

Zugabe weiterer Diazomethanolösung ließ man nochmals durchreagieren, trennte dann den Äther ab und analysierte die wäßrigen Lösungen durch Elektrophorese auf Filterpapier. Die quartären Verbindungen der Mono- und Diamine wandern bei p_{H12} zur Kathode, während prim., sek. und tert. Amine hierbei am Start liegen bleiben; Betaine zeigen hier ebenfalls keine Wanderung, im Gegensatz zu den anodisch wandernden Aminosäureanionen. Die quartären Verbindungen wurden durch Besprühen mit Dragendorff-Reagenz¹⁵⁾ nachgewiesen. Folgende untersuchten Amine und Aminosäuren ließen sich, z. T. quantitativ, permethylieren: Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-methylamin, Mono-, Di- und Tri-äthylamin, Tri-n-butylamin, n-Amylamin, Äthylendiamin, Colamin, Piperidin, Anilin, Mono- und Dimethylanilin, p-Toluidin, Glycin, Alanin, Homoserin, Methionin, Lysin (2 Quartärisierungsprodukte). Am Äthylamin und Tributylamin wurde derselbe Quartärisierungsversuch in T-haltigem Wasser durchgeführt. Die quartären Ionen im Pherogramm wiesen deutliche Radioaktivität auf (Methanzählrohr). Quantitative Untersuchungen über die Einbaurate wurden nicht angestellt.

¹⁵⁾ R. MUNIER und M. MACHEBOEUF, Bull. Soc. Chim. biol. 31, 1144 [1949].

HEINZ P. FRITZ und ROLF SCHNEIDER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, II¹⁾

Spektren von Metall-cyclopentadienylen im langwelligen Infrarot

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. Februar 1960)

Es werden Auswahlregeln und spektrale Erwartungen für die Normalschwingungen der Molekülgerüste von Mono-, Di- und Tri-cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen verschiedener Strukturen und eine Reihe von Spektren im langwelligen Infrarot beschrieben. Diese werden diskutiert und dabei für die kovalenten Typen ungefähre Kraftkonstanten der Metall-Ring-Bindung angegeben.

Die theoretische Behandlung der Struktur und der Bindung der Metallcyclopentadienyle²⁾ ist heute in ein Stadium getreten, in dem es unerlässlich erscheint, durch Ergebnisse physikalisch-chemischer Messungen weitere Aussagen zu gewinnen. Da besonders die Natur der Metall-Ring-Bindung in verschiedenen Verbindungen noch lebhaft diskutiert wird, schien die Bestimmung der Normalschwingungen der Molekülgerüste, soweit sie uns heute mit Prismengeräten möglich ist, von großem Interesse. Gerade darüber lagen jedoch bisher nur wenige Messungen vor^{1,3)}.

¹⁾ H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959]; (wird in Zukunft als I. Mitteil. bezeichnet).

²⁾ Vgl. hierzu etwa die zusammenfassenden Artikel: a) M. E. DJATKINA, Usspechi chimii, XVII, [1958] Heft 1, 57. b) E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals in „Recent Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry“, Bd. 1, S. 55, Academic Press Inc., New York 1959; Herausgeber: H. J. EMELÉUS und A. G. SHARPE. c) G. WILKINSON und F. A. COTTON, Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds in „Progress in Inorganic Chemistry“, Vol. 1, S. 1, Interscience Publishers Inc., New York 1959; Herausgeber: F. A. COTTON, und die unterschiedliche Stellungnahme zu diesen Problemen.

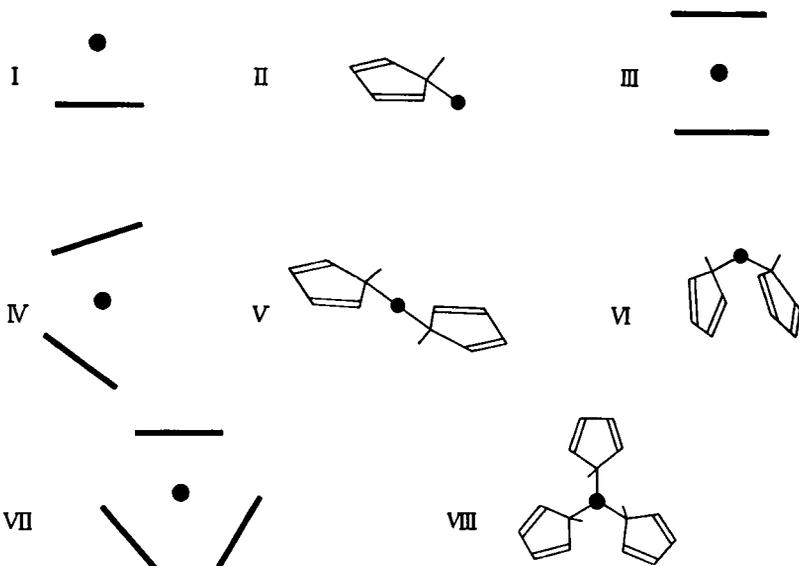
³⁾ E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON, Spectrochim. Acta [London] 10, 307 [1958].

Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit metallorganische Verbindungen der C_5H_5 -Gruppe im Bereich von 250 bis 690/cm untersucht. Sollte dabei das Auftreten von Metall-Ring-Schwingungen die Entscheidung über vorwiegend kovalente oder elektrostatische Bindungsart ermöglichen, so müßten aus der Lage der erscheinenden Banden Rückschlüsse auf die Bindungsstärke der kovalenten Typen zu ziehen sein.

Die Zahl der zu erwartenden Normalschwingungen ergibt sich durch Anwendung bestimmter Symmetrievorstellungen und der dazugehörigen spektroskopischen Auswahlregeln, was zunächst vor der Behandlung der Spektren beschrieben sei.

I. GERÜST-NORMALSCHWINGUNGEN VON METALL-CYCLOPENTADIENYLEN

Ohne fürs erste etwas über die Art der Komplexbindung auszusagen, lassen sich für Mono-, Di- und Tri-cyclopentadienyle folgende Grundtypen von Strukturen festlegen:



wobei die dicken Striche zentrisch gebundene C_5H_5 -Liganden bedeuten sollen. Für die Strukturen V, VI und besonders VIII lassen sich mehrere sterische Varianten angeben, auf die hier nicht eingegangen sei.

Unter Vernachlässigung der inneren Schwingungen der Liganden sind für reine Mono-, Di- und Tri-cyclopentadienyle 3, 9 bzw. 15 Normalfrequenzen der quasi-Zwei-, Drei- oder Viermassen-Modelle zu erwarten, wenn die C_5H_5 -Liganden als starre Scheiben angesehen werden. Diese Zahlen ergeben sich als die Differenz zwischen der Gesamtzahl der Schwingungen in einem Molekül und der Summe der Ligandenschwingungen.

1. *Metall-mono-cyclopentadienyle*: Tab. 1 zeigt die Auswahlregeln der entsprechend den Strukturen I und II auftretenden Symmetriegruppen C_{5v} und C_5 .

Tab. 1. Gerüstschwingungen der Metall-mono-cyclopentadienyle

	Schwingungsform	C_{5v}		C_5	
		Rasse	Aktivität	Rasse	Aktivität
1.	M-Ring-Valenz	A_1	M_z, p	A''	M_z, dp
2.	Ring-Kipp	E_1	M_L, dp	$A' + A'$	M_L, p

Daraus geht hervor, daß von den drei Gerüst-Normalfrequenzen bei zentrisch kovalenter Bindung des Metalls (M) an den Ring, Struktur I, zwei Infrarot-Banden zu erwarten sind, bei II durch die Aufhebung der Entartung jedoch drei. Bei überwiegend salzartigen Mono-cyclopentadienyle wird natürlich keine Metall-Ring-Frequenz auftreten.

2. Metall-di-cyclopentadienyle

a) *linear gebaute Komplexe*: Hier sind die Strukturen III und V zu diskutieren. Bei III können die Ringe „auf Lücke“, „auf Deckung“ und frei gegeneinander drehbar vorliegen. Für die ersten beiden Möglichkeiten ergeben sich die Symmetrien D_{5d} und D_{5h} . Die dritte fügt sich in die Auswahlregeln von D_{5d} ein⁴⁾, und Struktur V weist die Symmetrie C_i auf. In Tab. 2 sind die neun Normalfrequenzen nach Punktgruppe D_{5d} aufgeführt und die Korrelation zu D_{5h} und C_i dargestellt.

Tab. 2. Gerüstschwingungen der linearen Metall-di-cyclopentadienyle

Schwingungsform	D_{5d}		D_{5h}		C_i	
	Rasse	Aktiv.	Rasse	Aktiv.	Rasse	Aktiv.
1. symm. M-Ring-Valenz	A_{1g}	ia, p	A'_1	ia, p	A_g	ia, p
2. Torsion	A_{1u}	ia, vb	A''_1	ia, vb	A_u	M_{xyz}, vb
3. asymm. M-Ring-Valenz	A_{2u}	M_z, vb	A''_2	M_z, vb	A_u	M_{xyz}, vb
4. symm. Ring-Kipp	E_{1g}	ia, dp	E''_1	ia, dp	$A_g + A_u$	
5. asymm. Ring-Kipp	E_{1u}	M_L, vb	E'_1	M_L, vb	$A_g + A_u$	
6. Ring-M-Ring-Deformation	E_{1u}	M_L, vb	E'_1	M_L, vb	$A_g + A_u$	

Bei den beiden fünfzähligen Punktgruppen sind jeweils die gleichen drei Frequenzen infrarot-aktiv, so daß eine Unterscheidung zwischen ihnen nicht möglich ist, während nach C_i fünf IR-Banden auftreten müssen.

Die gleichen Normalfrequenzen müssen übrigens bei mehr als fünfzähligen Liganden etwa nach D_{6h} oder D_{7h} infrarot-aktiv sein, so z. B. bei Komplexen des Dibenzol-chrom-Typs⁵⁾.

b) *gewinkelt gebaute Komplexe*: Für gewinkelte Metall-di-cyclopentadienyle sollen die Strukturen IV und VI diskutiert werden. Je nachdem, ob bei IV die Ringe „auf Lücke“ oder „auf Deckung“ stehen, ergibt sich die Symmetrie C_5 oder C_{2v} , während für VI außer C_{2v} , noch die niederste Symmetrie C_1 in Frage käme, wenn die Liganden willkürlich abgewinkelt vorlägen. Um die Ableitung aus D_{5d} -Rassen zu verdeutlichen, seien diese nochmals in Tab. 3 mitangeführt. Eingeklammerte Werte sind dabei entweder nur Raman-aktiv oder gänzlich verboten.

⁴⁾ R. P. BAUMAN, J. chem. Physics 24, 13 [1956].

⁵⁾ H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, Chem. Ber. 92, 3246 [1959].

Tab. 3. Gerüstschwingungen gewinkelter Metall-di-cyclopentadienyle

Schwingungsform	D _{5d}	C _{2v}		C _s	C ₁
		z → y	σ _h → σ _v (xz)		
1. symm. M-Ring-Valenz	[A _{1g}]	A ₁	A ₁	A'	A
2. Torsion	[A _{1u}]	[A ₂]	[A ₂]	A''	A
3. asymm. M-Ring-Valenz	A _{2u}	B ₂	B ₂	A''	A
4. symm. Ring-Kipp	[E _{1g}]	[A ₂]	[A ₂]	A'	A
		B ₂	B ₂	A'	A
5. asymm. Ring-Kipp	E _{1u}	A ₁	A ₁	A''	A
		B ₁	B ₁	A''	A
6. Ring-M-Ring-Deformation	E _{1u}	A ₁	A ₁	A''	A
		B ₁	B ₁	A''	A

Im Vergleich zu D_{5d} ergibt sich jedoch insofern eine Änderung, als die eine Schwingung, die aus der E_{1u}-Deformations-Schwingung hervorgeht, zu einer Torsions-Schwingung wird, bei der beide Ringe gleichsinnig aus der Gleichgewichtslage ausrücken bzw. bei der das Zentralatom senkrecht zur y-Achse und senkrecht zur Ring-Metall-Ring-Deformation schwingt.

Die bei D_{5d} zweifach entarteten Frequenzen spalten bei den drei anderen Gruppen auf, und so ergeben sich bei C_{2v} sieben, bei C_s und C₁ neun infrarot-aktive Schwingungen.

3. *Metall-tri-cyclopentadienyle*: Für diese Substanzklasse beschränken wir uns auf die zwei wesentlichen Punktgruppen D_{3h} und C_{3v}, die den beiden Strukturen VII und VIII entsprechen. Dabei verteilen sich die 15 Normalfrequenzen, wie in Tab. 4 beschrieben. (II) und (⊥) gelten in Bezug auf die z-Achse. Es sind also vier bzw. acht infrarot-aktive Schwingungen zu erwarten.

Tab. 4. Gerüstschwingungen der Metall-tri-cyclopentadienyle

Schwingungsform	D _{3h}		C _{3v}	
	Rasse	Aktiv.	Rasse	Aktiv.
1. symm. M-Ring-Valenz	A ₁ '	ia, p	A ₁	M _z , p
2. symm. Torsion	A ₁ ''	ia, vb	A ₂	ia, vb
3. R-Kipp, Gleichkt (II)	A ₂ '	ia, vb	A ₂	ia, vb
4. symm. Deformation	A ₂ ''	M _z , vb	A ₁	M _z , p
5. R-Kipp, Gleichkt (⊥)				
6. asymm. Ring-M-Valenz	E'	M _⊥ , dp	E	M _⊥ , dp
7. asymm. Deformation				
8. asymm. Torsion	E''	ia, dp	E	M _⊥ , dp
9. asymm. Ring-Kipp, Ggkt (II)				
10. asymm. Ring-Kipp, Ggkt (⊥)				

4. *Abschätzung der Bandenlagen*: Für die asymmetrische Valenz-Schwingung läßt sich durch Vergleich mit ähnlich gebauten YXY- oder XY₃-Molekülen als obere Grenze etwa 600/cm, wahrscheinlich sogar 500/cm abschätzen. Die asymmetrische Ring-Kipp-Schwingung liegt, wie bei Ferrocen und Ruthenocen³⁾ und den Di-benzol-Metall-Komplexen⁵⁾ gezeigt wurde, stets höher als die asymmetrische Valenz. Für die Deformations-Schwingungen kann eine Lage unter 200/cm erwartet werden, so daß sie für uns nicht mehr meßbar sind. Die symmetrischen Valenz- und Ring-Kipp-Schwingungen sowie die übrigen möglichen Normalfrequenzen liegen sicher niedriger

als die beiden erstgenannten und teilweise außerhalb des Meßbereiches. Es ergibt sich, daß für die jeweils höchstsymmetrische Anordnung der Liganden bei Mono-, Di- und Tri-cyclopentadienylen, Strukturen I, III und VII, im Meßbereich des CsBr-Prismas, wie wir es verwendeten, zwei Normalschwingungen zu beobachten sein werden. Mit diesen drei Strukturen ist auch der größte Teil der untersuchten Verbindungen zu beschreiben.

II. SPEKTREN VON METALL-CYCLOPENTADIENYLEN IM FERNEN INFRAROT

1. *Experimentelles:* Sämtliche Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Doppelstrahl-Spektrophotometer Modell 21 mit CsBr-Optik im Bereich von 250 bis 690/cm aufgenommen. Zur Unterdrückung des im fernen Infrarot besonders stark auftretenden Streulichtes und starker Wasser-Absorptionen wurde ein CaF_2 -Reststrahlenfilter verwendet und der Spektrograph und sein Substanzraum mit getrocknetem Stickstoff gespült.

Die Substanzen wurden sämtlich in Nujol aufgeschlämmt, die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen dazu noch unter Stickstoff-Atmosphäre. Der Nujol-Brei wurde stets zwischen abgedichtete CsBr-Fenster gegeben. Die empfindlichen Substanzen wurden in der Regel frisch sublimiert verwendet und zum großen Teil mehrfach vermessen. Das gilt insbesondere für die Verbindungen, für die keine intensiven Banden beobachtet wurden.

2. *Spektren:* In die drei Teile der Tab. 5 wurden außer den Cyclopentadienyl-Verbindungen noch einige Substanzen aufgenommen, deren Banden zur folgenden Diskussion wesentlich erschienen.

Die Verbindung „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$ “ wurde nach R. B. KING und F. G. A. STONE⁶⁾ dargestellt. Mit Sicherheit ist im NaCl-Bereich nur das Vorliegen eines C_5H_5 -Liganden festzustellen, da nur eine scharfe Bande bei den CC-Mehrfachbindungen bei 1421/cm und nur eine Bande um 1000/cm erscheint. Es müßten also Fünf- und Sieben-Ring praktisch gleiche Bindungsverhältnisse aufweisen, was wenig wahrscheinlich ist, oder die vorgeschlagene Struktur bedarf einer erneuten Überprüfung.

III. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Als bemerkenswerteste Tatsache ergibt sich aus den beschriebenen Spektren, daß mit Ausnahme von $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ alle Cyclopentadienyl-Verbindungen von Übergangsmetallen Ring-Metall-Schwingungen aufweisen. Dagegen findet sich bei den Hauptgruppenelementen eine ganze Reihe von Substanzen ohne solche Schwingungen. Wenn wir im folgenden diese Art von Verbindungen als vorwiegend „elektrostatistisch“ gebundene Komplexe bezeichnen, im Gegensatz zu den vorwiegend „kovalent“ gebundenen, so ist diese Unterscheidung insofern willkürlich, als wir diese Grenze bei 250/cm festlegten. Dieser Wert ergibt sich durch die langwellige Grenze des Meßbereiches des CsBr-Prismas. Bei Vorliegen einer zentrischen Metall-Ring- σ -Bindung wären ebenfalls Banden um oder unterhalb der 250/cm-Grenze zu erwarten, wie sich etwa bei $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gezeigt hat.

Der Einfluß des Kristallfeldes kann offensichtlich vernachlässigt werden, da sonst bei allen Cyclopentadienyl-Derivaten vergleichbarer Struktur auch vergleichbare Banden in dem untersuchten Bereich auftreten sollten. Besonders bei $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, bei dem

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 5263 [1959].

Tab. 5. Spektren von Cyclopentadienyl-Verbindungen im fernen IR*)

a) Verbindungen mit einem C_5H_5 -Liganden

C_5H_6 fl.	LiC_5H_5	NaC_5H_5	KC_5H_5	CsC_5H_5	TiC_5H_5
657 s	660 sw	659 m	629 sw	673 s	658 sw
		608 sw		656 s	
559 sw br	559 sw br	559 sw	588 sw	556 w	
	538 s br				
483 m					
462 w					
401 sw					
		315 w ssbr			
C_5H_5HgI	$C_5H_5TiCl_3$	$C_5H_5VCl_3$	„ $C_5H_5VC_7H_7$ “		$[V(C_6H_6)_2]$
687 s			683 sw		
664 sw	662 sw	658 sw	663 sw		
640 w			651 sw		
610 w		621 sw	602 sw		
			597 sw		
562 sw br	546 sw br			502 sw	
	486 w			492 sw	
		447 s		449 s	470 s
	458 s			432 ss	424 s
	422 sh			401 sw	
	414 ss				
366 s br		375 ss br			
	330 s	320 s			
		290 m br			

b) Verbindungen mit zwei C_5H_5 -Liganden

$Os(C_5H_5)_2$	$Ru(C_5H_5)_2$	$Fe(C_5H_5)_2$	$[Fe(C_5H_5)_2][BF_4]$		$[K[BF_4]]$
662 sw	662 sw	669 sw	678 sw		
623 w	624 sw	624 sw br	645 w		
					610 w
590 sw	590 sw	567 sw br	583 sw		
			545 w		531 s
			510 s		520 s
485 sw	495 w br	490 s	500 sw		482 w
474 w		478 s			
428 ss	446 ss		423 m br		
353 s	379 s				
$Co(C_5H_5)_2$	$[Co(C_5H_5)_2]NO_3$	$Ni(C_5H_5)_2$	$Mn(C_5H_5)_2$	$Cr(C_5H_5)_2$	$(C_5H_5)_2CrBr$
664 sw	662 sw	662 sw	660 w	660 sw	661 sw
		621 sw	610 m		621 sw
	592 w br			578 w	578 m br
499 sw	500 m				482 m
464 m	461 s				
				429 s	
				408 m sbr	
355 s br		355 s			367 m br
$V(C_5H_5)_2$	$(C_5H_5)_2VCl$	$(C_5H_5)_2TiCl_2$	$Sn(C_5H_5)_2$	$Pb(C_5H_5)_2$	$Zn(C_5H_5)_2$
662 w		667 w	660 w	656 w	660 w
		597 m			
			(544 sw)	(588 sw)	613 s
422 s	416 s	414 s			
	400 m	402 s			
		397 sh			
379 s	354 s	361 ss br			345 s
		306 m sh			
		298 ss br	260 m br		

Hg(C ₅ H ₅) ₂	Be(C ₅ H ₅) ₂	Mg(C ₅ H ₅) ₂	Ca(C ₅ H ₅) ₂	Sr(C ₅ H ₅) ₂	Ba(C ₅ H ₅) ₂
662 sw	662 w	662 m	662 w	662 sw	662 sw
645 sh				631 m	652 sw
633 s			625 m		625 sw
610 w					
563 m	587 sw	520 s			
	414 m	439 s br			
331 s br		(280 m br)			

c) Verbindungen mit drei C₅H₅-Liganden

Bi(C ₅ H ₅) ₃	Ti(C ₅ H ₅) ₃
673 sw	
662 sw	662 sw
608 sw	609 m
	570 m
	413 ss
	372 m

^{a)} Dabei bedeuten: ss sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, sw sehr schwach, sh Schulter und br breit.

wir die braune Normaltemperatur-Modifikation vermessen haben, aber auch für die Gerüstbanden-freien Cyclopentadienyle der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie bei Pb(C₅H₅)₂ und Bi(C₅H₅)₃ wären unbedingt unter dem Einfluß des Kristallfeldes aktiv gewordene Normalschwingungen zu erwarten.

Es lag nahe, die gefundenen Frequenzen zur Bestimmung der Bindungskonstanten der Ring-Metall-Bindungen heranzuziehen und auch die Richtigkeit der Zuordnung in vereinzelt Fällen zu überprüfen.

Kennt man für ein bestimmtes Molekül sämtliche Normalschwingungen, so wird man etwa durch Anwendung eines Valenz-Kraftfeldes mit zusätzlichen Wechselwirkungskräften zu recht exakten Werten der Kraftkonstanten gelangen. Da uns jedoch die Raman-aktiven Normalschwingungen nicht bekannt sind, wandten wir für die Cyclopentadienyl-Verbindungen Näherungsformeln ohne diese Zusatzkräfte an. Gleichen Bau vorausgesetzt, müßten diese Gleichungen Werte liefern, die die ungefähre Größenordnung der Ring-Metall-Bindung geben sollten. Als Frequenz wurde stets die infrarot-aktive asymmetrische Ring-Metall-Valenz-Schwingung eingesetzt. Dabei bedienen wir uns im einzelnen folgender Gleichungen:

$$4 \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot M_1 \cdot v^2 = (1 + 2 m_y / m_x) k_1 / m_y \quad (1)^7)$$

für lineare Metall-di-cyclopentadienyle [z. B. Struktur III]

$$4 \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot M_1 \cdot v^2 = (1 + 2 m_y / m_x \cdot \sin^2 \alpha) k_1 / m_y \quad (2)^8)$$

für gewinkelte Metall-di-cyclopentadienyle [z. B. Struktur IV]

$$4 \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot M_1 \cdot v^2 \cdot \mu_M - C_p = k_1 \quad (3)$$

für Metall-cyclopentadienyle mit Struktur I.

Dabei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit, $M_1 = 1/16$ der Masse des ¹⁶O-Atoms = $1.6600 \cdot 10^{-24}$ g, — somit ist $4 \cdot \pi^2 \cdot c^2 \cdot M_1 = 5.8894 \cdot 10^{-2}$ —, v ist die asymmetrische Valenz-Fre-

⁷⁾ Nach G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand, Princeton, N. J. 1956, S. 172.

⁸⁾ l. c. ⁷⁾, S. 169.

quenz, m_y und m_x sind die Massen eines Liganden bzw. des Zentralatoms, μ_{M-C_p} die reduzierte Masse der Metall-Ring-Bindung, α der halbe Winkel zwischen den beiden Senkrechten vom Metall auf die Ringmitte und k_1 die Kraftkonstante in $\text{mdyn/\AA} \cdot 10^5$, wenn ν in cm^{-1} , m_y und m_x in relativen Atomgewichtseinheiten angegeben werden.

1. Mono-cyclopentadienyl-Verbindungen

An reinen Derivaten wurden die von Li^\oplus , Na^\oplus , K^\oplus , Cs^\oplus und Tl^\oplus vermessen. Die letzten drei Verbindungen erwiesen sich, wegen des Fehlens von Ring-Metall-Schwingungen, als vorwiegend elektrostatisch gebunden. Bei den Alkalimetallen ist also mit steigendem Atomgewicht eine Zunahme des salzartigen Charakters festzustellen, während bei TlC_5H_5 auch eine zentrische σ -Bindung vorliegen kann.

Bei der Lithium-Verbindung tritt noch eindeutig eine starke Ring-Metall-Schwingung auf, die wir versuchsweise der Valenz-Schwingung der Struktur I zuweisen. Bei reinen metallorganischen Lithium-C-Bindungen wurde nämlich von SHIGORIN die Li-C-Valenz um $1050/\text{cm}$ gefunden, die auf $820-880$ und $920/\text{cm}$ bei Ausbildung von Li-Brücken absinkt⁹⁾, so daß bei LiC_5H_5 eine Struktur II auszuschließen ist. Bei NaC_5H_5 tritt bei $315/\text{cm}$ eine schwache, breite Bande auf, die versuchsweise der Ring-Metall-Valenz zugewiesen wird. In Anbetracht der früher zu 50% ionisch gefundenen Na-Ring-Bindung¹⁰⁾ wären Intensität und Lage der Bande sowie die daraus bestimmte Kraftkonstante plausibel.

Eine Deutung dieser Banden als Gitterschwingungen scheidet wegen der dafür zu hohen Frequenzlage aus.

Für die in Tab. 6 mitaufgenommenen Mono-cyclopentadienyl-Derivate scheint uns die angegebene Näherungsmethode zu ungenau, um Kraftkonstanten zu bestimmen. Der sich aus Gl. (3) ergebende Wert für die Hg-Verbindung liegt jedoch so hoch, daß wir das Vorliegen eines σ -gebundenen C_5H_5 -Liganden annehmen.

Tab. 6. Gerüstfrequenzen von Metall-mono-cyclopentadienylen

Komplex	asymm. Ring-Kipp-Schwingung in cm^{-1}	asymm. Valenz-Schwingung in cm^{-1}	k_1 in mdyn/\AA
LiC_5H_5	(595)	538	1.1
NaC_5H_5	—	(315?)	(1)
KC_5H_5	—	—	—
CsC_5H_5	—	—	—
TlC_5H_5	—	—	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{HgJ}$	562	366	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$	546	414	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{VCl}_3$	447	320 (290)	

Für „ $\text{C}_5\text{H}_5\text{VC}_7\text{H}_7$ “ wären zunächst mindestens vier infrarot-aktive Gerüstfrequenzen zu erwarten. Die tatsächlich beobachteten zwei intensiven Banden lassen die vorgeschlagene Struktur⁶⁾ somit als ungesichert erscheinen, da es nicht ohne weiteres

⁹⁾ D. N. SHIGORIN, in THORNTON-THOMPSON, Proceed. Conf. on Molecular Spectroscopy, London 1958, S. 226–240.

¹⁰⁾ H. K. WIESE und C. A. COHEN, C. A. 1957, 8664 g.

anzunehmen ist, daß die beiden verschieden großen Ringe völlig gleiche Kipp- oder Ring-Metall-Valenz-Schwingungen zeigen. Die Deutung der beiden Banden als zwei Kipp- oder zwei Valenz-Schwingungen scheidet wegen der hohen Intensitäten im Vergleich zu sonstigen gefundenen Frequenzen, unter denen dann die beiden fehlenden Banden zu suchen wären, aus.

2. Di-cyclopentadienyl-Verbindungen

a) *Ferrocenartig gebaute Komplexe*: In dieser Gruppe fanden wir vier Verbindungen, die mit Sicherheit elektrostatische Bindung der Ringe an das Zentralatom aufweisen, nämlich die Di-cyclopentadienyle von $\text{Ca}^{2\oplus}$, $\text{Sr}^{2\oplus}$, $\text{Ba}^{2\oplus}$ und $\text{Mn}^{2\oplus}$. Diese Komplexe nach Struktur III zeigen neben einer Ring-Schwingung um 660/cm stets noch eine schwache bis mittelstarke Bande zwischen 610 und 631/cm auf, deren Deutung als eine durch Symmetrierniedrigung aktiv gewordene Schwingung des Fünfringes sinnvoll erscheint.

Bei den kovalent gebundenen Komplexen ließ sich in der Regel eine Zuordnung der beiden in diesem Bereich infrarot-aktiv zu erwartenden Normalschwingungen ohne weiteres ermöglichen. Für Ruthenocen, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, ergaben sich jedoch gewisse Schwierigkeiten. Früher wurden für die asymmetrische Ring-Kipp- und die asymmetrische Ring-Metall-Valenz-Schwingung Werte von 528 und 446/cm angegeben³⁾. Wir konnten bei zwei verschiedenen Proben jedoch keine Bande bei 528/cm beobachten, dagegen trat bei 379/cm stets eine mittelstarke Absorption auf. Wie Tab. 7 zeigt, liegt die daraus errechnete ungefähre Kraftkonstante unter den für Ferrocen und Osmocen ermittelten Werten, obwohl Ruthenocen thermisch der stabilste der drei Komplexe ist. Aus 446/cm für die Valenz-Frequenz würde sich $k_1 = 3.5$ mdyn/A ergeben. Dann wäre aber keine befriedigende Erklärung für die Ring-Kipp-Schwingung vorhanden. $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zeigt jedoch auch bei anderen Banden die Tendenz, sich außerhalb gewisser Gesetzmäßigkeiten zu stellen, wie sich aus den Spalten 5 und 6 der Tab. 7 ersehen läßt.

Im Gegensatz zu Ferrocen mit D_{5d} -Symmetrie wurde für Ruthenocen die Punktgruppe D_{5h} gefunden¹¹⁾. Eine deshalb verschiedenstarke Kopplung der Ring-Metall-Schwingungen mit Ring-Schwingungen könnte für Ruthenocen eine zu niedrige Valenz-Frequenz resultieren lassen, wodurch sich die niedrige Kraftkonstante errechnet.

Unter Berücksichtigung eines allgemeineren Ansatzes¹²⁾ findet man bei Einführung einer Wechselwirkungskonstante k_{12} , daß die in Tab. 7 nach Gl. (1) angegebenen k_1 -Werte genauer als $k_1 - k_{12}$ angesehen werden müssen. Verwendet man die früher gefundenen Raman-Frequenzen³⁾, so lassen sich für $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ folgende Konstanten errechnen:

	k_1	k_{12}	$k_8/12$ [in mdyn/A]
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	3.11	0.48	0.66
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	3.30	0.88	0.29
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	1.68	0.18	0.09

11) G.-L. HARDGROVE und D. H. TEMPLETON, Acta crystallogr. [Copenhagen] 12, 28 [1958].

12) l. c. 7), S. 187.

d. h., die aus den früheren Werten (Tab. 7) bekannte, niedere Konstante k_1 für Ruthenocen ist durch die extrem große Wechselwirkungskonstante bedingt.

Die Spalte 6 der Tab. 7 bestätigt die früher ¹⁾ aufgestellte Regel, daß der Bindungscharakter in den Komplexen umso mehr elektrostatisch ist, je weiter die γ_{CH} -Frequenzen nach langen Wellen hin verschoben auftreten. Ganz ähnlich ist es möglich, die CC-, Mehrfach-Bindungs-frequenzen der Ringe, — Spalte 5 der Tab. 7 — mit der Ring-Metall-Valenz in Zusammenhang zu bringen. Es zeigt sich hier, daß diese Frequenz sinkt, wenn die entspr. Kraftkonstante steigt, d. h., daß die zur Komplexbindung fähigen Ring- π -Elektronen immer mehr für diese Bindung beansprucht werden.

Tab. 7. Gerüstfrequenzen und ungefähre Kraftkonstanten von Metall-di-cyclopentadienylen

Komplex	asymm. Ring-Kipp- Frequenz [cm ⁻¹]	asymm. Valenz [cm ⁻¹]	k_1 [mdyn/A]	“C=C-“ Frequenz [cm ⁻¹]	längst- wellige γ_{CH} [cm ⁻¹]	Abweichung von der Edelgas- konfiguration
Os(C ₅ H ₅) ₂	428	353	2.8	1400	831/823	0
Ru(C ₅ H ₅) ₂	446	379	2.4*)	1410	821/811	0
Fe(C ₅ H ₅) ₂	490	478	2.7	1408	814	0
[Fe(C ₅ H ₅) ₂] [⊕]	(500)	422	2.0	1408	814	-1
Co(C ₅ H ₅) ₂	464	355	1.5	1411	779	+1
[Co(C ₅ H ₅) ₂] [⊕]	500	461	2.5	1414	(829)	0
Ni(C ₅ H ₅) ₂	(355)	355	1.5	1421	772	+2
Mn(C ₅ H ₅) ₂	—	—	—	(1422/1442)?	737	-1
Cr(C ₅ H ₅) ₂	429	408	1.6	1418	768	-2
V(C ₅ H ₅) ₂	422	379	1.5	1422	774	-3
Zn(C ₅ H ₅) ₂	?	345	1.5	(1410)?	760	
Mg(C ₅ H ₅) ₂	520	439	1.2	1428	758	
Ca(C ₅ H ₅) ₂	—	—	—	1433	750	
Sr(C ₅ H ₅) ₂	—	—	—	1433	744	
Ba(C ₅ H ₅) ₂	—	—	—	1435	736	

*) wegen dieses Wertes vgl. die vorangehende Diskussion.

Auffällig, wenn auch nicht unerwartet, sind die relativ hohen Kraftkonstanten für diejenigen Komplexe, die eine aufgefüllte Edelgaskonfiguration der Elektronen besitzen. Unter Berücksichtigung des für das Ruthenocen Gesagten liegen die Werte über ca. 2.5 mdyn/A in unserer groben Näherung. Die Verbindungen mit von dieser Konfiguration abweichender Elektronenzahl haben stets kleinere Werte. Wir sehen darin einen weiteren Hinweis auf die Berechtigung der Edelgas-Regel nach FISCHER ^{2b)}.

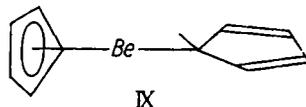
b) *Gewinkelte Doppelkegelstrukturen*: An reinen Metall-di-cyclopentadienylen sind hier mit Sicherheit Sn(C₅H₅)₂ und Pb(C₅H₅)₂ bekannt. Ihre Winkelung wurde zunächst durch die Beobachtung von Dipolmomenten in Höhe von 1.02 und 1.63 D in Benzol ¹³⁾ sowie 0.96 und 1.29 D in Cyclohexan ¹⁴⁾ und das Auffinden von ferrocen-ähnlichen Ligandenspektren gefordert. Messungen der kernmagnetischen Resonanz-

¹³⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 236 [1956].

¹⁴⁾ E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. **92**, 938 [1959].

Spektren stehen ebenfalls mit dieser Struktur (IV) in Einklang¹⁵⁾. Unter der Annahme einer ähnlichen Kraftkonstante, wie sie vergleichbar empfindliche Di-cyclopentadienyle aufweisen, $k_1 = 1.5$ mdyn/A, ergibt sich aus Gl. (2) für $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ein Wert von $2\alpha = 108^\circ$, wenn man die 260/cm-Bande als Ring-Metall-Valenz-Schwingung ansieht. Für $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ müßte bei sonst gleichen Verhältnissen die entsprechende Frequenz bei ca. 230/cm liegen.

Ein noch höheres Dipolmoment findet sich für $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ mit 2.46 D in Benzol¹⁴⁾. Da im Bereich der CC-Doppelbindungs-Frequenzen mittelstarke Banden im IR-Spektrum beobachtet wurden, schien Struktur IX sinnvoll. Die Ähnlichkeit der Spektren von $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im fernen Infrarot macht jedoch diesen Schluß nicht mehr eindeutig. Die Möglichkeit der gewinkelten Struktur IV wäre durchaus mit dem hier gefundenen Spektrum verträglich. Es ergibt sich nämlich aus Gl. (1) und (3) aus der Bande bei 414/cm für $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ k_1 zu ca. 0.8 mdyn/A. Dieser Wert, in Gl. (2) eingesetzt, führt zu einer Winkelung von etwa 90° der Ringe zueinander. Andererseits sollte eine lokalisierte Metall-C-Bindung nach Struktur IX eine wesentlich höhere Kraftkonstante haben, — Metallorganyle zeigen meist Kraftkonstanten von 2 mdyn/A und mehr. Eine solche Bindung müßte sich bei Beryllium durch eine Bande bei höheren Frequenzen als 414/cm äußern. Eine solche wird aber an der fraglichen Stelle nicht beobachtet. Das Auftreten von nur so wenigen Banden im fernen IR deutet somit unseres Erachtens auf das Vorliegen von zwei gleichartig gebundenen Liganden.



Für $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde in Benzol ein Dipolmoment von etwa 1 D gefunden¹⁶⁾. Bekanntlich kann Benzol jedoch bei metallorganischen Verbindungen durch seine Donoreigenschaften ein Dipolmoment hervorrufen. W. STROHMEIER¹⁷⁾ fand etwa für $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in Benzol-Lösung ein Moment von 0.2 D und für $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ solche von 0.6 und 0.85 D. Unter Annahme des Vorliegens von lokalisierten Hg—C-Bindungen im $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ neigen wir wegen der Größe des gefundenen Momentes dazu, dieser Verbindung eine Struktur VI zuzuschreiben, wobei die Ringe neben der Winkelung noch in einer Art „cis“- oder „trans“-Stellung stehen können.

Unter Verwendung der 331/cm-Bande errechnet sich für $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ nach Gl. (1) eine Kraftkonstante von 2.5 mdyn/A für eine lineare Anordnung von Liganden und Metall. Dieser Wert stimmt nun aber recht gut mit der für $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ gefundenen Konstante der Hg—C- σ -Bindung von 2.45 mdyn/A¹⁸⁾ überein. Die beobachtete leichte Zersetzlichkeit des $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ führen wir auf die hohe Lichtempfindlichkeit zurück; tatsächlich zersetzt es sich unter N_2 wie an Luft bei UV-Bestrahlung in wenigen Minuten restlos. Aus Gl. (3) läßt sich eine $k_1 = 3.2$ mdyn/A errechnen, so daß wir den wirklichen Wert zwischen 2.5 und 3.2 mdyn/A annehmen. Dann ergibt sich aber nach Gl. (2) eine gewinkelte Struktur VI für $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, wenn 2α hier den Winkel zwischen den beiden Bindungen vom Metall an die Ringe bedeutet.

¹⁵⁾ L. D. DAVE, D. F. EVANS und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 3684.

¹⁶⁾ E. WEISS, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 58 [1956].

¹⁸⁾ R. K. SHELINE, J. chem. Physics 18, 602 [1950].

An weiteren Cyclopentadienylen, bei denen sich die Ringe gewinkelt gegenüberstehen, lagen uns $(C_5H_5)_2CrBr$, $(C_5H_5)_2VCl$ und $(C_5H_5)_2TiCl_2$ vor. Da für sie Ring-Metall-Schwingungen gefunden wurden, schien der Versuch der Ermittlung der Ring-Metall-Ring-Bindungswinkel interessant. Wir haben deshalb die Kraftkonstanten geschätzt und in Gl. (2) eingesetzt.

k_1 sollte für $(C_5H_5)_2CrBr$ wegen der erhöhten Empfindlichkeit etwas kleiner sein als für $Cr(C_5H_5)_2$, ebenso sollte k_1 für $(C_5H_5)_2VCl$ kleiner sein als für $V(C_5H_5)_2$. Dagegen mußte das stabile $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ein größeres k_1 haben als die sonstigen luftempfindlichen Metall-di-cyclopentadienyle. Wir nehmen deshalb versuchsweise für die Ti-Ring-Bindung einen Wert von $k_1 = 2.5$ mdyn/A an. Tab. 8 bringt die ermittelten Befunde.

Tab. 8.
Gerüstfrequenzen und Valenzwinkel von gewinkelt gebauten Metall-di-cyclopentadienylen

Komplex	asymm. Ring-Kipp-Frequ. [cm ⁻¹]	asymm. Valenz [cm ⁻¹]	k_1 [mdyn/A]	2α [°]
$Sn(C_5H_5)_2$	(544)	260	[1.5]	108
$Pb(C_5H_5)_2$	(588)	[230]	--	--
$Hg(C_5H_5)_2$	(563)	331	> 2.5	< 180
$Be(C_5H_5)_2$	(587)	414	0.8	
$(C_5H_5)_2CrBr$	482	367	[1.5]	162
$(C_5H_5)_2VCl$	400	354	[1.4]	155
$(C_5H_5)_2TiCl_2$	597	414	[2.5]	114

Die [] eingeklammerten Werte wurden geschätzt.

Die errechneten Winkel sind entsprechend dem vorher Gesagten nur mit Vorbehalt zutreffend. Die Tatsache der Winkelung der Moleküle darf jedoch als erwiesen angesehen werden.

3. Tri-cyclopentadienyl-Verbindungen

In dieser Gruppe lagen uns nur $Bi(C_5H_5)_3$ und $Ti(C_5H_5)_3$ ¹⁹⁾ zur Messung vor. Tab. 5 zeigt, daß bei $Bi(C_5H_5)_3$ keine Ring-Metall-Schwingungen auftreten. Dagegen ordnen wir für die Ti-Verbindung die asymm. Ring-Kipp- und die asymm. Valenz-Schwingung den Banden bei 570 und 413/cm zu. Die Bande bei 372/cm könnte nach Symmetrie D_{3h} als Normalschwingung nur eine Deformations-Schwingung sein. Da diese in der Regel viel tiefer liegen, scheint uns eine, wenn auch nur schwach, pyramidale Struktur nach C_{3v} plausibler. Die Bande wäre dann der symmetrischen Valenz-Schwingung zuzuweisen.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegenden Untersuchungen erlauben folgende Aussagen:

1. Wie sich durch Vergleich der Ligandenspektren etwa von $Fe(C_5H_5)_2$ und $[Fe(C_5H_5)_2]^{\oplus}$ oder $Co(C_5H_5)_2$ und $[Co(C_5H_5)_2]^{\oplus}$ orientierend ergab, sind diese Spektren im wesentlichen davon abhängig, an welches Zentralmetall die Ringe gebunden sind, und nur wenig davon, in welcher Oxydationsstufe sich dann das Metall befindet.

¹⁹⁾ E. O. FISCHER und A. LÖCHNER, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

2. Die komplexe Bindung in den Cyclopentadienylen ist im Durchschnitt, in grober Näherung, lockerer als eine durchschnittliche metallorganische σ -Bindung wie etwa in den Metall-alkylen.

3. Für zentrisch gebundene Sandwich-Komplexe fanden wir angenähert $k_1 \geq 1$ m dyn/A. Komplexe, bei denen die Orbitals der Zentralmetalle durch Liganden-Elektronen zu Edelgaskonfiguration aufgefüllt sind, zeichnen sich entsprechend ihrer Stabilität durch relativ hohe Kraftkonstanten aus. Zunehmende Abweichung von dieser Konfiguration hat ein Absinken der Kraftkonstanten der Ring-Metall-Bindung zur Folge.

4. IR-spektroskopisch lassen sich vier wesentliche Bindungstypen unterscheiden:

a) kovalent-koordinativ gebundene Liganden (vorwiegend bei Übergangsmetallen beobachtet). Metall-Ring-Valenz-Schwingung bei 330–450/cm.

b) zentrisch σ -gebundene Liganden (nur bei Hauptgruppenelementen beobachtet). Metall-Ring-Valenz-Schwingung unter 330/cm.

c) normale, lokalisierte σ -gebundene Liganden. Metall-Ring-Valenz-Schwingung tritt in dem von den üblichen Metallorganen her bekannten Bereich auf.

d) vorwiegend elektrostatisch gebundene Liganden. Keine Metall-Ring-Schwingung möglich.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER sind wir für die Überlassung des Spektrographen sowie für großzügige Unterstützung mit Substanzen und sein stets förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für die Unterstützung durch Institutsmittel, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, für die Bewilligung des Spektrographen und der MÜNCHNER UNIVERSITÄTSGESELLSCHAFT für die Anschaffung des CsBr-Prismas nebst Reststrahlenfilter-Einrichtung zu größtem Dank verpflichtet. Frl. H. HUMMEL danken wir für ihre Hilfe beim Vermessen der Substanzen.
