

*Experimentelles:* Die IR-Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 mit NaCl-, LiF- und CsBr-Optik aufgenommen. Die Vorbereitung der luftempfindlichen Substanzen erfolgte in Stickstoffatmosphäre.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER bin ich für die Unterstützung mit Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dipl.-Chem. H. BEUTNER danke ich für die Überlassung der Substanzen.

## HEINZ P. FRITZ

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, IV<sup>1)</sup>

### Infrarot-Spektren von Komplexen einiger Allyl-Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Dezember 1960)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hieber zum 65. Geburtstag in  
aufrichtiger Verehrung gewidmet*

Die Spektren von acht  $\pi$ -„en-yl“-Komplexen werden angegeben und diskutiert. Früher beschriebene Dien-Komplexe der Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}Ni$  und  $C_{11}H_{14}Pd$  konnten als  $C_5H_5NiC_5H_7$  und  $C_5H_5PdC_6H_9$  bestätigt werden.

Im  $[C_3H_5PdCl]_2$  wurde erstmals ein  $\pi$ -Komplex beschrieben<sup>2)</sup>, in dem der Allylrest als  $\pi$ -Elektronen-Donor-Ligand fungiert. Vor kurzem wurde dann eine früher als Butadien-Komplex angesehene Verbindung  $C_4H_7Co(CO)_3$ <sup>3)</sup> als Methylderivat des inzwischen ebenfalls dargestellten  $C_3H_5Co(CO)_3$ <sup>4)</sup> erkannt<sup>5)</sup>. Des weiteren konnte bei einer Reihe von zum Teil cyclischen Olefin-Komplexen das Vorliegen einer „en-yl“-Struktur gesichert werden<sup>6)</sup>.

Ähnlich der Situation bei den Cyclopentadienylen erhebt sich hier die Frage nach der elektronischen Struktur der neuartigen Liganden; ob nämlich ein  $\pi$ -Allyl-Anion oder -Radikal anzunehmen ist. Man hätte zunächst mit 3 annähernd  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen zu rechnen, deren drei  $\pi$ -Elektronen beim Radikal im Grundzustand nach der einfachen MO-Theorie das bindende Orbital doppelt und das nicht-bindende

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: H. P. FRITZ, Y. HRISTIDU, H. HUMMEL und R. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **15 b**, 419 [1960].

<sup>2)</sup> J. SMIDT und W. HAFNER, Angew. Chem. **71**, 284 [1959], sowie R. HÜTTEL und J. KRATZER, Angew. Chem. **71**, 456 [1959], und I. I. MOISEJEW, E. A. FEDOROWSKAJA und JA. K. SYRKIN, J. anorg. Chem. (russ.) **4**, 2641 [1959].

<sup>3)</sup> H. B. JONASSEN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **80**, 2586 [1958].

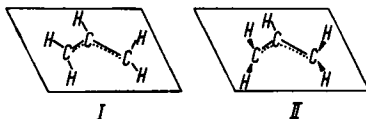
<sup>4)</sup> R. F. HECK und D. S. BRESLOW, J. Amer. chem. Soc. **82**, 750 [1960].

<sup>5)</sup> D. W. MOORE, H. B. JONASSEN, T. B. JOYNER und A. J. BERTRAND, Chem. and Ind. **1960**, 1304.

<sup>6)</sup> Die sinnvollste Nomenklatur dieses Verbindungstyps scheint das Vorsetzen eines  $\pi$ -vor die Bezeichnung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Radikals.

einfach besetzen, während im Anion auch dieses doppelt besetzt ist. Es könnten also entweder 3 oder 4  $\pi$ -Elektronen durch teilweise Besetzung energetisch tief liegender, unbesetzter Metallorbitals die Komplexbindung bewirken. Da man jedoch einen Unterschied in der Zahl der vom Liganden her verfügbaren Elektronen für das Gesamtsystem durch einen Wertigkeitswechsel am Zentralmetall formal kompensieren kann, sei diesem Problem hier nur untergeordnete Bedeutung beigemessen. Wahrscheinlich ist jedoch, daß man im  $\pi$ -Allyl-Liganden einen ähnlichen Bindungstyp anzunehmen hat wie z. B. in Ferrocen oder Di-benzol-chrom. Deswegen sollten Kraftkonstante und Frequenzlage der CC-Mehrfachbindung in etwa der gleichen Größenordnung wie bei den beiden genannten Komplexen auftreten.

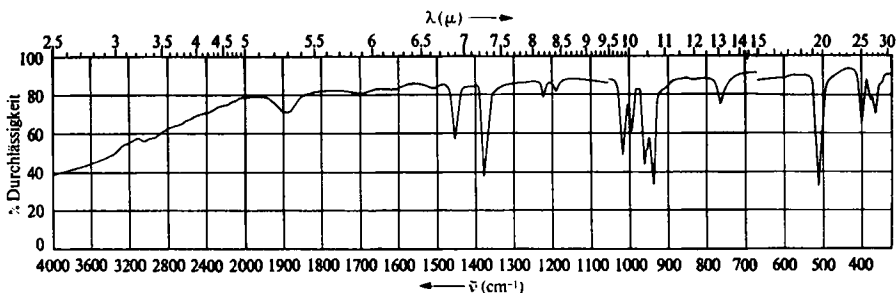
Die Struktur des  $\pi$ -Allyl-Liganden sollte die Form I annehmen, da bei ihr eine entsprechende Überlappung von  $\pi$ -Orbitals zur Ausbildung der delokalisierten Bindung im Liganden möglich ist. Da diese Möglichkeit bei II fehlt, scheint diese Struktur mit ober- und unterhalb der Molekülebene liegenden, endständigen H-Atomen weniger wahrscheinlich.



Eine schwache Verdrillung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen aus der koplanaren Lage (I) ist jedoch ohne großen Einfluß auf die Stärke der Überlappung und daher gut möglich.

Die bereitwillige Bildung von  $\pi$ -Cyclopentenyl- und  $\pi$ -Cyclohexenyl-Komplexen scheint die oben angedeutete Betrachtungsweise zu bestätigen. Ist in ihnen doch keine wesentliche Verdrillung an den äußeren C-Atomen der eigentlichen „ $\pi$ -en-yl“-Struktur denkbar. Die Bindung zum Metall muß naturgemäß aus der  $\text{C}_3$ -Ebene herausragen, da so die günstigste Überlappungsmöglichkeit von Metall- und delokalisierten Liganden-Orbitals besteht.

Eine Entscheidung zwischen den Strukturen I und II sollte durch NMR-Messungen gelingen. Auf Grund solcher Untersuchungen am dimeren  $\pi$ -Allyl- und  $\pi$ -Crotyl-palladiumchlorid<sup>7)</sup> wurde II als zutreffend erachtet, während für das  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$  die ungefähr koplanare Anordnung entsprechend I ermittelt wurde<sup>5)</sup>.



IR-Spektrum von  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ , polykristalline Probe, von 3300 bis 650/cm in KBr, von 650 bis 320/cm in Nujol

<sup>7)</sup> H. C. DEHM und J. C. W. CHIEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 4429 [1960].

Es schien daher von Interesse, auf IR-spektroskopischem Weg eine Klärung zu suchen, zumal die von DEHM und CHIEN<sup>7)</sup> vorgeschlagene Deutung von gemessenen CH-Valenzschwingungen nicht ohne weiteres mit bisherigen Erfahrungen übereinstimmte. Des weiteren sollte versucht werden, charakteristische Banden als analytische Hilfsmittel zur Erkennung von „ $\pi$ -en-yl“-Strukturen zu finden. Die Abbild. soll ein typisches IR-Spektrum veranschaulichen.

Den Herren Dr. J. SMIDT und Dr. W. HAFNER, Consortium für elektrochemische Industrie, GmbH, München, danke ich für die Überlassung der  $\pi$ -Allyl-Komplexe, Herrn Dipl.-Chem. H. WERNER für die der restlichen Verbindungen (noch bevor seine zusammenfassende Arbeit erscheint, auf die wegen der NMR-Messungen besonders hingewiesen sei). Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER für die freundliche und nachhaltige Unterstützung dieser Untersuchungen, insbesondere durch die Möglichkeit, an dem ihm von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, zur Verfügung gestellten IR-Spektrophotometer zu arbeiten. Schließlich bin ich Frl. H. HUMMEL für ihre Mitarbeit bei der Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die in Tab. 1 angegebenen Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Mod. 21 mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken im Bereich von 5000–250/cm meist an polykristallinen Proben aufgenommen. Im langwelligen Bereich wurde ein Reststrahlenfilter und Spülung des Gerätes mit trockenem Stickstoff angewendet. Die Substanzen wurden, falls erforderlich, unter  $N_2$ -Schutz gehandhabt und in KBr-Preßlingen, Hostafion/Nujol-Aufschlammungen oder in  $CS_2$ -Lösung vermessen.

### Diskussion der Meßergebnisse

Im Hinblick auf die späteren Erörterungen soll zunächst das  $C_3H_5$ -System als Grundkörper der „ $\pi$ -en-yl“-Verbindungen etwas eingehender behandelt werden.

Die Strukturen I und II besitzen beide  $C_{2v}$ -Symmetrie und unterscheiden sich nur in der Anordnung der endständigen H-Atome. Die Betrachtung ihrer spektralen Auswahlregeln zeigt, daß die Symmetrie der Liganden für I 16 und für II 15 infrarot-aktive Normalschwingungen erwarten läßt. Obwohl nur 4 CH-Valenzfrequenzen sicher beobachtet werden, — was auf II deutet —, kann eine Entscheidung zwischen I und II auf Grund der Bandenzahl allein nicht vorgenommen werden.

DEHM und CHIEN<sup>7)</sup> geben bei 3081, 3053 und 3012/cm drei CH-Valenzfrequenzen an, von denen die erste den beiden zum Metall hingewandten, „endo“-H-Atomen zugeschrieben wird. Diese Zuordnung entspricht jedoch sicher nicht den Tatsachen. Hat man nämlich eine wenn auch schwache Pd...H-Wechselwirkung vorliegen, so kann die ursprüngliche CH-Bindung nur geschwächt werden. Sie kann also sicher nicht eine derart hohe Frequenz aufweisen. Der Hinweis auf ähnliche Verhältnisse wie bei Verbindungen des Typs  $C_3H_5MC_5H_6$  ist anzuzweifeln, da bei diesen Verbindungen, wie wir früher fanden<sup>8)</sup>, stets um 2760/cm eine starke, scharfe Bande beobachtet wird, die den „endo“-Protonen zugeschrieben wird<sup>9)</sup>. Eine vergleichbare Bande wird hier nicht gefunden. Es könnte eher die bei 2907/cm erscheinende Absorption H-Atomen zuzuschreiben sein, die in einer schwach verzerrten Struktur I dem Zentralmetall am nächsten stehen.

<sup>8)</sup> E. O. FISCHER und U. ZAHN, Chem. Ber. 92, 1624 [1959].

<sup>9)</sup> M. L. H. GREEN, L. PRATT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.

Tab. 1. IR-Spektren der „ $\pi$ - $\eta$ -yl“<sup>14</sup>-Komplexe

[C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> PdCl] <sub>2</sub> ( $\pi$ -Allyl-) KBr/Nujol	[C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> PdCl] <sub>2</sub> ( $\pi$ -Crotyl-) KBr/Nujol	[C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> PdCl] <sub>2</sub> ( $\pi$ -Methallyl-) KBr/Nujol	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> PdC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> in KBr/Nujol	[C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> PdCl] <sub>2</sub> ( $\pi$ -Cyclohexenyl-) KBr/Nujol	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> PdC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> in KBr/Nujol	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> PdC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ( $\pi$ -Cyclohexenyl-) KBr	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NiC <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ( $\pi$ -Cyclopentenyl-) in Hostafon/Nujol	CS <sub>2</sub> -Lsg.
3079 sw	3077 sw	3077 sw	3066 sw					3111 w
3040 w		3021 w			3058 sw	3048 w	3085 w	3077 sh
3010 w			3011 w	3001 m	2994 w	2978 w	3040 m	3052 w
		2941 w	2989 sw	2934 sh	2915 s	2915 w	2941 m	2944 m
		2924 w	2932 sw	2890 s	2874 sh	2898 s	2915 w	2915 m
		2882 m	2908 w	2848 sh		2840 sh	2885 m	2890 m
			2832 sw				2848 s	2851 s
2907 w	2833 sw				2809 s	2800 m		
1901 m	1915 m		1922 sw	1724 w	1751 w	1734 w	1761 w	
			1844 w		1674 w	1687 w	1685 w	
			1820 w		1637 w		1653 w	
						1595 w	1580 sw	
1521 sw	1502 w-m	1522 w	1561 sw				1558 sw	
			1480 w		1509 w			
1458 m	1456 m	1461 m	1451 s-m	1451 m	1445 m	1447 s	1456 s	
	1432 s	1440 sh		1443 m			1437 m	
		1419 s			1428 s			
	1400 sh	1395 sw	1400 s-m	1407 s	1418 m	1424 s		
	1386 s	1374 s	1377 m				1409 m	
1381 s		1341 w						
		1330 w	1331 m	1351 m	1357 w	1374 m	1364 s	
		1298 sw		1330 m	1335 s	1348 m	1339 m	
				1314 w	1316 m	1330 s		
						1311 w		

1226 w	1238 w	1220 m	1248 s	1245 s	1280 s
1191 w	1190 w	1181 w	1242 sw	1229 w	1261 sw
1116 w	1116 w	1102 w			1230 s
1021 s	1032 s	1040 w	1208 sw	1210 w	1192 w
	1001 m	1011 s	1145 s	1145 s	1135 ss
981 m	978 w	979 m	1112 s	1109 s	1107 s
965 s	954 m		1104 m		1070 s
940 s			1048 s	1048 s	1043 w
911 w		922 m	1008 s	1011 w	1002 ss
	884 w	880 w	981 s	947 s	990 sh
	854 m	830 m	950 s	913 m	911 m
		783 sh	921 m		
763 w	760 w	770 ss	863 s	860 s	895 sh
		741 s	845 w	836 s	887 s
		668 sw	832 m		840 m
		597 m	818 w		
		582 sh			
511 s	526 s	543 ss			802 sh
	445 s				782 ss
401 m	414 m	376 m	768 ss	766 ss	766 sh
376 sh					
364 m br	362 s br		744 s	733 m	711 w
			688 w	684 w	668 w
			597 m		601 w
			580 s		
			525 m		451 s
			498 m		384 s
			343 m br		353 w br
			284 s br		299 s

Dabei bedeuten: sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh Bandenschulter und br breite Kontur. Die Intensitäten sind geschätzt, die Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Von großer Bedeutung ist die Zuordnung der komplex gebundenen CC-Mehrfach-Bindung des  $\pi$ -Allyl-Systems. Im fraglichen Bereich treten zwei Banden bei 1521 und 1458/cm auf. Sie dürften für  $\text{CH}_2$ -Deformationen zu hoch liegen. Auf Grund der vorhin angedeuteten Analogie zu bereits untersuchten Liganden-Schwingungen in  $\pi$ -Komplexen, wie z. B.  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{10}$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5)_2^{11,12}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_4\text{AgNO}_3^{13}$ , ist der höhere Wert wohl unwahrscheinlich. Die geringe Intensität spricht ferner dafür, die 1521/cm-Bande als Kombination aufzufassen, was auch völlig zwanglos durch 1021 + 508 möglich ist. Abgesehen davon wäre eine solche Lage dieser CC-Schwingung wegen der zweifellos starken Delokalisierung der  $\pi$ -Bindung im Liganden und der zusätzlichen komplexen Bindung, von denen beide eine Frequenzerniedrigung von etwa 80–100/cm (bezogen auf den Wert einer isolierten  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung) hervorrufen dürften, sicher unwahrscheinlich.

Die sonstigen, versuchsweisen Zuordnungen in Tab. 2 stellen die plausibelsten Werte nach unserer Erfahrung an einer größeren Zahl von organometallischen Komplexen dar. Die Aufnahme eines vollständigen IR-Spektrums der perdeuterierten Verbindung ist geplant und wird erst die endgültige Zuordnung zulassen. Immerhin glauben wir, die erfassbaren Gerüstschwingungen zwanglos zugeordnet zu haben.

Die Lage und die breite Kontur der längstwelligeren Bande deuten ferner auf das Vorhandensein von brückenbildenden Chlor-Atomen hin.

Tab. 2. Vorläufige Zuordnung von  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}]_2$ -Banden

3079 sw	$\text{CH}_2$ -Valenz	$\nu_{\text{CH}_2}$
3040 w	$\text{CH}_2$ -Valenz	$\nu_{\text{CH}_2}$
3010 w	CH-Valenz	$\nu_{\text{CH}}$
2907 w	$\text{CH}_2$ -Valenz	$\nu_{\text{CH}_2}$
1901 m	965 + 940 = 1905	
1521 sw	1021 + 508 = 1529	
1458 m	CC-Valenz	$\omega_{\text{CC}}$
1381 s	$\text{CH}_2$ -Deformation (II)	$\delta_{\text{CH}_2}$
1226 w	$\text{CH}_2$ -Deformation (II)	$\delta_{\text{CH}_2}$
1191 w	CH-Deformation (II)	$\delta_{\text{CH}}$
1021 s	CC-Valenz	$\omega_{\text{CC}}$
981 m	$\text{CH}_2$ -Deformation ( $\perp$ )	$\gamma_{\text{CH}_2}$
965 s	$\text{CH}_2$ -Deformation ( $\perp$ )	$\gamma_{\text{CH}_2}$
940 s	$\text{CH}_2$ -Deformation ( $\perp$ )	$\gamma_{\text{CH}_2}$
911 w	CH-Deformation ( $\perp$ )	$\gamma_{\text{CH}}$ oder
763 w	CH-Deformation ( $\perp$ )	$\gamma_{\text{CH}}$
511 s	CCC-Deformation	$\Delta_{\text{CCC}}$
401 m	Pd-C-Valenz	$\nu_{\text{Pd-C}}$
364 m, br	Pd-Cl (Brücke)	$\nu_{\text{Pd-Cl}}$

Anschließend an diese Zuordnung sollen nun bei den übrigen vermessenen Komplexen die wesentlichen Banden diskutiert werden. Die Identifizierung etwa von ebenfalls auftretenden Cyclopentadienyl-Banden gelingt dabei eindeutig unter Verwendung der früher angegebenen Frequenzbereiche<sup>12,14</sup>.

<sup>10</sup>) H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, Chem. Ber. 92, 3246 [1959]; R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta [London] 15, 807 [1959].

<sup>11</sup>) E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON, Spectrochim. Acta [London] 10, 307 [1958].

<sup>12</sup>) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

<sup>13</sup>) H. P. FRITZ, J. F. W. McOMIE und N. SHEPPARD, Tetrahedron Letters [London], No. 26, 35 [1960].

<sup>14</sup>) H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

*$\pi$ -Allyl-Komplexe und methylierte Derivate*

Die Spektren 2 bis 4 der Tab. 1 stammen von  $[\pi\text{-Crotlyl-PdCl}]_2$ ,  $[\pi\text{-Methallyl-PdCl}]_2$  und  $\pi\text{-Cyclopentadienyl-}\pi\text{-allyl-Pd}^{15)}$ . Nach Berücksichtigung der Methyl- bzw. Cyclopentadienyl-Banden finden sich einige starke Banden, denen analytische Bedeutung zukommt. So tritt etwa die  $\Delta_{\text{CCC}}$ , etwas nach kürzeren Wellen verschoben, bei 526, 566 und 543/cm, die asymmetrische  $\omega_{\text{CC}}$  bei 1456, 1461 und 1451/cm ganz im Bereich komplex gebundener Mehrfachbindungen auf. Die symmetrische  $\omega_{\text{CC}}$  dürfte den bei 1032, 1041 und 1040/cm erscheinenden Absorptionen entsprechen. Des weiteren sind eine starke  $\delta_{\text{CH}_2}$  um 1380/cm und das Auftreten mehrerer zum Teil starker, scharfer Banden zwischen 800 und 900/cm, die als  $\gamma_{\text{CH}}$  und  $\gamma_{\text{CH}_2}$  anzusprechen sind, von Wichtigkeit \*).

 *$\pi$ -Cyclohexenyl-Komplexe*

In diesem Abschnitt werden drei Verbindungen erörtert — Spektren 5–7, Tab. 1 —, die zunächst als Dien-Komplexe des Cyclohexadiens aufgefaßt wurden.

Während vom  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl}]_2$ , das zunächst als  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{PdCl}]_2$  beschrieben wurde<sup>16)</sup>, die  $\pi\text{-Cyclohexenyl-Struktur}$  bereits erkannt werden konnte<sup>17)</sup>, läßt sich nun auch auf Grund von NMR-Messungen<sup>18)</sup> für das ursprünglich als  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ <sup>16)</sup> beschriebene  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$  bzw. für das  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{PdC}_6\text{H}_9$  eine „ $\pi\text{-en-yl}^{\prime}$ “-Struktur klar festlegen. Leider liegt nur vom  $\pi\text{-Cyclopentadienyl-Pd-}\pi\text{-cyclohexenyl}$  ein vollständiges IR-Spektrum (bis 250/cm) vor, so daß die beiden anderen Substanzen nur für den Bereich des NaCl-Prismas verglichen werden können. Wenn auch hier auf eine eingehendere Zuordnung verzichtet wird, so kann man doch auch an Hand der IR-Spektren sicher sagen, daß in den Komplexen sowohl  $\pi\text{-Cyclopentadienyl-}$  als auch  $\pi\text{-Cyclohexenyl-Systeme}$  vorliegen müssen. Wegen der großen Ähnlichkeit mit normalen Dien-Spektren, ließ sich allerdings diese Aussage erst ermöglichen, als durch die NMR-Untersuchungen die neuen Strukturen schon gefunden waren.

Auffällig ist wiederum das Auftreten einer starken  $\Delta_{\text{CCC}}$  bei 580/cm beim  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_6\text{H}_9$ , die wir völlig der 511–566/cm-Bande der reinen  $\pi\text{-Allyl-Komplexe}$  gleichsetzen wollen. Sie ist offenbar ein typisches Merkmal der „ $\pi\text{-en-yl}^{\prime}$ “-Strukturen. Daneben lassen sich alle vorher als wesentlich bezeichneten Banden zwanglos auch in den Spektren der ringförmigen Komplexe beobachten und zuordnen. So finden sich stets mehrere Absorptionen zwischen 800 und 900/cm; hier allerdings noch zahlreicher, da die ebenfalls im Ring vorhandenen Methylengruppen in diesem Bereich ebenfalls Banden aufweisen.

Die  $\delta_{\text{CH}_2}$  scheint allgemein etwas tiefer als im  $\pi\text{-Allyl-Rest}$  zu liegen (bei 1348–1357/cm statt ca. 1380/cm), desgleichen die asymmetrische  $\omega_{\text{CC}}$ , die bei 1445–1451/cm gefunden wird. Interessant und eine Stütze der vorhin vertretenen Ansicht über die Lage der Banden der „*endo*“-Protonen ist das Auftreten starker Valenzbanden von C–H-Bindungen zwischen 2800 und 2900/cm bei den Cyclohexenyl-Komplexen. Diese dürften mit großer Wahrscheinlichkeit von den im Ring enthaltenen Methylengruppen stammen, von denen ja jeweils ein Proton in „*endo*“-Stellung stehen sollte.

\*1) *Anm. b. d. Korr.:* An einer Reihe von  $\pi\text{-Allyl-Komplexen}$  des Ni konnte inzwischen die Gültigkeit dieser Zuordnungen bestätigt werden.

15) B. L. SHAW, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 247.

16) E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. 93, 2075 [1960].

17) E. O. FISCHER, H. P. KÖGLER, und P. KUZEL, Chem. Ber. 93, 3006 [1960].

18) Diese Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. W. BRÜGEL, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, durchgeführt. Ausführlich wird darüber an anderer Stelle berichtet werden.

### $\pi$ -Cyclopentenyl-Komplexe

Auch an der zunächst als Di-cyclopentadien-nickel(0) beschriebenen Verbindung<sup>19)</sup> wurde durch NMR-Messungen festgestellt, daß nicht die Dien- sondern eine „ $\pi$ -en-yl“-Struktur vorliegt, d. h. eine Zusammensetzung  $C_5H_5NiC_5H_7$ . Nachdem an den bisher beschriebenen Verbindungen charakteristische Banden für diese neuartigen Strukturen wahrscheinlich gemacht werden konnten, wurde versucht, die so gewonnenen analytischen Hilfen auch auf  $\pi$ -Cyclopentenyl-Komplexe anzuwenden. Da bereits früher<sup>19)</sup> typische  $C_5H_5$ -Banden gefunden wurden, lag der Verdacht ohnehin nahe, daß die jetzt bestätigte Struktur vorliegen könne. Es sei darum auf das IR-Spektrum dieser Verbindung etwas genauer eingegangen.

Zunächst sind die Frequenzen des  $C_5H_5$ -Liganden zu berücksichtigen, die ja vom  $Ni(C_5H_5)_2$ <sup>11,12,14)</sup> her bereits bekannt sind. Sie werden den bei 299 (Ni—Cp-Valenz), 782, 1002, 1107, 1261, 1409, zwischen 1558 und 1761 (mehrere Kombinationen) sowie bei 3052/cm meist intensiv auftretenden Banden zugewiesen. Für die Banden des  $\pi$ -Cyclopentenyl-Systems ist durch ihre auffallende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Absorptionen des Cyclohexenyl-Liganden eine Zuordnung ohne Schwierigkeit möglich.

Die Ni—Cyclopentenyl-Valenzschwingung wird entsprechend den analogen Frequenzen der anderen Komplexe bei 384/cm angenommen. Von größter Bedeutung ist das Vorhandensein der starken  $\Delta_{CCC}$  bei 585/cm, die bei dem Cyclohexenyl-Komplex bei 580/cm auftritt. Zwischen 800 und 900/cm finden sich auch hier mehrere intensive Absorptionen, was ja offensichtlich durch den ungesättigten Charakter all dieser Verbindungen bedingt ist.

Die beiden  $\omega_{CC}$  des eigentlichen „ $\pi$ -en-yl“-Systems können durch Banden bei 1070 und 1456/cm, die Methylengruppen des Ringes durch solche bei 1364, 1339, 1230 und 1135/cm festgelegt werden. Die entsprechenden Absorptionen treten beim Cyclohexenyl-System um 1050, 1450, 1350, 1245 und 1145/cm auf.



Bei den CH-Valenzschwingungen findet sich neben olefinischen und aliphatischen „CH-Bindungen“ eine starke Bande bei 2851/cm, die mit Sicherheit „endo“-Protonen zugeordnet werden kann. Da vergleichbare Absorptionen nur bei den ringförmigen „ $\pi$ -en-yl“-Systemen gefunden werden, scheint es sich dabei um Protonen der Methylengruppen zu handeln, und zwar wahrscheinlich allgemein um die der „en-yl“-Gruppe benachbarten.

Insgesamt läßt sich also aus dem IR-Spektrum der ursprünglich als  $Ni(C_5H_5)_2$  aufgefaßten Verbindung ihre durch die NMR-Messungen<sup>18)</sup> nachgewiesene Struktur  $C_5H_5NiC_5H_7$  etwa nach nebenstehender Vorstellung bestätigen.

<sup>19)</sup> E. O. FISCHER und H. WERNER, Chem. Ber. 92, 1423 [1959].