	960	890	663
2. Mn(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1363	959	891	659
Re(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> H	1356	—	—	—
Rh(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> )	1368	(934)	—	—
Ni(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	891	—
Co(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—
3. Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—
Ru(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—
Os(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—

Bei Be(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> scheint die Möglichkeit gegeben, daß ein C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Ring zentrisch π-gebunden und der andere σ-gebunden mit ausgeprägten Doppelbindungen vorliegt.

In der Rhodium-Verbindung dürfte ein π-gebundener C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Ligand und ein über die Doppelbindungen komplex gebundenes C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> vorhanden sein<sup>10</sup>. Dafür spricht neben dem Auftreten mehrerer Frequenzen des C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> die starke bei 2744/cm erscheinende CH-Valenzschwingung, die wohl von den Wasserstoffatomen der Methylengruppe des Cyclopentadiens herrührt.

Im Re(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>H weist das Fehlen jeglicher Bande in diesem Bereich auf das Vorliegen von zwei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>⊖</sup>-Liganden. Allerdings läßt sich die vorgeschlagene Doppelkegelstruktur<sup>11</sup> nicht ohne weiteres aus dem Spektrum folgern. Eigenartig ist die Aufspaltung der intensiven CH-Deformationsschwingungen, deren Ursache durch weitere Untersuchungen zu klären bleibt. Die beiden Banden bei 2032 und 2000/cm konnten neuerdings der Re—H-Bindung zugeordnet werden<sup>12</sup>.

Bei KC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> zeigen die zwischen 1361 und 1477/cm erscheinenden, zum Teil starken Banden, daß kein ferrocenartig gebundener Fünfring-Ligand anzunehmen ist. Ein

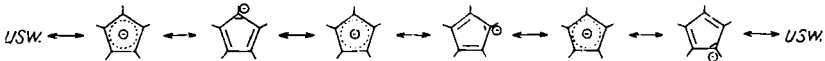
<sup>10</sup>) Noch unveröffentlichte Untersuchungen von U. ZAHN.

<sup>11</sup>) A. D. LIEHR, Naturwissenschaften **44**, 61 [1957].

<sup>12</sup>) M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 3916.

Vergleich mit dem Spektrum des  $C_5H_6$  stützt diese Auffassung dahingehend, daß man eher ein „metalliertes“ Cyclopentadien als die Struktur einer sonst meist angenommenen, fünfseitigen Pyramide diskutieren könnte. Zusammen mit den Befunden über die Adduktbildung des  $NaC_5H_5$  mit Maleinsäureanhydrid in Benzol<sup>13)</sup> darf man also wohl schließen, daß das  $C_5H_5^{\ominus}$ -Ion nur in  $\pi$ -Komplexen, wie z. B.  $Fe(C_5H_5)_2$ ,  $Ru(C_5H_5)_2$  oder  $Os(C_5H_5)_2$ , einen ausgeprägten aromatischen Charakter aufweist.

Beschreibt man die Bindungsverhältnisse des aromatischen Fünfringes durch eine Reihe mesomerer Formeln gemäß



so darf man wegen der oben angeführten Überlegungen bei den zu salzartigen Bindungsarten neigenden Komplexen, vor allem bei  $KC_5H_5$ ,  $Mg(C_5H_5)_2$ ,  $Hg(C_5H_5)_2$  und auch  $Be(C_5H_5)_2$ , eine verstärkte Beteiligung der Doppelbindungsstrukturen annehmen.

#### 4. INNERE SCHWINGUNGEN DER KOMPLEXE

Bei der Aufnahme der Spektren einiger repräsentativer Cyclopentadienyl-Verbindungen mit CsBr-Prisma, d. h. im Bereich von 650 bis ca. 285/cm, konnten beim Ferrocen die von LIPPINCOTT<sup>2)</sup> gefundenen Werte bestätigt werden. Wie Tab. 7 zeigt, fanden sich bei  $KC_5H_5$  und  $Mn(C_5H_5)_2$  keine, bei  $Sn(C_5H_5)_2$  nur eine schwache und bei  $Mg(C_5H_5)_2$  zwei mittelstarke Banden. Eine Zuordnung zu entsprechenden Frequenzen des  $Fe(C_5H_5)_2$ ,  $Ru(C_5H_5)_2$  und  $Ni(C_5H_5)_2$  liegt nahe.

Tab. 7. Innere Schwingungen einiger Metall-cyclopentadienyle \*)

Rasse	Schwingungsart	Ru	Fe	Ni	Mn	Sn	Mg	K
E <sub>1u</sub>	asymm. Ring – Metall-Kipp	(528)	491	(355)	—	544	524	—
A <sub>2u</sub>	asymm. Ring – Metall-Valenz	(446)	475	(355)	—	—	441	—
E <sub>1u</sub>	Ring – Metall – Ring-Deformation	(165)	(170)	(110)	—	—	—	—

\*) Einklammernte Werte von LIPPINCOTT<sup>2)</sup> angegeben.

Die Einbeziehung von energetisch höher liegenden d-Niveaus in die Bindung ist bei der  $C_5H_5^{\ominus}$ -Verbindung des Hauptgruppenelementes Mg durchaus anzunehmen. Gerade bei dieser Substanz, bei der die Parallelität der Ringe röntgenographisch gesichert ist, muß sie angenommen werden, da bei Beteiligung von d-Niveaus diese Parallelstellung bevorzugt ist<sup>14,15)</sup>.

Wenn bei  $KC_5H_5$ ,  $Sn(C_5H_5)_2$  und  $Mn(C_5H_5)_2$  die genannten Me—C-Schwingungen praktisch fehlen, darf man den Schluß ziehen, daß bei diesen Verbindungen elektrostatische Bindungskräfte vorherrschen. Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache des Vorhandenseins von Dipolmomenten bei  $Sn(C_5H_5)_2$  und  $Pb(C_5H_5)_2$ <sup>16)</sup> sowie

13) G. WILKINSON, F. A. COTTON und J. M. BIRMINGHAM, J. inorg. nucl. Chem. 2, 95 [1956].

14) E. RUCH, persönl. Mitteilung.

15) Vgl. auch J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. 52, 904 [1956].

16) E. WEISS, Z. anorg. Chem. 287, 236 [1956].

auch bei  $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>17)</sup>, dem ja keine d-Niveaus verfügbar sind. Bei rein elektrostatischer Bindung ergibt sich bevorzugt Schrägstellung der Ringe<sup>14)</sup>.

#### 5. EXPERIMENTELLES

Die vorliegenden IR-Untersuchungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, ausgeführt. Die Substanzen wurden bis auf die Bi-Verbindung, die in Benzol vermessen wurde, alle unter  $\text{N}_2$ -Schutz in KBr-Preßlingen untersucht.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. W. HIEBER, Techn. Hochschule München, und Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER, Universität München, danke ich verbindlichst für großzügige Unterstützung und Überlassung von Institutsmitteln, insbesondere der IR-Geräte.

Herrn Dr. O. VOHLER, München, bin ich für die Aufnahme eines Teils der Spektren zu Dank verpflichtet.

<sup>17)</sup> Noch unveröffentlichte Untersuchungen von S. SCHREINER.

## OTTO NEUNHOEFFER und VOLKMAR GEORGI

### Über in 2-Stellung äthynylsubstituierte N-Heterocyklen

### 2-Äthynyl-benzoxazol<sup>1)</sup>

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

(Eingegangen am 14. November 1958)

$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[benzthiazolyl-(2)]-propionsäure spaltet unter der Einwirkung von Alkalien keinen Bromwasserstoff, sondern Brom ab. *N*-Methyl-chinolon, *N*-Methyl-chinoliniumjodid und *N,N'*-Dimethyl-benzimidazolon reagieren mit den Monometallverbindungen des Acetylen nicht. Dagegen gelang die Umsetzung von 2-Chlor-benzoxazol mit Acetylen-natrium zum 2-Äthynyl-benzoxazol.

In 2-Stellung äthynylsubstituierte Heterocyklen sind mit Ausnahme des 3-Äthynyl-pyrazols, das R. KUHN und K. HENKEL<sup>2)</sup> aus Diacetylen und Diazomethan darstellten, bis jetzt nicht beschrieben. Zwar glaubten A. EINHORN und E. CARLIER<sup>3)</sup> durch Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[chinolyl-(2)]-propionsäure mit wässrigem Alkalicarbonat das 2-Äthynyl-chinolin erhalten zu haben, jedoch konnten A. A. ALBERTS und G. B. BACHMANN<sup>4)</sup> diese Angaben nicht bestätigen. Sie erhielten aus der genannten Säure mit verschiedenen Alkalien stets  $\beta$ -Chinolyl-acrylsäure. Bei dieser Reaktion wird also kein Bromwasserstoff, sondern Brom abgespalten. Unsere Versuche mit schmelzendem Alkali bestätigen diese Ergebnisse<sup>5)</sup>. Aus der neu dargestellten  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[benzthiazolyl-(2)]-propionsäure erhielten wir analog mit Alkalien verschiedener Konzentration und in verschiedenen Lösungsmitteln immer  $\beta$ -[Benzthiazolyl-(2)]-acrylsäure<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Diplomarbeit V. GEORGI, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 549, 279 [1941].

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 2897 [1890].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 57, 1286 [1935].

<sup>5)</sup> Zusammen mit EDITH RUSKE.

<sup>6)</sup> F. M. HAMER, J. chem. Soc. [London] 1952, 3197.