

## HEINZ P. FRITZ und HEIMO KELLER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, IX<sup>1)</sup>**IR-, NMR- und UV-Spektren  
von Cyclooctatetraen-Metall-Verbindungen**Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 26. Juni 1961)Für 8 Cyclooctatetraen-Metall-Verbindungen und Cyclooctatetraen werden die IR-Spektren zwischen 250 und 4000/cm, die NMR-Spektren sowie die Absorptionsspektren zwischen 230 und 750 m $\mu$  angegeben und in den einzelnen Fällen Strukturen vorgeschlagen.

Im Anschluß an Untersuchungen der Infrarot-Spektren von  $\pi$ -Komplexen ungesättigter, cyclischer Systeme des Typs (CH)<sub>n</sub>, mit n = 4<sup>2)</sup>, 5<sup>3,4)</sup>, 6<sup>5,6)</sup> und 7<sup>7)</sup>, waren Messungen an Metall- $\pi$ -Komplexen des Cyclooctatetraens, (CH)<sub>8</sub>, von Interesse; besonders da von der Mehrzahl der bisher bekannten C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Metall-Verbindungen die Struktur bislang nicht aufgeklärt wurde. Bei der präparativen Vorbereitung dieser Arbeit isolierten wir erstmals das Cyclooctatetraenyl-dianion, (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sup>2-</sup>, in Form seines Dikaliumsalses<sup>8,9)</sup> sowie einen neuartigen Komplex mit „Vierfachkegel-Struktur“, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CoC<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>10)</sup>. Im folgenden seien die IR-, NMR- und UV-Spektren von C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> bzw. K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>·THF, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>AgNO<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>PdCl<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>PtJ<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>[Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>(CoC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> angegeben und daraus Strukturen für die Komplexe vorgeschlagen.

## DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Den Besprechungen der einzelnen Verbindungen seien kurze allgemeine Erörterungen der angewandten Meßmethoden vorangestellt.

## A. IR-Spektren

Bei der Strukturbestimmung des Cyclooctatetraens aus dem Schwingungsspektrum<sup>11,12)</sup> wurde der Kronenform des Ringes gegenüber der Wannenform der Vorzug

1) VIII. Mitteil.: H. P. FRITZ, Z. Naturforsch. 16 b, 415 [1961].

2) H. P. FRITZ, J. F. W. McOMIE und N. SHEPPARD, Tetrahedron Letters [London] No. 26, 35 [1960].

3) H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

4) H. P. FRITZ und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 93, 1171 [1960].

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

6) H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, Spectrochim. Acta, im Erscheinen.

7) E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Z. physik. Chem. NF 17, 132 [1958].

8) H. P. FRITZ und H. KELLER, Z. Naturforsch. 16 b, 231 [1961].

9) H. P. FRITZ und H. KELLER, Vortrag Südwestdtsh. Chem.-Doz.-Tagg. München 1961.

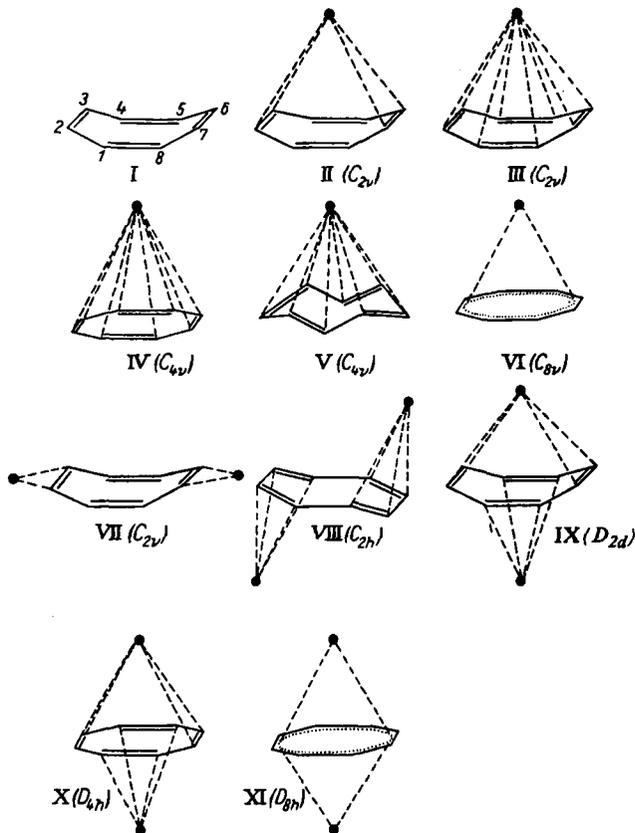
10) H. P. FRITZ und H. KELLER, Z. Naturforsch. 16 b, 348 [1961].

11) M. S. C. FLETT, W. T. CAVE, E. E. VAGO und H. W. THOMPSON, Nature [London] 159, 739 [1947].

12) E. R. LIPPINCOTT, R. C. LORD und R. S. McDONALD, J. Amer. chem. Soc. 73, 3370 [1951].

gegeben. Erst in jüngerer Zeit konnte durch Untersuchungen mittels Elektronenbeugung die Wannform I mit  $D_{2d}$ -Symmetrie gesichert werden<sup>13)</sup>.

In den Komplexen des  $C_8H_8$  tritt, wie die Strukturbestimmungen an  $C_8H_8AgNO_3$ <sup>14)</sup> und  $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ <sup>15)</sup> zeigten, neben der Wannform auch die Sesselform auf, während dies von der Kronenform bislang nicht bekannt ist. Die schematischen Formelbilder II–XI sollen die unseres Erachtens wahrscheinlichsten Möglichkeiten für die untersuchten Komplexe unter Berücksichtigung nur der Zentralmetalle und Ringliganden veranschaulichen.



Die spektralen Auswahlregeln lassen dabei für II, III und VII nach  $C_{2v}$  31, für IV und V nach  $C_{4v}$  17, für VI nach  $C_{8v}$  7, für VIII nach  $C_{2h}$  21, für IX nach  $D_{2d}$  15, für X nach  $D_{4h}$  8 und für XI nach  $D_{8h}$  4 infrarot-aktive Normalschwingungen für die Ringe erwarten, wovon 6, 3, 2, 4, 3, 2 und 1 CH-Valenzschwingungen sein sollten. Als weiteres Unterscheidungsmerkmal läßt sich das Auftreten oder Fehlen einer

<sup>13)</sup> O. BASTIANSEN, L. HEDBERG und K. HEDBERG, J. chem. Physics 27, 1311 [1957].

<sup>14)</sup> F. S. MATHEWS und W. N. LIPSCOMB, J. Amer. chem. Soc. 80, 4745 [1958].

<sup>15)</sup> B. DICKENS und W. N. LIPSCOMB, J. Amer. chem. Soc. 83, 489 [1961].

C=C-Valenzfrequenz um 1630/cm heranziehen, die in den Spektren von  $C_8H_8$  und  $C_8H_8CoC_5H_5$  intensiv beobachtet wird und z. B. zwischen II und III entscheiden ließe.

Möglicherweise treten nur schwache Abweichungen von einer bestimmten Struktur oder Symmetrie auf, was sich durch eine nur unvollständige Beobachtbarkeit der für die niedrigere Symmetrie notwendigen Banden bemerkbar machen würde.

### B. Kernmagnetische Resonanz-Spektren

Die NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen zeigen für die Protonen der  $C_8H_8$ -Liganden meist, so wie auch für das freie Cyclooctatetraen (COT), nur ein Signal. Diese gleichartige Abschirmung kann im wesentlichen durch drei Ursachen bedingt sein.

Es können bei planarem oder gewinkelttem  $C_8$ -Gerüst alle Protonen an C-Atome gleichen Hybridisierungsgrades gebunden sein. Die ebene Anordnung des regelmäßigen Achtecks wäre dann die einfachste. Sie ist offensichtlich im  $(C_8H_8)^{2\ominus}$ , einem nach der Hückelschen Theorie aromatischen System gegeben. Bei drei der übrigen nur ein Protonensignal zeigenden Komplexe erscheint dieses ungefähr an der gleichen Stelle wie beim freien COT. Wegen der nicht planaren Lage der weitgehend lokalisierten C=C-Bindungen des  $C_8H_8$  scheint eine ähnliche, hier jedoch lockerere  $\pi$ -Bindung der 4 CC-Doppelbindungen an das Zentralmetall wie in den Äthylenkomplexen des Platins gegeben, in denen ja nur eine geringfügige Änderung der chemischen Verschiebungen bei der Komplexbildung beobachtet wurde<sup>16,17</sup>). Mit zunehmender Planarität des Achtringes sollte nach dieser Auffassung eine Verschiebung der Signale nach höheren Feldern auftreten.

Die Möglichkeit der „zufällig gleichen“ Abschirmungskonstanten kann in den beiden ‚a priori‘ wahrscheinlichen Fällen mit 2 Gruppen äquivalenter Protonen wegen der stets beobachteten Aufspaltung der Signale von ca. 2.4 ppm ausgeschlossen werden. Aus den IR-Spektren kann in diesen Fällen die jeweilige Bestätigung der Struktur erhalten werden.

Es könnte aber auch eine Elektronenstruktur ähnlich derjenigen im Butadien-eisen-tricarbonyl mit durch Delokalisierung der jeweils beiden C=C-Bindungen praktisch gleichen CC-Abständen zwischen den C-Atomen 1, 2, 3, 4 bzw. 5, 6, 7 und 8 (vgl. Formel I und XII) auftreten. Die Protonen in den Stellungen 1, 4, 5 und 8 hätten dann die höheren Abschirmkonstanten. Ein geringerer Abstand des Zentralmetalls zu den CH-Gruppen in 2, 3, 6 oder 7-Stellung würde die chemischen Verschiebungen ihrer Protonen erhöhen, so daß eine Angleichung an die höhere Lage der restlichen 4 Protonensignale und somit ein einziges Signal resultieren könnte.

Die dritte Möglichkeit, nämlich die der Deformationsschwingungen des Kohlenstoff-Achtringes, ist bei der Strukturbestimmung der Komplexe ebenfalls in Betracht zu ziehen. Die für das freie COT niedrige Stabilisierungsenergie<sup>18</sup>) gestattet einen relativ leichten Übergang von einer stereoisomeren Form in eine andere. Wenn auch eine solche Schwingung in den Komplexen erschwert sein dürfte, hätte sie doch eine

16) D. B. POWELL und N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] 1960, 2519.

17) L. W. REEVES, Canad. J. Chem. 38, 736 [1960].

18) Vgl. R. B. TURNER, in Proc. Disc. Kekulé Symposium, London 1958, S. 71, Butterworth's Scientific Publ. London 1959.

Egalisierung der Protonenlagen zur Folge. Da die IR-Analyse noch wesentlich kürzere Reaktionsstufen erfaßt, würde in einem solchen Fall der Konfigurationsänderungen die NMR-Spektroskopie im Vergleich dazu nur Durchschnittswerte liefern.

Die Lage der NMR-Signale läßt sich zur Zeit bei  $\pi$ -Komplexen noch nicht sicher vorhersagen, so wie auch z. B. keine exakte Aussage über den jeweils vorliegenden Grad der Elektronendelokalisierung in den Komplexliganden möglich ist. Die Abschirmeffekte durch die  $\pi$ -Elektronen der Liganden werden vor allem bei ebenem Bau der  $\pi$ -Systeme beträchtlich. Daneben spielen Größe, magnetisches Verhalten, Elektronegativität und unterschiedliches Vermögen des Zentralmetalls zur Rückbindung eine Rolle. Auf alle Fälle wird durch die Verlagerung der Stelle größter Elektronendichte vom Ring gegen die Zentralmetalle hin bei der  $\pi$ -Komplexbindung eine stärkere Abschirmung der nächstgelegenen Protonen um ungefähr  $\Delta\sigma = +2.5$  ppm eintreten.

Ein Vergleich der NMR- und IR-Spektren der untersuchten Verbindungen liefert nun weitere Aufschlüsse. Tab. 2 und 3 (S. 170–173) zeigen, daß bei allen Komplexen mit nur einem Protonensignal des Achtringes die Frequenz der freien C=C-Bindung völlig fehlt. Es erscheint darum sinnvoll, anzunehmen, daß die Bindung des Ringes an das Metall vom weitgehend delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem oder zumindest von allen 4 CC-Doppelbindungen des Ringes bewirkt wird. Das entspräche dem zweifellos anzunehmenden Chelat-Effekt der Olefine bei der Komplexbildung.

### C. UV-Spektren

Die von uns beobachteten Absorptionen der Komplexe dürften sämtlich Ligandenbanden, d. h. Übergänge von Elektronen in gemeinsame Molekül-Bahnfunktionen von Zentralmetall und Ligand, darstellen. Eine Zuordnung sei hier nicht vorgenommen. Sie soll in einer geplanten Arbeit auf der Grundlage von M.O.- bzw. Ligandenfeld-Theorie versucht werden.

Die Lage der Maxima stimmt recht gut mit den für  $\pi$ -Komplexe des Benzols gefundenen überein<sup>19)</sup>.

### D. Besprechung der einzelnen Verbindungen

1.  $C_8H_8$ : Das IR-Spektrum dieser Verbindung wurde bereits früher eingehend diskutiert<sup>11,12)</sup>, so daß hier nicht näher darauf eingegangen sei. Eine endgültige Entscheidung zwischen der Wannens- und Kronenform gelang nicht, und die seinerzeit nicht berücksichtigte Sesselform (vgl. VIII) wäre ebenfalls nicht sicher festzulegen gewesen. Wenn nur die mittelstarken bis sehr starken Banden beachtet werden, finden wir die 15 nach  $D_{2d}$  infrarot-aktiven Normalschwingungen praktisch an den gleichen Stellen wie die früheren Autoren. Bei 1634/cm tritt eine starke CC-Doppelbindungsfrequenz auf, die nach Lage und Intensität durchaus einer schwach konjugierten C=C-Bindung entspricht. Trotz der mindestens drei zu fordernden infrarot-aktiven CH-Valenzfrequenzen wird im Dampfzustand nur eine starke Bande in diesem Bereich gefunden.

<sup>19)</sup> Vgl. E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, *Angew. Chem.* 73, 353 [1961].

Im NMR-Spektrum wurde für das freie COT unter variierten Bedingungen stets nur ein scharfes Protonensignal beobachtet<sup>20)</sup>, was der bei allen stereoisomeren Formen vorliegenden gleichartigen Konjugation entspricht. Aus dem  $\tau$ -Wert von 4.3 ergibt sich gegen Benzol eine Verschiebung von ca. +1.2 ppm, gemäß dem stärker olefinischen Charakter der Protonen.

Das Auftreten einer Absorption bei 282  $m\mu$ , das zweifellos auf eine merkliche Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen im Ring hinweist, sowie die IR-Befunde stützen unseres Erachtens die Vermutung, daß entgegen dem Befund der Elektronenbeugungs-Untersuchung<sup>13)</sup> ein ständiges Wechseln der Konfiguration bei Raumtemperatur auftritt.

2.  $(C_8H_8)^{2\ominus}$ : Dieses nach der Hückelschen Theorie als aromatisch anzusehende, diamagnetische  $10-\pi$ -Elektronensystem sollte ein ebenes, regelmäßiges Achteck mit  $D_{8h}$ -Symmetrie bilden und sich damit den Systemen  $C_5H_5^{\ominus}$ ,  $C_6H_6$  und  $C_7H_7^{\oplus}$  mit  $D_{5h}$ ,  $D_{6h}$ - und  $D_{7h}$ -Symmetrie anschließen. Tatsächlich werden für das Dianion zwischen 4000 und 250/cm nur drei mittelstarke bis starke Banden beobachtet. Den spektralen Auswahlregeln entsprechend treten völlig eindeutig und analog den drei anderen aromatischen Ringen nur vier infrarot-aktive Normalschwingungen der Rassen  $A_{2u}$  und  $E_{1u}$  für  $K_2C_8H_8$  bei 2994, 1431, 880 und 684/cm auf<sup>21)</sup>, während die vergleichbaren Frequenzen der drei anderen planaren Systeme für  $KC_5H_5$  bei 3021, 1442, 1008 und 701/cm, für  $C_6H_6$  bei 3036, 1481, 1037 und 673/cm sowie für  $C_7H_7Br$  bei 3020, 1477, 992 und 633/cm erscheinen.

Wie früher schon ausgeführt<sup>8,9)</sup> findet sich für das Dianion bei  $\tau = 4.3$  ein Protonensignal, das auch von anderer Seite gefunden wurde<sup>22)</sup>. Eine Verschiebung von  $\Delta\sigma < -2$  ppm gegenüber einem nicht konjugierten  $C_8H_8$  durch Auftreten eines „Ringstromes“ nach POPLE<sup>23)</sup> wird offenbar durch den „Ladungseffekt“ des Ringes ausgeglichen, der ja eine hohe  $\pi$ -Elektronendichte aufweist<sup>24)</sup>. Ebenso wie das NMR-Spektrum, stimmt auch das UV-Spektrum mit dem Befund der IR-Analyse überein. Wie für ein aromatisches System zu erwarten, tritt neben einer schwächeren Absorption bei 236  $m\mu$  bei 263  $m\mu$  ein Maximum auf. Wenn man nach der „free electron“-Methode den Schwerpunkt der Übergänge für  $C_6H_6$  bei 51 000/cm errechnet<sup>25)</sup>, ergibt sich für  $(C_8H_8)^{2\ominus}$  ein Wert von ca. 48 000/cm. Die Verschiebung der beiden beobachteten Maxima gegenüber Benzol mit 200 und 256  $m\mu$  steht damit in Einklang.

3.  $C_8H_8AgNO_3$ : Im kristallinen Komplex wurde die Struktur des Liganden bereits als Wannenform festgelegt<sup>14)</sup>. Da im IR-Spektrum mit Sicherheit keine freie C=C-Bindung erkannt wird, sollte also Struktur III vorliegen. Hier nun tritt eine erste spektroskopische Schwierigkeit auf. Es finden sich nämlich nach Berücksichtigung

20) W. BRÜGEL, persönliche Mitteilung.

21) Im IR-Spektrum des  $K_2C_8H_8 \cdot THF$ , l. c.<sup>8)</sup>, wurde die 880/cm-Bande wegen ihrer Intensität einer THF-Frequenz zugeordnet.

22) T. J. KATZ, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3784, 3785 [1960].

23) J. A. POPLE, J. chem. Physics **24**, 1111 [1956] sowie in: POPLE, SCHNEIDER und BERNSTEIN, High Resolution NMR, S. 182, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1959.

24) G. FRAENKEL, R. C. CARTER, A. McLACHLAN und J. H. RICHARDS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5846 [1960].

25) Vgl. A. B. F. DUNCAN, in WEST, Technique of Organic Chemistry IX, Chemical Applications of Spectroscopy, S. 581 u. ff., Interscience Publ., Inc. New York 1956.

der  $\text{NO}_3^-$ -Banden, die auf eine nicht mehr planare  $D_{3h}$ -Symmetrie des Ions hinweisen, keinesfalls die 31 nach III zu erwartenden Normalschwingungen, sondern etwa nur 20 entsprechend intensive Banden an plausiblen Stellen. Es müssen also, was wahrscheinlich ist, entweder mehrere Normalschwingungen mit nur geringer Intensität auftreten oder zusammenfallen, oder der Ligand hat eine höhere Symmetrie, wie z. B. IV, V oder VI.

Eine andere Deutungsmöglichkeit des Spektrums ergäbe sich, wenn man eine höher aggregierte Struktur annimmt, deren kleinster Teil etwa IX mit  $D_{2d}$ -Symmetrie, also Wannenform des  $\text{C}_8\text{H}_8$ , entspricht. Jedes  $\text{Ag}^+$ -Ion wäre demnach zwischen zwei  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Ringe eingebaut. Die Zahl der beobachteten intensiven Banden, auch der  $\nu_{\text{CH}}$ , stimmt dann gut mit den dafür zu fordernden Werten überein.

Die asymmetrische Valenzfrequenz der komplex gebundenen  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen ordnen wir versuchsweise bei  $1449/\text{cm}$  zu. Die Bande bei  $1410/\text{cm}$  dürfte einer  $\delta_{\text{CH}}$  oder  $\nu_{\text{NO}}$ , die bei  $368/\text{cm}$  einer CCC-Deformations-Schwingung zuzuschreiben sein. Zahlreiche mit freiem COT ähnlich auftretende Banden, wie auch die analog dem  $\text{C}_8\text{H}_8$  bei  $280\text{ m}\mu$  erscheinende Absorption, bestätigen die praktisch gleiche Struktur in den jeweiligen Achtringen. Besonders eindeutig tritt die Analogie im Bereich der CH- und CC-Deformations-schwingungen auf, wo im COT Banden bei 942, 797, 728, 667, 626 und  $366/\text{cm}$  entsprechenden des  $\text{C}_8\text{H}_8\text{AgNO}_3$  bei 940, 796, 726, 687, 628 und  $368/\text{cm}$  gegenüberstehen. Es findet sich nur ein Protonensignal bei  $\tau = 4.3$  in Benzonitril und  $\tau = 3.85$  in Dimethylsulfoxyd. Eine Zersetzung des Komplexes im Benzonitril glauben wir an Hand der Lage der Nitrilfrequenz des freien Nitrils, sowie der  $\text{AgNO}_3$ -Komplexe von Benzonitril und  $\text{C}_8\text{H}_8$  ausschließen zu können. Die niedere Lage in Dimethylsulfoxyd ist verständlich, wenn man eine schwache Adduktbildung des Lösungsmittels mit dem Zentralmetall in Betracht zieht.

Insgesamt kann man aus den spektroskopischen Befunden die röntgenographisch gefundene Wannenform des COT-Liganden im  $\text{C}_8\text{H}_8\text{AgNO}_3$  bestätigen. Darüber hinaus läßt sich sicher festlegen, daß das ganze  $\pi$ -Elektronensystem an der Bindung beteiligt ist. Eine Zuordnung der  $\pi$ -Bindung an definierte  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen nach den bisherigen elektronischen Vorstellungen scheint nicht mehr möglich zu sein. Wegen des Fehlens von eindeutigen „charge-transfer“-Banden im UV-Spektrum sowie von Ag-Ligand-Frequenzen im fernen Infrarot, dürfte eine stark polare  $\pi$ -Bindung vorliegen.

4.  $\text{C}_8\text{H}_8\text{PdCl}_2$ : Noch größeren Schwierigkeiten hinsichtlich der spektralen Auswahlregeln und der Theorie der Bindung begegnet man bei  $\text{C}_8\text{H}_8\text{PdCl}_2$  und dem anschließend zu besprechenden  $\text{C}_8\text{H}_8\text{PtJ}_2$ .

Auch hier findet sich jeweils keine freie  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung nach dem IR-Spektrum und die bloße Abzählung der Banden ergibt wiederum mit 10–15 intensiven Absorptionen, darunter  $3\nu_{\text{CH}}$ , zu wenig Normalschwingungen für eine Wannenstruktur (III). Demnach wäre eine  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie (IV und V oder evtl. IX) zu folgern.

Die Komplexchemie des  $\text{Pd}^{\text{II}}$  dürfte unseres Erachtens die letzte Möglichkeit ausschließen, während Struktur V mit Kronenform des COT durch das eine scharfe Protonensignal bei  $\tau = 4.3$  bzw. 4.5 in Dimethylformamid bzw. Benzonitril aus-

geschieden werden kann. „Charge-transfer“-Banden finden sich bei 350 und 430 m $\mu$  und deuten auf einen, im Gegensatz zu C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>AgNO<sub>3</sub>, überwiegend kovalenten Bindungstyp.

Eine Symmetrie mit einem ebenen, konjugierten vierersymmetrischen System (IV) ist somit wahrscheinlich. Eine geringfügige Abweichung der Ligandenform aus der planaren in die Wannenform wäre jedoch möglich. In diesem Zusammenhang sei auf eine M.O.-Betrachtung des C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>2+</sup> von C. A. COULSON<sup>26)</sup> verwiesen, wonach das  $\pi$ -Elektronensystem eine planare Struktur mit alternierenden C–C-Abständen (IV) anstrebt.

Da Pd<sup>II</sup> bisher nicht sechsfach-kordiniert bekannt ist, muß man ferner folgern, daß das Zentralmetall vom  $\pi$ -Elektronensystem des Achtringes die zur Bindung benötigten Elektronen bezieht, ohne eine definierte Koordinationszahl anzunehmen.

Die komplex gebundene Ring-C=C-Valenzfrequenz wird bei 1488/cm zugeordnet. Die Banden bei 318, 340 und 445/cm dürften vorwiegend von Pd–Cl- und Pd–Ligand-Valenz- sowie CCC-Deformations-Schwingungen stammen. Im übrigen treten im ganzen Spektrum wesentliche Unterschiede etwa zu freiem COT oder C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>AgNO<sub>3</sub> auf, so z. B. eine höhere intensive  $\nu_{CH}$  oder eine tiefere  $\delta_{CH}$ .

5. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>PtJ<sub>2</sub>: Die Ähnlichkeit der IR-Spektren macht für diesen Komplex eine analoge Struktur wie für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>PdCl<sub>2</sub> sicher. Liganden-Banden finden sich bei 303, 311 und 405 m $\mu$  und von einer orangefarbenen Lösung in Dimethylsulfoxyd wurde ein scharfes Protonensignal gefunden. Der hohe  $\tau$ -Wert läßt jedoch eine Zersetzung unter Bildung eines PtJ<sub>2</sub>-Komplexes des Dimethylsulfoxyds möglich erscheinen, obwohl in diesen Lösungen im IR-Spektrum noch Komplexbanden erscheinen.

6. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Fe(CO)<sub>3</sub>: Das Auftreten von praktisch nur zwei CO-Valenzfrequenzen bei 2046 und 1984/cm im IR-Spektrum deutet auf einen an die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe gebundenen recht symmetrischen Liganden hin<sup>27)</sup>, für den zudem auch keine freien C=C-Bindungen gefunden werden. Die zwei–drei  $\nu_{CH}$  und vor allem die insgesamt mindestens 10–15 intensiven Banden schließen von den wahrscheinlichsten Strukturen (III–VI) die ebene, achtzählige (VI), wie sie verschiedentlich gefordert wurde<sup>28,29)</sup>, sicher aus.

Das eine im NMR-Spektrum von Benzollösungen bei  $\tau = 4,8$ <sup>29,30)</sup> und in CS<sub>2</sub> bei  $\tau = 6,49$ <sup>31)</sup> gefundene Protonensignal macht ferner Struktur V und die beobachtete Bandenzahl Struktur III unwahrscheinlich, so daß wieder nur IV für den Liganden sinnvoll erscheint. In Anlehnung an die Überlegungen am Pd- und Pt-Komplex darf man für die Fe(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ebenfalls eine nicht lokalisierbare  $\pi$ -Bindung an das  $\pi$ -Elektronensystem des weitgehend vierersymmetrischen, planaren Ringes nach IV diskutieren.

<sup>26)</sup> Tetrahedron [London] 12, 193 [1961].

<sup>27)</sup> Vgl. dazu R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 [1960], sowie Diplom-Arb., Univ. München 1959.

<sup>28)</sup> T. A. MANUEL und F. G. A. STONE, Proc. chem. Soc. [London] 1959, sowie J. Amer. chem. Soc. 82, 366 [1960].

<sup>29)</sup> F. A. COTTON, J. chem. Soc. [London] 1960, 400.

<sup>30)</sup> M. D. RAUSCH und G. N. SCHRAUZER, Chem. and Ind. 1959, 957.

<sup>31)</sup> M. A. BENNETT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1961, 1418.

Uns scheint jedoch eine weitere Variante der Elektronenverteilung durchaus möglich. Es könnte im  $C_8H_8Fe(CO)_3$  eine wannenförmige „Pseudo-di-butadien“-Struktur XII vorliegen, bei der an den endständigen C-Atomen die höchste  $\pi$ -Elektronendichte und somit die Ansatzpunkte der  $\pi$ -Bindungen an das Zentralmetall anzunehmen sind.

Die vorher beschriebene, „zufällig“ gleiche Abschirmung würde das eine Protonensignal sowie die Lage der  $\nu_{C=C}$  erklären können. Die beiden Ligandenbanden bei 303 und 430  $m\mu$  beweisen eine kovalente Bindungsart wie in sonstigen  $\pi$ -Komplexen.



XII

Die komplexe C=C-Bindungs-Valenzfrequenz sei, in Übereinstimmung mit eigenen Untersuchungen an einer größeren Zahl von Olefinkomplexen, bei 1464/cm zugeordnet; die starke Bande bei 1414/cm dürfte eher einer  $\delta_{CH}$  entsprechen, da sie gleichermaßen im Spektrum des  $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$  bei 1419/cm auftritt, dort jedoch andere Bindungsverhältnisse vorliegen<sup>15)</sup>. Die Banden bei 584, 556, 530, 493, 455, 405 und 382/cm seien versuchsweise zwei Me-C-O-Deformations-, einer Ring-Me-Deformations-, zwei CCC-Deformations- und Me-CO- bzw. Ring-Metall-Valenzfrequenzen zugewiesen.

7.  $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ : Die Struktur entspr. VIII wurde kürzlich röntgenographisch ermittelt<sup>15)</sup>. Sie erklärt die uns schon früher aufgefallene, damals jedoch nur schwer erklärbare Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem des  $C_4H_6Fe(CO)_3$  oder anderer Butadien-Komplexe. Die nach VIII mit  $C_{2h}$  zu fordernden 21 Normalschwingungen, darunter 4  $\nu_{CH}$ , können ohne Schwierigkeiten gefunden werden. Unter anderem ordnen wir die komplex gebundene C=C-Valenzschwingung bei 1468/cm zu, die Banden bei 1419 und 1312/cm entsprechen CH-Deformationsfrequenzen. Die Aufspaltung der  $\nu_{CO}$  der Rasse E der ursprünglichen Symmetriegruppe  $C_{3v}$  in 1986 und 1976/cm weist auf den nicht mehr rotationssymmetrisch zum Eisenatom angeordneten Olefin-Liganden<sup>27)</sup>. Ähnlich dem  $C_8H_8Fe(CO)_3$  seien die Banden bei 606, 568, 513, 488, 461, 420 und 365/cm zwei Me-C-O-Deformations-, einer Ring-Me-Deformations-, zwei CCC-Deformations- und den Me-CO- bzw. Me-Ring-Valenzschwingungen zugewiesen.

Die recht kurzwelligen Absorptionen bei 259 und 363  $m\mu$  stimmen mit der weniger „durchkonjugierten“ Struktur der „Pseudo-butadiene“ der Struktur VIII überein. Ganz entsprechend finden sich in  $DCCl_3$ -Lösung zwei Protonensignale gleicher Intensität bei  $\tau = 4.4$  und 6.9 im NMR-Spektrum. Aus dem Abstand der beiden endständigen C-Atome wurde früher geschlossen, daß sie den höchsten p-Charakter in ihren hybridisierten Orbitals besitzen<sup>15)</sup>. Wir ordnen ihnen das Signal bei  $\tau = 4.4$  zu. Der erhebliche Unterschied der chemischen Verschiebungen ist sowohl durch die Elektronenverteilung, als auch durch den etwas verschiedenen Abstand der C-Atome vom Zentralmetall zu verstehen.

Diese Struktur läßt sich zwanglos aus der für  $C_8H_8Fe(CO)_3$  vorgeschlagenen (vgl. XII) ableiten. Die Annäherung einer reaktiven  $Fe(CO)_3$ -Gruppe an das  $C_8H_8Fe(CO)_3$  erfolgt mit größter Wahrscheinlichkeit in der *trans*-Stellung zum bereits gebundenen Eisenatom. Eines der vorgebildeten „Pseudo-butadien-Systeme“ klappt dabei in die Sesselform des zweikernigen Komplexes um, und die endgültige  $\pi$ -Bindung kann erfolgen.

8.  $C_8H_8CoC_5H_5$ : Wegen der bei 1626/cm intensiv auftretenden nicht komplex gebundenen C=C-Bindungs-Valenzfrequenz dürfte unbedingt Struktur II zutreffen. Dementsprechend ergibt die Bandenabzählung etwa die für II erwarteten 31 Normalschwingungen, so daß die früher für den Komplex vorgeschlagene Doppelkegelstruktur<sup>32)</sup> sicherlich zutrifft. Die Valenzfrequenzen der komplex gebundenen C=C-Bindungen und der Co—C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Bindung seien bei 1431 bzw. 417/cm zugeordnet. In Analogie zum Verfahren bei den Cyclopentadienylen<sup>33,4)</sup> weisen wir die Co—C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Kippschwingung versuchsweise bei der höheren Frequenz als die Valenzschwingung bei 475/cm zu. Die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Banden finden sich bei 3067, 1400, 1110, 1003/993, 795, 452 und 363/cm<sup>3,4)</sup>. Im ultravioletten Bereich werden zwei Maxima beobachtet, bei 242 und 332 m $\mu$ , von denen die erste vom Cyclopentadienyl-Liganden stammen dürfte.

Im NMR-Spektrum treten drei starke Signale neben zwei schwachen auf. Die intensiven Signale haben  $\tau$ -Werte von 4.5, 5.8 und 6.8 mit den relativen Intensitäten 4:5:4. Vernachlässigt man die beiden schwachen Signale, so liegt das Protonensignal der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe bei  $\tau = 5.8$ , und in Verbindung mit dem IR-Spektrum kann die Bindung des Metalls an den Achtring als über zwei 1.5-ständige Doppelbindungen erfolgend angesehen werden. Die Aufspaltung von 131 Hz (bei 60 MHz) zwischen den Signalen der komplex gebundenen und freien C=C-Bindungen ist relativ groß. Daraus und aus der Lage des Signals der freien olefinischen Protonen mit  $\tau = 4.5$  kann man schließen, daß die nicht komplex gebundenen C=C-Bindungen kaum beeinflußt sind.

9.  $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ : Nach Berücksichtigung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Banden bei 3086, 1416, 1111, 1014/993, 836, 799, 456 und 347/cm sind nur wenige Absorptionen im IR-Spektrum zu beobachten. Bei 2976, 1435, 1079, 898 und 708/cm sollten dann C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Banden liegen. Diese geringe Zahl, das Fehlen einer nicht komplex gebundenen C=C-Bindungs-Valenzfrequenz und vor allem das Auftreten nur einer deutlichen  $\nu_{CH}$  weisen auf einen ebenen acht- oder evtl. vierzählig-symmetrischen Achtring hin, da eine weitere sinnvolle Annahme (IX) im Gegensatz zu 4 oder 8 15 infrarot-aktive Normalschwingungen fordern würde. Die Me—C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>-Deformations- und Valenzfrequenzen dürften bei 384 und 293/cm liegen.

Die niedrige gesamte Bandenzahl dieses vielatomigen Moleküls beweist unseres Erachtens ferner, daß es sich bei diesem Komplex um einen neuartigen „Vierfachkegel-Komplex“-Typ mit einem wahrscheinlich ebenen mittelständigen Achtring handelt. Mit Sicherheit kann eine dem C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>[Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> analoge Struktur (VIII) ausgeschlossen werden.

Im UV-Spektrum dürfte die erste der beiden „charge-transfer“-Banden wiederum den C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden zuzuschreiben sein.

Entsprechend dem aus dem IR-Spektrum zu folgernden Bau finden sich für diesen Komplex wieder nur zwei Protonenresonanzsignale bei  $\tau = 6.1$  und 6.3 im Intensitätsverhältnis 5:4. Somit kann das Signal bei  $\tau = 6.1$  den Protonen der beiden symmetrisierten Cyclopentadienyl-Liganden zugeordnet werden und für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> bleibt  $\tau = 6.3$ .

<sup>32)</sup> A. NAKAMURA und N. HAGIHARA, Bull. chem. Soc. Japan 33, 425 [1960].

<sup>33)</sup> E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON, Spectrochim. Acta [London] 10, 307 [1958].

Zahl und hohe Lage der Signale aller Protonen deutet unseres Erachtens zweifellos auf die hochsymmetrische Struktur des Komplexes, da bei niedrigeren Symmetrien mehr verschiedenartige Protonen vorhanden wären und die Beanspruchung der  $\pi$ -Elektronen zur Bindung wohl auch geringer wäre, was eine schwächere chemische Verschiebung verursachen würde.

10.  $[C_8H_8RhCl]_2$ : Kürzlich wurden für einen weiteren  $C_8H_8$ -Komplex der angeführten Zusammensetzung in  $CS_2$ -Lösung zwei Protonensignale bei  $\tau = 4.3$  und  $5.8$  beschrieben<sup>31)</sup>. Daraus wurde der naheliegende Schluß gezogen, daß die Bindung der Struktur II entspricht.

### E. Zusammenfassung

Wie auch die vorliegende Untersuchung zeigt, ist von nur wenigen Olefin-Liganden in  $\pi$ -Komplexen eine solche Vielfalt an Strukturen oder Bindungstypen bekannt wie vom Cyclooctatetraen.

Während im  $K_2C_8H_8$  völlig sicher und im  $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$  wahrscheinlich planarer Bau anzunehmen ist, tritt neben der Sesselform im  $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$  in den restlichen untersuchten Verbindungen die Wannenform auf. Es liegt bei  $C_8H_8CoC_5H_5$ ,  $[C_8H_8RhCl]_2$  sowie bei der nur IR-spektroskopisch bearbeiteten Verbindung  $C_8H_8(CuCl)_2$  eine  $\pi$ -Bindung an 1.5-ständige  $C=C$ -Bindungen, bei den Komplexen des Fe, Pd, Pt, Ag und  $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$  dagegen eine solche an das gesamte, teilweise delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem des Achtrings vor.

Überraschenderweise gelten dabei bisher geläufige komplexchemische Betrachtungsweisen, wie z. B. die Annahme gleichartiger Bindungen in einer isoelektronischen Reihe ( $Fe^0$ ,  $Co^I$  und  $Pd^{II}$ ), nicht mehr. Dagegen läßt sich rein formal aus den kovalenten Radien<sup>34)</sup> metallischer Einfachbindungen eine auffällige Regelmäßigkeit erkennen. Nimmt man die nachstehenden Werte für diese Radien der Zentralmetalle unserer COT-Komplexe, so zeigt sich, daß bei Werten  $> 1.28$  Å stets das gesamte, delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem des Cyclooctatetraens an der Komplexbindung merklichen Anteil hat, während bei den Zentralmetallen mit  $r_{kov.} < 1.26$  Å, mit Ausnahme des  $C_8H_8Fe(CO)_3$ , diese Bindung an vorwiegend lokalisierte  $C=C$ -Bindungen erfolgt.

Tab. 1. Kovalente Radien verschiedener metallischer Einfachbindungen<sup>34)</sup>

Fe	Co	(Ni)	Cu
1.165	1.162	1.154	1.173
(Ru)	Rh	Pd	Ag
1.246	1.252	1.283	1.339
(Os)	(Ir)	Pt	(Au)
1.260	1.265	1.295	1.336

Für die wegen ihrer Labilität noch nicht in reiner Form vermessene  $AuCl_3$ -Verbindung des  $C_8H_8$  sollte eine dem  $C_8H_8AgNO_3$  ähnliche, für eine  $Ni^{II}$ -Verbindung dagegen eine Struktur II gefunden werden. Nimmt man weiterhin in den  $C_8H_8$ -

<sup>34)</sup> L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3. Ausg., S. 256, Cornell University Press Ithaca, New York, 1960.

Komplexen des  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$  und  $\text{Ag}^{\text{I}}$  ebenso wie für diejenigen von  $\text{Co}^{\text{I}}$  und  $\text{Fe}^0$  die Beteiligung von 8 bzw. 4  $\pi$ -Elektronen an der Metall-Ligand-Bindung an, so lassen sich stets abgeschlossene 18er- oder 32er-Schalen erzielen. Das Prinzip der möglichst weitgehenden Schalenauffüllung scheint also bei diesen Verbindungen eine bedeutendere Rolle zu spielen als die Beibehaltung der gewohnten Koordinationszahlen der Zentralmetalle. Andernfalls müßte z. B. für  $\text{Pd}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{II}}$  hier die Koordinationszahl 6 bei monomerer Struktur angenommen werden.

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER danken wir herzlich für wertvolle Diskussionen und Förderung dieser Arbeit durch Überlassung der von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, bewilligten IR- und UV-Spektrographen. Herrn Dr. W. BRÜGEL, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sind wir für die Möglichkeit der NMR-Messungen zu großem Dank verpflichtet, Fr. H. HUMMEL für ihre wertvolle Mitarbeit bei der Aufnahme der IR- und UV-Spektren.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### A. Darstellung der Substanzen

1.  $\text{C}_8\text{H}_8$ : Technisches Cyclooctatetraen<sup>35)</sup> wurde von polymeren Beimengungen abdestilliert und über die Silbernitrat-Verbindung<sup>36)</sup> gereinigt. Die Abwesenheit von Styrol wurde an Hand des Fehlens der 909/cm-Bande überprüft.

2.  $(\text{C}_8\text{H}_8)^{2\ominus}$ : Wie wir heute wissen, wurde bereits früher<sup>36, 37)</sup> das  $(\text{C}_8\text{H}_8)^{2\ominus}$ -Ion dargestellt, doch beschrieben wir kürzlich die erstmalige Isolierung des Dikaliumsalzes als Tetrahydrofuranat<sup>8)</sup>,  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{THF}$ . Beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak setzt sich  $\text{C}_8\text{H}_8$  mit Kalium quantitativ zu  $\text{K}_2(\text{C}_8\text{H}_8)$  um, das dann solvatfrei isoliert werden kann<sup>9)</sup>.

Dazu läßt man einer Lösung von Kalium in flüss.  $\text{NH}_3$  unter Rühren frisch gereinigtes  $\text{C}_8\text{H}_8$  zutropfen, bis die blaue Farbe der Kaliumlösung eben verschwindet. Der Umschlagspunkt entspricht exakt der Umsetzung von 1 Mol  $\text{C}_8\text{H}_8$  mit 2 g-Atomen Kalium. Der Kolbeninhalt hat sich dann orangegelb gefärbt<sup>36)</sup>. Über ein Überdruckventil läßt man das Ammoniak verdunsten, wobei wie stets peinlichster Luftausschluß gewährleistet sein muß. Das im Kolben zurückbleibende, höchstens schwach gelb gefärbte Pulver ist extrem luftempfindlich, wodurch die Analysen außerordentlich schwierig werden. So tritt etwa schon bei Zutritt von Spuren Sauerstoff mit scharfem Knall heftige Explosion ein. Da aber die Kaliumwerte der Analysen aller noch möglichen Reaktionsprodukte wesentlich tiefer als bei diesem Salz liegen würden, die gefundenen Werte bei Berücksichtigung der Schwierigkeit der Analysen dem ber. Kaliumgehalt von 42.87% jedoch recht nahe kommen, darf man in Verbindung mit den Ergebnissen der physikalischen Messungen die Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8$  als gesichert betrachten. Das Salz ist in flüss. Ammoniak, Tetrahydrofuran oder Äther gut löslich, ein Schmp. wird bis 150° nicht beobachtet. Elektrolytisch lassen sich die Ionen wieder abscheiden, entsprechend dem Befund früherer polarographischer Untersuchungen<sup>38)</sup>, die die Reduktion des Cyclooctatetraens als Zwei-Elektronen-Übergang erwiesen.

<sup>35)</sup> Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, sei für die Überlassung der Substanz herzlich gedankt.

<sup>36)</sup> A. C. COPE und F. A. HOCHSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2515 [1950].

<sup>37)</sup> W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 [1948].

<sup>38)</sup> L. E. CRAIG, R. M. ELOFSON und I. J. RESA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 480 [1953].

3.  $C_8H_8AgNO_3$  wurde nach I. c.<sup>36)</sup> dargestellt. Der Komplex ist in Benzonitril und Dimethylsulfoxyd löslich.

4.  $C_8H_8PdCl_2$ : Über die Benzonitril-Verbindung des  $PdCl_2$  wurde der feinkristalline, orangefarbene Komplex isoliert. Er ist in  $CHCl_3$  gut, in Benzol mäßig und in Petroläther unlöslich. Ein Schmp. wurde nicht beobachtet, lediglich ab etwa  $150^\circ$  langsame Zersetzung.

5.  $C_8H_8PtJ_2$  wurde nach K. A. JENSEN<sup>39)</sup> dargestellt.

6.  $C_8H_8Fe(CO)_3$  und 7.  $C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$  wurden nach Literaturangaben<sup>27,30,40)</sup> durch Umsetzung von  $C_8H_8$  mit  $Fe(CO)_5$  unter UV-Bestrahlung dargestellt. Beim einkernigen Komplex tritt eine bislang nicht beschriebene, langsame Zersetzung beim Stehenlassen an der Luft ein. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich nach kurzer Zeit, daß unter Beibehaltung der Kristallform die ursprünglich rotbraune Farbe auf einen immer kleiner werdenden Kern beschränkt, der Rest des Kristalls jedoch hellbraun gefärbt ist<sup>41)</sup>. Daher wurden stets nur frisch sublimierte Proben für die Messungen verwendet.

8.  $C_8H_8CoC_5H_5$ : Die Umsetzung von  $C_5H_5Co(CO)_2$  mit  $C_8H_8$  nach I. c.<sup>32)</sup>, jedoch unter zusätzlicher UV-Bestrahlung, ergab in guter Ausbeute die rotbraunen, bei  $80^\circ$  schmelzenden Kristalle.

9.  $C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ : Aus der gleichen Umsetzung isolierten wir<sup>10)</sup> diesen zweikernigen Komplex, der keinen Schmp. mehr aufweist, sondern ab  $140^\circ$  zersetzt wird. Beide Kobalt-Komplexe sind in Benzol,  $CHCl_3$  oder Dimethylsulfoxyd löslich.

Die Analysenwerte aller Substanzen, mit Ausnahme von  $K_2C_8H_8$ , entsprachen den berechneten Werten innerhalb der analytischen Fehlergrenzen, im Gegensatz zu früher verschiedentlich angegebenen Daten.

### B. Infrarot-Spektren

Sämtliche in Tab. 2 angeführten Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer, Mod. 21, mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken im Bereich von  $4000-250/cm$  aufgenommen. Die Substanzen wurden als polykristalline Proben in KBr-Preßlingen oder Hostafion/Nujol-Aufschlammungen vermessen. Die Intensitäten sind geschätzt; es bedeuten sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh eine Schulter und br breite Bandenkontur. Die CH- und CO-Valenzfrequenzen wurden stets mittels LiF-Prismas vermessen, letztere in  $C_6H_{12}$ -Lösung; der  $\nu_{CH}$ -Bereich des COT wurde am Dampf ( $60^\circ$ , 10 cm Küvettenlänge) aufgenommen.

### C. NMR-Spektren

Die Protonen-Resonanz-Signale wurden mit einem Varian NMR-Spektrometer 4300 B bei 40 bzw. 60 MHz gemessen. Die Lösungsmittel sind in der letzten Spalte der Tab. 3 angeführt. Bei den Messungen wurde meist Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind daher in  $\tau$ -Werten angegeben. Relative Intensitäten sind in Klammern beigefügt.

### D. Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Bereich

Diese Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spectracord 4000 A aufgenommen. Die Maxima sind als  $\lambda_{max}$  [ $m\mu$ ], die Intensitäten in Klammern als  $\log \epsilon$  angegeben. Die Lösungsmittel sind in der letzten Spalte von Tab. 4 angeführt. Bei  $K_2C_8H_8 \cdot THF$  und  $C_8H_8AgNO_3$  wurden Nujol-Aufschlammungen vermessen.

<sup>39)</sup> Acta chem. scand. 7, 868 [1953].

<sup>40)</sup> A. NAKAMURA und N. HAGIHARA, Bull. chem. Soc. Japan 32, 881 [1959].

<sup>41)</sup> Herrn R. SCHNEIDER sei für diesen wertvollen Hinweis herzlich gedankt.

Tab. 2. IR-Spektren von  $C_8H_8$  und  $C_8H_8$ -

Dampf	$C_8H_8$ flüssig	$K_2C_8H_8$ Nujol	$C_8H_8AgNO_3$ Hostafion/Nujol	$C_8H_8PdCl_2$ KBr
				3048 w
3021 sw			3025 w sh	3035 s
3017 s			3012 s	
		2994 m		
2987 sw			2966 w	2976 w
2946 sw			2939 w	2940 w
			2865 w	2868 w
2817 w				
2769 sw				
2732 sw				
	2000 sw			
	1916 w			
	1835 w			
	1776 w	1792 sw		
	1745 m		1748 sw	
	1715 m		1733 sw	
	1634 s	1669 sw		
	1605 w sh			
		1534 sw		1488 w
	1446 w		1449 sw sh	
	1429 w	1431 w		
	1397 m		1410 ss	1399 w
			1375 w sh	1383 sw
	1311 w			1358 s
		1297 sw		
			1275 ss	
	1218 s		1203 sw	
	1200 m		1195 sw	
			1186 w	1181 sw
				1167 w
	1148 sw	1130 sw		1147 w
		1095 sw		
	1037 sw		1030 m	
			1004 w	1003 sw sh
	991 w		984 sw	992 s
	966 m		975 w	965 w
	942 s		940 w-m	949 m
				914 sw
		887 sw sh		
		880 s	881 sw	884 sw
			821 sw	873 sw
	797 ss	800 sw	812 m	806 s
			796 s	
	755 sw		767 m	748 sw

Metall-Verbindungen (Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{C}_8\text{H}_8\text{PtJ}_2$ KBr	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ KBr	$\text{C}_8\text{H}_8[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ KBr	$\text{C}_8\text{H}_8\text{CoC}_5\text{H}_5$ KBr	$\text{C}_8\text{H}_8(\text{CoC}_5\text{H}_5)_2$ KBr
		3087 sw	3090	3082 w-m
			3073 w	
3056 sw		3042 w		
3034 s				
3023 m sh	3021 s			
	2990 m sh	2984 s	2988 s	2976 s
2944 w sh		2937 w	2972 w sh	
2933 w	2927 sw		2904 sw	
2867 w	2859 w	2867 w		2882 sw
				2841 w
	2046 ss	2043 ss		
	2024 sw sh			
	1984 ss	1986 ss		
	1961 sw sh	1976 ss		
	1945 sw sh	1938 m		
		1859 sw		
		1802 sw	1805 w	1802 w
	1764 m	1748 w	1745 sw	
1715 sw			1706 sw	
			1626 s	
		1553 w		
	1477 sw	1486 w		
1445 sw	1464 m	1456 sw	1431 w	1435 w
	1414 s	1419 m		1416 m
1398 w		1397 sw	1400 w sh	1409 w sh
1369 w	1372 m	1381 sw	1389 s	
1351 s	1349 m		1349 s	1351 m
		1312 w-m	1339 w sh	1323 m
		1289 w-m		
	1253 w	1246 sw	1255 sw	1258 sw
1165 sw	1172 m	1172 m		
1156 w			1144 m	
1137 sw		1126 w	1135 m	
			1120 s	
	1100 sw		1110 w sh	1111 m
	1069 sw		1063 w	1079 s
			1048 w	1049 sw
	1019 s		1014 m	1014 m
	999 sw sh	989 w	993 m	993 m
	976 w		985 m	
956 sw	939 s	949 sw	938 m	
947 w				
937 sw				
926 w	929 w sh	920 w-m		

Tab. 2

Dampf	$C_8H_8$ flüssig	$K_2C_8H_8$ Nujol	$C_8H_8AgNO_3$ Hostaflon/Nujol	$C_8H_8PdCl_2$ KBr
	728 w	739 sw	726 w	722 s
		707 w	710 m	706 m
		684 ss	687 s	674 w
	667 ss br	666 sw	667 sw	
			665 m	
	626 s		628 s	606 m
		(521 sw br)		445 ss br
	366 m		368 s br	340 s br
	290 ss			318 s br

Tab. 3. NMR-Spektren von  $C_8H_8$  und  $C_8H_8$ -Metall-Verbindungen [in  $\tau$ ]

Substanz	$\tau$ -Werte	Lösungsmittel
$C_8H_8$	4.3	flüssig
$K_2C_8H_8$	4.3	Tetrahydrofuran
$C_8H_8AgNO_3$	4.3	Benzonitril
	3.85	Dimethylsulfoxyd
$C_8H_8PdCl_2$	4.3	Dimethylformamid
	4.5	Benzonitril
$C_8H_8PtJ_2$	(7.1)	Dimethylsulfoxyd
$C_8H_8Fe(CO)_3$	4.8	Benzol
$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$	4.4, 6.9 [1:1]	DCCl <sub>3</sub>
$C_8H_8CoC_5H_5$	4.5, 5.8, 6.8 [4:5:4]	DCCl <sub>3</sub>
$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$	6.1, 6.3 [5:4]	Benzol
$[C_8H_8RhCl]_2$	4.3, 5.8	CS <sub>2</sub> , n. l. c. <sup>31)</sup>

(Fortsetzung)

$C_8H_8PtJ_2$ KBr	$C_8H_8Fe(CO)_3$ KBr	$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$ KBr	$C_8H_8CoC_5H_5$ KBr	$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$ KBr
	893 w sh	900 w-m	909 ss	911 w sh
	883 s	869 m		898 m
	859 m	849 w	852 m	850 w sh
			845 w sh	
	839 w		830 w sh	836 m
825 m		810 sw	822 s	
799 ss		781 w-m	795 ss	799 ss
		766 w		
741 w		743 w		
728 w		723 s		
716 s		719 w sh	719 m	
	702 sw br	700 m	712 m	708 m
662 sw		669 sw	668 sw	
		657 s		
602 s	597 w sh	606 ss	603 w	
	584 ss		587 sw	
	556 ss	568 ss		
	530 s	513 s		522 m
	493 s	488 s	475 s	483 sw
442 ss	455 s	461 s	465 w sh	456 w
			452 sw	
	405 m	420 m	417 w	
	382 m			384 m br
		365 m	363 m	
				347 m br
				293 m br

Tab. 4. Absorptionsspektren im UV- und sichtbaren Bereich von  $C_8H_8$  und  $C_8H_8$ -Metall-Verbindungen [ $m\mu$ ]

Substanz	Wellenlänge, $\lambda_{max}[m\mu]$ (log $\epsilon$ )			Lösungsmittel
$C_8H_8$		282 (2.3)		$CHCl_3$
$K_2C_8H_8$	236 (2.87)	263 (3.23)	407 (2.51)	Tetrahydrofuran
$K_2C_8H_8 \cdot THF$	236	263		Nujol
$C_8H_8AgNO_3$		280		Nujol
$C_8H_8PdCl_2$		350 (3.2)	430 (2.7)	$CHCl_3$
$C_8H_8PtJ_2$	303 (3.46)	311 (3.5)	405 (2.44)	$CHCl_3$
$C_8H_8Fe(CO)_3$	303 (4.3)		430 (2.14)	$CHCl_3$
$C_8H_8[Fe(CO)_3]_2$	259 (4.28)		363 (3.42)	$CHCl_3$
$C_8H_8CoC_5H_5$	242 (4.07)	332 (3.12)		$C_6H_{14}$
$C_8H_8(CoC_5H_5)_2$	258 (4.45)		405 (3.58)	$C_6H_{14}$