

ERNST OTTO FISCHER, HEINZ PETER FRITZ,
JÜRGEN MANCHOT, EDMUND PRIEBE und ROLF SCHNEIDER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LXIX¹⁾
zugleich

Spektroskopische Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen, XIII²⁾

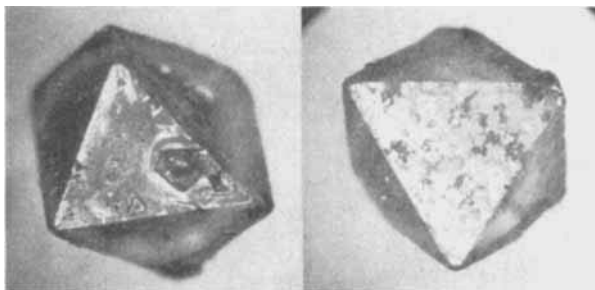
Über eine kubische Modifikation des Di-benzol-vanadins(0)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 19. Dezember 1962)

Das üblicherweise monoklin nach $P2_1/c$ kristallisierende $V(C_6H_6)_2$ wurde durch Umkristallisieren in organischen Medien unterhalb $+18^\circ$ in einer kubischen Modifikation mit der auch bei $Cr(C_6H_6)_2$ auftretenden Raumgruppe $Pa\bar{3}$ erhalten. Kristallographische Daten des kubischen und des monoklinen $V(C_6H_6)_2$ werden gegeben und denen der isomorphen Verbindungen $Cr(C_6H_6)_2$ und $Fe(C_5H_5)_2$ gegenübergestellt. — Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß nicht nur im monoklinen, sondern im Gegensatz zu $Cr(C_6H_6)_2$ auch im neuen kubischen $V(C_6H_6)_2$ die D_{6h} -Symmetrie der Benzolliganden erhalten bleibt. Angesichts der identischen Raumgruppe beider Aromatenkomplexe des Cr^0 und V^0 kann daher ein Gittereffekt nicht Ursache der Verformung der C_6H_6 -Liganden im $Cr(C_6H_6)_2$ zur C_{3v} -Symmetrie sein.

Gelegentlich neuerer präparativer Untersuchungen über die Metallierung von $V(C_6H_6)_2$ ³⁾ und die Bestimmung seiner Verbrennungs- und Bildungswärme⁴⁾ war beobachtet worden, daß sich die Verbindung in besonders schön kristalliner Form erhalten ließ, wenn man sie statt durch Sublimation zuletzt durch Umkristallisation reinigte. Dabei konnten des öfteren mm-große, sehr regelmäßige Oktaeder erhalten werden (Abbild. 1).



Abbild. 1. Oktaederkristalle von $V(C_6H_6)_2$

¹⁾ LXVIII. Mittel.: E. O. FISCHER und J. MÜLLER, Z. Naturforsch. **17b**, 776 [1962].

²⁾ XII. Mittel.: H. P. FRITZ und J. MANCHOT, Z. Naturforsch. **17b**, 711 [1962].

³⁾ E. PRIEBE, noch unveröffentlichte Untersuchungen.

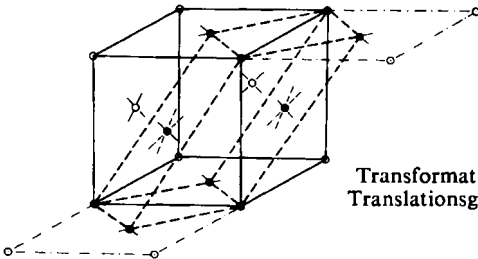
⁴⁾ E. O. FISCHER und A. RECKZIEGEL, Chem. Ber. **94**, 2204 [1961].

Dies war sehr auffällig, nachdem frühere röntgenographische Untersuchungen^{5,6)} gezeigt hatten, daß $V(C_6H_6)_2$ monoklin nach $P2_1/c$ kristallisiert. Es weist also die gleiche Raumgruppe auf, die für das Ferrocen $Fe(C_5H_5)_2$ und seine Analoga wie etwa $V(C_5H_5)_2$, $Cr(C_5H_5)_2$, $Co(C_5H_5)_2$, $Ni(C_5H_5)_2$, $Mg(C_5H_5)_2$ und schließlich neuerdings auch für das $Be(C_5H_5)_2$ ⁶⁾ gefunden wurde. Allerdings war dabei $V(C_6H_6)_2$ stets durch abschließende Sublimation gereinigt worden, während hier nun eine Umkristallisation der letzte Schritt zur Isolierung in kristalliner Form war. Es wurde daher zunächst eine röntgenographische Untersuchung der offensichtlich neuen Modifikation durchgeführt.

RÖNTGENOGRAPHISCHE ERGEBNISSE

Die Pulverdiagramme, aufgenommen mit $Cr-K_\alpha$ -Strahlung, ergaben beim durch Umkristallisieren aus Benzol unterhalb Raumtemperatur gewonnenen $V(C_6H_6)_2$ ein gegenüber dem sublimierten Produkt völlig andersartiges, linienärmeres Diagramm. Es stimmte weitgehend mit dem von $Cr(C_6H_6)_2$ überein. Die kubische Indizierung ließ sich durchführen und aus den letzten Linien die Gitterkonstante a zu 9.73 \AA bestimmen. Sie war gegenüber $Cr(C_6H_6)_2$ ($a = 9.67 \text{ \AA}$) nur wenig vergrößert. Die systematischen Reflexauslöschungen ergaben sich für umkristallisiertes $V(C_6H_6)_2$ und übliches $Cr(C_6H_6)_2$ als identisch, so daß für die neue Modifikation des $V(C_6H_6)_2$ ebenfalls auf die Raumgruppe $Pa3$ und eine zentrosymmetrische Molekülgestalt zu schließen ist. Da in den kubischen Gittern von $Cr(C_6H_6)_2$ und $V(C_6H_6)_2$ die Molekülachsen in den Richtungen der Raumdiagonalen d_r des Elementarwürfels liegen und der Metall-Ring-Abstand des $Cr(C_6H_6)_2$ durch Fourier-Synthese bekannt ist⁷⁾, konnten aus der Verlängerung von d_r in $V(C_6H_6)_2$ der Metall-Ring- sowie der V-C-Abstand abgeschätzt werden (Tab. 1).

Beim Übergang von der monoklinen zur kubischen Modifikation ändern sich die Gitterparameter und die Packungsdichte des $V(C_6H_6)_2$ nicht wesentlich. Aus Abbild. 2 geht hervor, daß ein allseitig flächenzentriertes kubisches Translationsgitter mit der



Abbild. 2
Transformation eines flächenzentrierten kubischen
Translationsgitters in ein einseitig flächenzentriertes
monoklines Gitter

Konstanten a (4 Punkte pro Zelle) auch als einseitig flächenzentriertes monoklines Gitter mit den Konstanten $a' = b' = \frac{a}{2}\sqrt{2}$, $c' = \frac{a}{2}\sqrt{6}$ und $\beta' = 125.3^\circ$ (2 Punkte pro Zelle) dargestellt werden kann. In Tab. 1 ist die Transformation für das kubische $V(C_6H_6)_2$ vorgenommen worden.

⁵⁾ E. WEISS, unveröffentlichte Untersuchungen.

⁶⁾ R. SCHNEIDER, Dissertat. Univ. München 1962.

⁷⁾ F. JELLINEK, Nature [London] **187**, 871 [1960].

Des Überblicks halber wurde in die nachfolgende Tab. 1 auch noch der systematische Vergleich der bisher nicht ausführlich veröffentlichten Daten des monoklinen $V(C_6H_6)_2$ ^{5,6)} mit denen von $Fe(C_5H_5)_2$ eingeschlossen.

Tab. 1. Kristallographische Daten von $V(C_6H_6)_2$, $Cr(C_6H_6)_2$ und $Fe(C_5H_5)_2$

Strukturen: A kubisch, Raumgruppe $Pa\bar{3}$; 4 Moleküle pro Zelle, Schwerpunkte in 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$
 B monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; 2 Moleküle pro Zelle, Schwerpunkte in 000 und $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$

Literatur Struktur	$Cr(C_6H_6)_2$ 8, 7)		$V(C_6H_6)_2$	$Fe(C_5H_5)_2$ 9, 10)	
	A	A	A → B	B	B
$a_{kub.}$ (Å)	9.67	9.73			
a (Å)			(6.88)	6.27	5.91
b (Å)			(6.88)	7.74	7.59
c (Å)			(11.92)	11.06	10.51
β (Å)			(125.3)	119.3	121.1
V_{Zelle} (Å ³)	904	920		468	403.6
$V_{Molek.}$ (Å ³)	226	230		234	201.8
$\rho_{röntg.}$	1.53	1.49		1.47	
$\rho_{pykn.}$	1.52	1.49		1.47	
d_r (Å)	16.86	16.96			
Ring—Me (Å)	1.61	1.66			
C—Me (Å)	2.135/ 2.132	2.17			

Ergänzend wurde untersucht, in welchem Bereich die kubische Modifikation des $V(C_6H_6)_2$ gesichert erhalten werden kann. Die präparative Darstellung erfolgte nach der schon früher gegebenen Vorschrift⁴⁾. Es ergaben sich stets rein kubische Kristalle, sofern beim Umkristallisieren z. B. in Benzol, Toluol oder Äther Temperaturen von +18° nicht überschritten wurden.

Praktisch wurde hierzu unter N_2 1 g übliches monoklines $V(C_6H_6)_2$ möglichst vollständig in 60 ccm Benzol, 60 ccm Toluol oder 270 ccm Äther gelöst, über eine G4-Fritte filtriert und das klare Filtrat bei weniger als +18° i. Vak. bis auf $\frac{1}{6}$ seines ursprünglichen Volumens eingengt. Nach Auskristallisation im Kühlschrank ließen sich über 90% des eingesetzten Produkts zurückerhalten. Besonders wohlausgebildete Oktaeder wurden aus Diäthyläther unter Kühlung auf -20° erhalten.

Alle verwendeten Lösungsmittel waren mit Benzophenon/Natrium sorgfältig getrocknet und unter N_2 peinlichst luftfrei gemacht.

Lagen die Kristallisationstemperaturen oberhalb +23°, so fiel nur reines monoklines $V(C_6H_6)_2$ an, Zwischentemperaturen von 18—22° führten den Debye-Scherrer-Diagrammen zufolge zu Modifikationsgemischen.

Besonderes Interesse versprach die neue Modifikation des $V(C_6H_6)_2$ für die spektroskopische Untersuchung hinsichtlich der Symmetrie der π -gebundenen Benzol-liganden.

⁸⁾ E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 142 [1956].

⁹⁾ E. O. FISCHER und W. PFAB, Z. Naturforsch. **7b**, 377 [1952].

¹⁰⁾ J. D. DUNITZ und L. E. ORGEL, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 373 [1956].

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Sollte sich die für kristallines $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ gefundene dreizählige Verzerrung der Benzolliganden^{11,7)} tatsächlich, wie verschiedentlich eingewandt wurde, allein auf den Einfluß der Kristallkräfte im kubischen Gitter begründen, so müßte zwangsläufig auch für die kubische Modifikation des $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ein derartiges Verhalten beobachtet werden.

Aus molekülspektroskopischen Untersuchungen an $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\oplus 11\text{b})}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ¹²⁾, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ sowie mehreren anderen Benzolkomplexen wie $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot 2 \text{SbCl}_3$, $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ oder $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{HgCo}_2(\text{SCN})_6$ ¹³⁾ läßt sich inzwischen ein recht gutes Bild vom Aussehen der Benzolliganden-Spektren bei drei- oder sechszähliger Ringverformung geben. So kommt dem Ergebnis der infrarot-spektroskopischen Untersuchung der beiden Modifikationen des $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ besonderes Interesse zu.

Tab. 2. IR-Spektren der beiden $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -Modifikationen

Zuordnung*)	monoklin		Gemisch Nujol	kubisch	
	Nujol	fest		Nujol	fest
2		2985 (0)			2916 (4)
20		2869 (0)			2857 (4)
	1795 (0)		1795 (0)		
	1742 (1)		1742 (2)	1742 (1)	1730 (1)
	1704 (0)				
	1695 (0)		1689 (1)	1692 (0)	
	1653 (1)		1645 (2)	1653 (0)	
	1605 (0)		1605 (0)		1592 (0)
	1546 (1)		1546 (2)	1548 (0)	
19	1414 (4)	1414 (2)	1412 (8)	1414 (2)	1447 (1)
	1241 (2)		1239 (3)	1239 (1)	1412 (0)
	1218 (00)		1217 (00)		1259 (0)
		1142 (2)	1164 (1)	1168 (0)	
	1131 (3)	1131 (3)	1131 (7)	1131 (3)	
	1105 (0)		1105 (0)		
	1025 (0)		1024 (1)	1023 (0)	
	1020 (0)				
18	984 (9)	984 (7)	984 (9)	985 (9)	981 (3)
1	956 (10)	956 (10)	956 (8)	956 (10)	950 (4)
	900 (00)		896 (00)		
	852 (0)		849 (1)	848 (0)	
	836 (00)				
10	817 (2)		817 (4)	816 (1)	
	798 (0)	796 (1)	799 (0)	794 (2)	795 (1)
11	738 (10)	737 (10)	739 (10)	739 (10)	734 (10)
	687 (0)		691 (1)	686 (0)	
	673 (1)	669 (1)	674 (1)	673 (0)	668 (1)
25	469 (9)			469 (9)	
23	420 (10)			427 (10)	

*) Benzolfrequenzen-Nr. nach E. B. WILSON, jr., J. DECIUS und P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

¹¹⁾ a) H. P. FRITZ und W. LÜTTKE, V. ICCS, London, J. chem. Soc. Special Report 13, S. 123;

b) H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta* [London] 17, 1068 [1961].

¹²⁾ H. P. FRITZ und J. MANCHOT, *Spectrochim. Acta* [London] 18, 171 [1962].

¹³⁾ H. P. FRITZ und J. MANCHOT, erscheint demnächst an anderer Stelle.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Substanzproben wurden unter sorgfältiger Beachtung der Bildungsweisen und -temperaturen dargestellt, nach stets gleichartiger Behandlung IR-spektroskopisch untersucht und zuletzt röntgenographisch nochmals auf Reinheit der Modifikationen geprüft.

$V(C_6H_6)_2$ zersetzt sich in Hostafion-Öl („fluorolube“) und wurde als polykristalline Probe daher nur in Nujol vermessen. Die CH-Valenzfrequenzen wurden festgelegt durch Messen in einer Küvette, in der die kubische Modifikation aus einer gekühlten Äther-Lösung auf dem KBr-Fenster auskristallisieren konnte. Monoklines $V(C_6H_6)_2$ wurde nach Verreiben in feiner Form auf die Fenster aufgebracht.

Lösungsaufnahmen gelangen bisher noch nicht, da selbst in N_2 -gesättigtem CCl_4 , CS_2 oder Tripen (Hexachlorbutadien) schnell Zersetzung des Komplexes eintrat.

Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer, Modell 21, mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken durchgeführt.

Die Absorptionen sind in cm^{-1} , die geschätzten Intensitäten in einer von 0–10 reichenden Skala angegeben.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Wie Tab. 2 zeigt, werden für beide Modifikationen identische IR-Spektren beobachtet. Daher kann für beide Kristallisationsformen des $V(C_6H_6)_2$ eine gleichartige Ligandensymmetrie als gesichert gelten und gefolgert werden, daß die Kräfte des kubischen Kristallgitters keinen merklich von denen des monoklinen Gitters verschiedenen Einfluß auf die Ligandensymmetrie ausüben. Der Einwand der Verursachung der Ringverzerrung im Falle des $Cr(C_6H_6)_2$ durch Gittereinflüsse dürfte damit eindeutig widerlegt sein.

Eine weitgehende Analyse der beobachteten IR-Spektren beider Modifikationen gelingt in Anlehnung an die früher^{11,12)} ausführlich dargelegten Überlegungen. Es sei daher im folgenden nur kurz auf die wesentlichen Punkte eingegangen.

Die Ähnlichkeit der IR-Spektren von $V(C_6H_6)_2$ und von denen der analogen Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs legt ähnliche Doppelkegel-Strukturen fest. Innerhalb dieser Struktur sind verschiedene Anordnungen der sechs- oder drei-zähligen Liganden zueinander möglich, von denen im kristallinen Zustand die plausibelsten den Symmetriegruppen D_{6h} , D_{6d} , bzw. D_{3h} und D_{3d} angehören. Sie entsprechen der Stellung der Ringe „auf Deckung“ und „auf Lücke“ bei C_6 oder C_3 als Hauptachse. Da man „a priori“ nichts über den Grad der Kopplung von Ligandenschwingungen der zwei Benzolringe im $V(C_6H_6)_2$ aussagen kann, ist es sinnvoll, nicht die z. B. am $C_6H_6Cr(CO)_3$ mögliche Betrachtung der „lokalen Symmetrie“ für die Ligandenschwingungen anzuwenden. Vielmehr ist es notwendig und allgemein gültig, das 25-atomige Molekül als Ganzes zu behandeln. Nach den spektroskopischen Auswahl- und Abzählregeln sind für beide sechs-zähligen Symmetriegruppen 7 infrarotaktive Normalschwingungen zu erwarten, für die beiden drei-zähligen jedoch 17. Die Zahl der Gerüst-Frequenzen ist in beiden Fällen drei.

Der Vergleich dieser Zahlen mit denen der tatsächlich beobachteten, relativ wenigen Banden, die nach Lage und Intensität Normalschwingungen zuzuordnen sind, zeigt nun, daß sicherlich keine der drei-zähligen Symmetrien vorliegt. Darüber hinaus haben jedoch die bisherigen Untersuchungen an Benzolkomplexen ein sicheres Unter-

scheidungsmerkmal für die verschiedenen Ringsymmetrien erbracht. Im Bereich von 900 bis 1400/cm müßten für sechs- bzw. drei-zählige Ligandensymmetrie 2 bzw. 7 Normalschwingungen infrarot-aktiv sein. Tatsächlich finden sich für $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{\ominus}$ entsprechend D_{6h} zwei, höchstens drei starke Banden, für $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit drei-zählig verzerrem Liganden jedoch sechs intensive Absorptionen. Für ungeladenes $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ treten in diesem Bereich sechs merklich intensive Banden in Erscheinung, im $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ jedoch nur zwei sehr starke und eine mittelstarke. Dadurch ist nach allem bewiesen, daß sich die Benzolliganden im $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ eindeutig von denen im $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ unterscheiden und auch, daß ihnen eine sechs-zählige Symmetrie zukommt. Im Zusammenhang mit dem röntgenographisch ermittelten Symmetriezentrum muß demnach dem $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ in beiden Modifikationen die Symmetrie D_{6h} zukommen.

Nach der von RUCH^{14,15)} vertretenen Theorie der Bindungsauffassung für die gesamte Klasse der Aromaten-Metall-Komplexe kann die „Nichtverzerrung“ der Benzolliganden im $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ völlig zwanglos gedeutet werden. Für $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ folgt jedoch aus Symmetriebetrachtungen der entsprechenden Metallzustände, daß diese bei der $3d^6$ -Konfiguration des Cr^0 bei drei-zähliger Symmetrie stärkere Überlappung mit Ligandenorbitals aufweisen können und dann somit stärkere Bindung bewirken sollten, als bei sechs-zähliger.

Aus den IR-Spektren des gelösten $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ergeben sich starke Hinweise auf das Vorliegen der D_{3d} -Symmetrie. Andererseits geht aber aus den hier dargelegten Befunden hervor, daß Kräfte des kubischen Gitters allein nicht genügen, um die Deformation des Benzols zu bewirken. Deshalb schließen wir, daß durch den Einfluß des kubisch kristallinen Zustandes nur bereits vorhandene Verzerrungen verstärkt werden können. Daraus folgt aber dann, daß auch dem gelösten $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ bereits eine, wenn auch schwache, drei-zählige Verformung der Liganden zukommen muß.

Wir danken der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, sowie der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für wertvolle Unterstützung der vorliegenden Untersuchungen.

¹⁴⁾ E. RUCH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 913 [1957] und dort zit. frühere Arbeiten ab 1955.

¹⁵⁾ E. RUCH, Vortrag: I. Internationaler Ferienkurs für theoret. Chemie, Konstanz, Sept. 1962.