

## WOLFGANG BECK und KARLHEINZ LOTTES

### Vergleichende IR-spektroskopische Untersuchungen an Nitrosyl-Komplexen der Übergangsmetalle<sup>1)</sup>

#### I. Diskussion der NO-Valenzschwingungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Februar 1965)

An Hand der IR-Spektren werden Struktur und Bindungsverhältnisse einer größeren Anzahl von Metallnitrosylverbindungen systematisch untersucht. In den Nitrosylcarbonyl-Komplexen, die sich von den Stammverbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})_3(\text{CO})$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  ableiten, fallen die N—O- und C—O-Valenzfrequenzen mit zunehmendem Ersatz von CO-Gruppen durch andere Liganden L (mit Ausnahme von  $\text{PF}_3$ ) nach niederen Werten. N—O- und C—O-Kraftkonstanten ändern sich dabei stets im gleichen Verhältnis. Daraus läßt sich auf grundsätzlich gleiche Verhältnisse in den M—C—O- und M—N—O-Bindungen schließen. Wie aus den Bindungsgraden folgt, ist die NO-Gruppe ein stärkerer  $\pi$ -Elektronenacceptor. Die Ergebnisse zeigen, daß mit zunehmender Anzahl der durch die Liganden in die Elektronenhülle des Metalls eingebrachten Elektronen auch der Ladungsrücktransport ( $\text{M} \rightarrow \text{L}$ ) ansteigt. Aus den Änderungen der N—O-Kraftkonstanten bei Variation der Fremdliganden innerhalb homologer Verbindungen, wie  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{LX}$  etc. ( $\text{L} = \text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SbR}_3$ , Nitrile, Amine;  $\text{X} = \text{Halogenide}$ , Perfluoralkyle, Mercaptide, Cyanid, Rhodanid), lassen sich Rückschlüsse auf die Bindung dieser Liganden an das Metall ziehen. Neben der Anzahl der auftretenden  $\nu(\text{NO})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Banden geben auch die Intensitäten dieser Schwingungen wertvolle Hinweise auf die Struktur der Komplexe.

In der vorliegenden Arbeit wird eine größere Anzahl von vorwiegend erst vor kurzem aufgefundenen Nitrosyl-Komplexen untersucht. Gerade die zur Zeit stark im Ausbau befindliche *Chemie der Übergangsmetallnitrosyle*<sup>2)</sup> erlaubt durch ihre große Auswahl an Verbindungstypen sowie zahlreichen homologen Verbindungen eine systematische Untersuchung charakteristischer IR-Absorptionen in Abhängigkeit von nur geringen Veränderungen am Komplex.

Nach zahlreichen Untersuchungen führt bei Metallcarbonylverbindungen der Ersatz von Kohlenoxid durch andere Liganden zu einer Verschiebung der C—O-Valenzfrequenzen, die

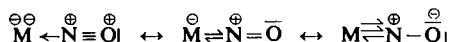
<sup>1)</sup> VII. Mitteil. über spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen; VI. Mitteil.: *W. Beck* und *H. Smedal*, *Z. Naturforsch.* **20b**, 109 (1965). Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung Freiburg, April 1964 (vgl. *Angew. Chem.* **76**, 574 (1964)).

<sup>2)</sup> Vgl. insbesondere die Arbeiten von *W. Hieber* und Mitarbb., loc. cit.

eine Aussage über die Natur der Bindung der Fremdliganden an das Metall zuläßt<sup>3,4</sup>). Wie für das CO selbst, ist auch bei anderen Liganden (L), z. B. den Phosphinen, neben der Metall-L- $\sigma$ -Bindung, eine  $\pi$ -Elektronen-Rückbindung anzunehmen<sup>5</sup>). Das Verhältnis von Donor- und Acceptor-Eigenschaften der Liganden bestimmt das Ausmaß der Ladungsübertragung vom „Fremdligand“ zum Zentralatom hin. Die am Metallatom verfügbare Ladungsdichte beeinflußt dann — durch unterschiedlich starke Besetzung der antibindenden  $\pi_{C-O}$ -Zustände — die C—O-Kraftkonstante und damit die Lage der C—O-Valenzfrequenzen. Nach den CO-Kraftkonstanten bzw. Valenzfrequenzen von Metallcarbonylderivaten lassen sich die verschiedenen Liganden in eine sog. „spektrochemische Serie“ einordnen, die das relative  $\pi$ -Elektronenacceptorvermögen der Liganden angibt<sup>6,3,4</sup>).

Im folgenden sollen nun die Verhältnisse bei den Metall-Nitrosyl-Verbindungen eingehend untersucht werden, zumal der IR-Spektroskopie dieser Verbindungsgruppe bisher weniger Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Bisher wurden von *Horrocks* und *Taylor*<sup>6</sup>) die IR-Spektren von Derivaten des Kobaltnitrosylcarbonyls systematisch untersucht. Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die NO-Valenzschwingungen haben wir vor kurzem berichtet<sup>7</sup>).

Das NO-Molekül unterscheidet sich vom CO durch das zusätzliche Elektron im antibindenden  $\pi$ -Orbital. Die durch Abgabe dieses Elektrons bewirkte Verfestigung der Bindung ist an dem Anstieg der N—O-Valenzfrequenz von 1878/cm im freien NO auf 2150–2400/cm in den NO<sup>+</sup>-Salzen<sup>8</sup>) abzulesen. Das chemische und magnetische Verhalten vieler Stickoxidkomplexe deutet darauf hin, daß die Koordination des NO unter Einbeziehung des ungepaarten Elektrons und des  $\sigma$ -Elektronenpaares am Stickstoff in die Elektronenschale des Metallatoms erfolgt<sup>9</sup>). Die Lage der N—O-Valenzschwingungen in Nitrosyl-Metallkomplexen zwischen 1950 und 1600/cm<sup>10</sup>) muß dann durch die Annahme erheblicher Metall-Ligand-Rückbindungen — d. h. Besetzung der antibindenden NO-Orbitale durch Metall-d-Elektronen — erklärt werden. Nach dem valence bond-Formalismus läßt sich dann der Bindungszustand der M—N—O-Bindung in Analogie zum C—O<sup>11</sup>) beschreiben:



Neben den Nitrosyl-Komplexen mit koordinativ gebundenem NO<sup>+</sup> sind einige Verbindungen bekannt, die längerwellige N—O-Absorptionen bei ca. 1100/cm besitzen (z. B. K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>12</sup>), wobei das Stickoxid als NO<sup>0</sup> vorliegt<sup>10</sup>). Kürzlich wurden auch Verbindungen beschrieben, die charakteristische N—O-Absorptionen bei 1500/cm aufweisen und in denen wahrscheinlich NO-Brücken vorliegen<sup>13</sup>). Die N—O-Valenzfrequenzen der hier untersuchten Verbindungen liegen stets im Bereich von 1925–1640/cm. Es handelt sich somit um Komplexe mit koordinativ gebundenem NO<sup>+</sup>.

<sup>3</sup>) Vgl. zuletzt *M. Bigorgne*, *J. organometall. Chem.* **2**, 68 (1964), und die dort zit. Lit.

<sup>4</sup>) *F. A. Cotton* und *C. S. Kraihanzel*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4432 (1962); *Inorg. Chem.* **2**, 533 (1963), **3**, 702 (1964), und die dort zit. Lit.

<sup>5</sup>) *J. Chatt*, *J. inorg. nuclear Chem.* **8**, 527 (1958); *J. Chatt* und *B. L. Shaw*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 4020.

<sup>6</sup>) *W. D. Horrocks* und *R. C. Taylor*, *Inorg. Chem.* **2**, 723 (1963).

<sup>7</sup>) *W. Beck* und *K. Lottes*, *Z. Naturforsch.* **19b**, 987 (1964).

<sup>8</sup>) *D. W. Sharp* und *J. Thorley*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 3557.

<sup>9</sup>) *F. Seel*, *Z. anorg. allg. Chem.* **249**, 308 (1942).

<sup>10</sup>) *W. Hieber* und *A. Jahn*, *Z. Naturforsch.* **13b**, 195 (1958); *J. Lewis*, *R. I. Irving* und *G. Wilkinson*, *J. inorg. nuclear Chem.* **7**, 32 (1958).

<sup>11</sup>) Vgl. z. B. *W. Beck* und *R. E. Nitzschmann*, *Z. Naturforsch.* **17b**, 577 (1962).

<sup>12</sup>) *R. Nast* und *M. Rohmer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **285**, 271 (1956).

<sup>13</sup>) *R. B. King*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2527 (1963).

Zunächst werden die beobachteten NO-Valenzfrequenzen im Hinblick auf die Struktur der untersuchten Verbindungen diskutiert.

*Trinitrosylmangan-Verbindungen  $Mn(NO)_3L$ <sup>14,15)</sup>*

(L = Ligand, z. B.  $P(C_6H_5)_3$ )

Die IR-Spektren von etwa 15 Vertretern des Verbindungstyps  $Mn(NO)_3L$  mit verschiedenartigen Liganden L zeigen jeweils 2 N—O-Valenzschwingungen (vgl. Tab. 4) und besitzen demnach  $C_{3v}$ -Symmetrie mit tetraedrischer Umgebung des Manganatoms. Bei planaren Strukturen wären dagegen 3 N—O-Schwingungen zu erwarten. Auffällig ist die mit rund 100/cm große Frequenzdifferenz der beiden N—O-Banden. Die kürzerwellige N—O-Bande besitzt, bezogen auf die längerwellige Absorption, ein Intensitätsverhältnis von etwa 2 : 10 (relative Maximalextinktionen). Nach der „method of local oscillating dipoles“<sup>16)</sup> ergibt sich für die symmetrische  $A_1$ -Schwingung eines  $C_{3v}$ -Moleküls nur geringe Intensität, da sich die lokalen Dipole bei auch nur annähernd ebener Anordnung der 3 NO-Gruppen weitgehend gegenseitig kompensieren. Da im Fall der  $A_1$ -Schwingung alle drei N—O-Oszillatoren gleichzeitig zur  $\pi$ -Elektronenkompression bzw. -Verdünnung am Zentralatom beitragen, ist dazu ein hoher Energiebetrag, entsprechend kurzwelliger Absorption, notwendig. Für die E-Schwingung läßt sich dagegen im Vergleich zur totalsymmetrischen Schwingung größere Intensität und niedrigere Frequenz vorhersagen. Die beobachteten N—O-Absorptionen der Trinitrosylmangan-Verbindungen sowie auch die anderer Trinitrosyle (z. B.  $Fe(NO)_3Cl$ ,  $(V(NO)_3Cl_2)_n$ <sup>17)</sup>) der Punktgruppe  $C_{3v}$  sind in bester Übereinstimmung mit diesen Überlegungen (vgl. Tab. 1). Die Zuordnung der beiden NO-Schwingungen wird auch durch die beobachtete Aufspaltung der E-Bande im IR-Spektrum von festem  $Mn(NO)_3P(C_6H_{11})_3$  (in KBr bestätigt<sup>7)</sup>). Die verschiedenen Trinitrosylmangan-Verbindungen  $Mn(NO)_3L$  erlauben ferner, den graduellen Einfluß von Symmetriestörungen durch den Liganden L auf das IR-Spektrum abzuschätzen. Die Liganden besitzen in vielen Fällen (Pyridin, Piperidin, Benzonitril, Benzylcyanid) selbst keine  $C_{3v}$ -Symmetrie, so daß sich die Gesamtsymmetrie der Komplexe erniedrigt.

Die IR-Spektren der Trinitrosyle zeigen hier jedoch die charakteristischen N—O-Valenzschwingungen einer ungestörten  $C_{3v}$ -Symmetrie (vgl. Tab. 4). Nur bei der Verbindung mit dem Liganden  $P(OC_6H_5)(OC_{10}H_{21})_2$  wird eine Aufspaltung der E-Bande festgestellt. Der „ $C_{3v}$ -Charakter“ des Spektrums bleibt jedoch erhalten. Für Strukturdiskussionen genügt es demnach im allgemeinen, die verschiedenen Liganden vereinfacht als Punktmasse zu betrachten.

<sup>14)</sup> W. Hieber, W. Beck und H. Tengler, Z. Naturforsch. **15b**, 411 (1960); **16b**, 68 (1961); W. Hieber und H. Tengler, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 136 (1962).

<sup>15)</sup> C. G. Barraclough und J. Lewis, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4842.

<sup>16)</sup> M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, J. molecular Spectroscopy **9**, 310 (1962); Inorg. Chem. **2**, 158 (1963).

<sup>17)</sup> W. Beck, K. Lottes und K. Schmidtner, Angew. Chem. **77**, 134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit **4**, 152 (1965).

*Substituierte Mangannitrosylcarbonyle Mn(NO)(CO)<sub>3</sub>L und Mn(NO)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>14)</sup>*

Diese Verbindungen, die sich von der Stammverbindung Mn(NO)(CO)<sub>4</sub><sup>18)</sup> ableiten, lassen sich als „Pseudo-Eisenpentacarbonyle“ auffassen (Mn(NO)~Fe(CO)). Sie sollten daher wie Fe(CO)<sub>5</sub> und dessen Derivate die trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder besitzen. Neben der NO-Bande treten bei den Verbindungen Mn(NO)(CO)<sub>3</sub>PR<sub>3</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) jeweils drei intensive C—O-Valenzschwingungen auf (vgl. Tab. 3). Eine trigonal bipyramidale Struktur mit *trans*-Stellung von NO- und Phosphin-Ligand kann daher ausgeschlossen werden, da in diesem Fall (Punktgruppe C<sub>3v</sub>) nur 2 ν(CO) der Rassen A<sub>1</sub> und E zu erwarten sind. Es liegt demnach eine Struktur mit benachbarten NO- und PR<sub>3</sub>-Gruppen vor (Punktgruppe C<sub>s</sub>), die nach den Auswahlregeln 3 ν(CO) fordert. Nach Dipolmomentsmessungen<sup>14)</sup> kommt den Verbindungen Mn(NO)(CO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit *trans*-Stellung der beiden Phosphin-Liganden zu. Dementsprechend sind hier alle CO- und NO-Valenzschwingungen IR-aktiv (Punktgruppe C<sub>2v</sub>, vgl. Tab. 3).

*Substituierte Eisen- und Kobaltnitrosylcarbonyle<sup>19)</sup>*

*Fe(NO)<sub>2</sub>(CO)L, Fe(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, Co(NO)(CO)<sub>2</sub>L, Co(NO)(CO)L<sub>2</sub> und Co(NO)L<sub>3</sub>*

Die mono- und disubstituierten Eisennitrosylcarbonyle zeigen ein Intensitätsverhältnis und eine Frequenzdifferenz der beiden N—O-Valenzschwingungen, die sich stark von denen der Trinitrosyl-Verbindungen unterscheiden und typisch sind für Komplexe mit zwei *cis*-ständigen NO-Gruppen.

Gegenüber den Trinitrosylen ist eine Intensitätsangleichung der symmetrischen und asymmetrischen N—O-Valenzschwingungen zu beobachten (vgl. Tab. 1). Ebenso unterscheiden sich die Intensitätsverhältnisse der Trinitrosyleisenhalogenide von denen der dimeren Dinitrosyleisen- und -kobalthalogenide. Bei den Dinitrosylverbindungen mit „*cis*“-ständigen NO-Gruppen wird stets eine kleinere ν(NO)-Frequenzdifferenz festgestellt, entsprechend geringerer Kopplung der NO-Valenzschwingungen<sup>20)</sup>. Bei diesen Dinitrosyleisenverbindungen vom Typ Fe(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub> und Fe(NO)<sub>2</sub>(CO)L wird die kurzweilige intensitätsschwächere N—O-Bande der symmetrischen Valenzschwingung zugeschrieben; damit ergibt sich für die Wechselwirkungskraftkonstante der NO-Valenzschwingungen ein positiver Wert, wie auch für CO-Valenzschwingungen gefunden wurde<sup>4)</sup>.

Die gleichen Verhältnisse wie bei Eisennitrosylcarbonylderivaten werden auch bei den monosubstituierten Co(NO)(CO)<sub>2</sub>L-Verbindungen beobachtet, die den Fe(CO)(NO)<sub>2</sub>L-Verbindungen völlig analog sind, wenn man sich CO- und NO-Gruppen vertauscht denkt (Tab. 1).

18) P. M. Treichel, E. Pitcher, R. B. King und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2593 (1961).

19) W. Hieber und A. Thalhofer, Angew. Chem. **68**, 679 (1956); L. Malatesta und A. Araneo, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3803; W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. **96**, 1643 (1963); W. Hieber und K. Heinicke, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 305 (1962).

20) Vgl. W. Beck und K. Lottes, Z. anorg. allg. Chem. **335**, 258 (1965).

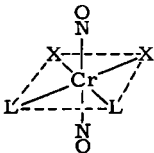
Tab. 1. Intensitätsverhältnis und Frequenzdifferenz der beiden NO- bzw. CO-Valenzschwingungen von Trinitrosyl- und Dinitrosyl(bzw. carbonyl)-Verbindungen;  
L = Ligand wie  $P(C_6H_5)_3$ , X = Cl, Br, J (Lösungen in  $CCl_4$ )

Verbindung	Punktgruppe	Intensitätsverhältnis *) der beiden NO- bzw. CO-Schwingungen	Wellenzahl- differenz [ $cm^{-1}$ ]
$Mn(NO)_3L$	$C_{3v}$	1.5–2.5/10 $\nu(A_1)/\nu(E)$	~100
$CoNO(CO)_3$	$C_{3v}$	2/10 $\nu(A_1)/\nu(E)$	65
$Fe(NO)_3X$	$C_{3v}$	1.5–3/10 $\nu(A_1)/\nu(E)$	~100
$Fe(NO)_2(CO)L$	$C_s$	6–7/10 $\nu(A'')/\nu(A'')$	~44
$Fe(NO)_2L_2$	$C_{2v}$	6–7/10 $\nu(A_1)/\nu(B_2)$	~45
$Co(NO)(CO)_2L$	$C_s$	7/10 $\nu(A'')/\nu(A'')$	~55
$(Fe(NO)_2X)_2$	$D_{2h}$	6–9/10 $\nu(B_{1u})/\nu(B_{2u})$	~50
$(Co(NO)_2X)_2$	$D_{2h}$	5–7/10 $\nu(B_{1u})/\nu(B_{2u})$	~60
$Fe(NO)_2LX$	$C_s$	5–7/10 $\nu(A'')/\nu(A'')$	~55
$Co(NO)_2LX$	$C_s$	5–7/10 $\nu(A'')/\nu(A'')$	~65
$Mn(NO)_2L_2X$		5–6/10	~50
<i>trans</i> - $Cr(NO)_2(OP(C_6H_5)_3)_2X_2$	$C_{2v}$	3–4/10 $\nu(A_1)/\nu(B_2)$	~120
<i>cis</i> - $Cr(CO)_2(C_2H_4(P(C_6H_5)_2)_2)^{21)}$	$C_{2v}$	~1/1 $\nu(A_1)/\nu(B_2)$	68
<i>cis</i> - $W(CO)_2bipy_2^{22)}$	$C_{2v}$	~1/1 $\nu(A_1)/\nu(B_2)$	39

\*) Verhältnis der Maximaextinktionen.

*Halogenidhaltige Nitrosylkomplexe von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel*  
 $Cr(NO)_2L_2X_2^{23)}$ ,  $Mn(NO)_2L_2X^{14)}$ ,  $Fe(NO)_2LX^{24)}$ ,  $Co(NO)_2LX^{19)}$ ,  $Ni(NO)L_2X^{25)}$

Für die hexakoordinierten Chrom-Nitrosyle  $Cr(NO)_2(OP(C_6H_5)_3)_2X_2$  sind eine Reihe verschiedener Strukturen möglich. Nach der Schwingungsanalyse läßt sich eine Struktur mit *trans*-Stellung aller gleichartigen Liganden (Punktgruppe  $D_{2h}$ ) ausschließen, da hier nur eine N–O- und Cr–Cl-Valenzschwingung der Rasse  $B_{1u}$  zu erwarten ist<sup>23)</sup>. Alle übrigen Modelle (Punktgruppe  $C_{2v}$  oder  $C_1$ ) fordern 2 IR-aktive N–O- und Cr–Cl-Valenzschwingungen. Die NO-Valenzschwingungen der Dinitrosylchromverbindungen zeichnen sich durch eine große Frequenzdifferenz aus. Die beobachteten Intensitätsunterschiede (Verhältnis der Maximaextinktionen = 3–4/10) sind für Dinitrosylverbindungen auffallend groß (Tab. 1). Diese Befunde lassen auf *trans*-Stellung der NO-Gruppen schließen (Abbild. 1). Bei linearer Anordnung beider NO-Gruppen (*trans*-Stellung) erschwert nämlich die  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung die



Abbild. 1. Strukturmodell von  $Cr(NO)_2(OP(C_6H_5)_3)_2X_2$  ( $C_{2v}$ )

21) J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] 1961, 4980.

22) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 426 (1964).

23) W. Beck und K. Lottes, Chem. Ber. 96, 1046 (1963).

24) W. Hieber und R. Kramolowsky, Z. anorg. allg. Chem. 321, 94 (1963).

25) W. Hieber und I. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 321, 107 (1963).

gleichzeitige Streckung der NO-Gruppen besonders wirksam<sup>26)</sup>, so daß die symmetrische Streckschwingung weit nach kurzen Wellen rückt. Durch die gleichzeitige gegenseitige Auslöschung der *trans*-ständigen lokalen Dipole sinkt die Intensität der symmetrischen Streckschwingung ab.

Bei *cis*-ständigen NO-Gruppen in  $\text{Cr}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}_2$  wären zwei NO-Absorptionen von annähernd gleicher Intensität sowie eine wesentlich kleinere Frequenzdifferenz zu erwarten, wie dies bei den hexakoordinierten Dicarbonylverbindungen<sup>21, 22)</sup> in Tab. 1 beobachtet wurde. Dinitrosylverbindungen mit *trans*-ständigen NO-Gruppen weisen daher im Gebiet der N—O-Valenzschwingungen IR-Spektren auf, die denen der  $\text{C}_{3v}$ -Trinitrosyle ähnlich sind (vgl. Tab. 1). Da bei den Dinitrosylen jedoch keine entarteten Schwingungen vorliegen, tritt hier eine kleinere Intensitätsdifferenz der beiden N—O-Valenzschwingungen auf.

Die Dinitrosylverbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{LX}$  und  $\text{Co}(\text{NO})_2\text{LX}$  zeigen jeweils zwei intensive NO-Absorptionen mit der typischen Intensitäts- und Frequenzdifferenz zweier *nicht trans-ständiger* NO-Gruppen (Tab. 1). Für die Manganverbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}$ , für die verschiedene Modelle möglich sind, die alle zwei  $\nu(\text{NO})$  erwarten lassen, sind daher Strukturen mit benachbarten NO-Gruppen sehr wahrscheinlich.

Bei den monomeren Nitrosylnickelverbindungen  $\text{Ni}(\text{NO})\text{L}_2\text{X}$ <sup>25)</sup> tritt wie erwartet nur *eine* NO-Valenzschwingung auf.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß aus den Intensitäten der NO-Schwingungen mit Hilfe einfacher Überlegungen<sup>27)</sup> wertvolle Hinweise auf die Struktur der Verbindungen erhalten werden können. Wie die Wellenzahlen<sup>7)</sup> werden dabei auch die Intensitätsverhältnisse der NO-Schwingungen vom Lösungsmittel sowie von der Art der Liganden, also von elektronischen Effekten beeinflusst<sup>28)</sup>.

*Die Auswirkung einer schrittweisen CO-Substitution durch Fremdliganden auf die M—N—O- und M—C—O-Bindung in Nitrosylcarbonylen*

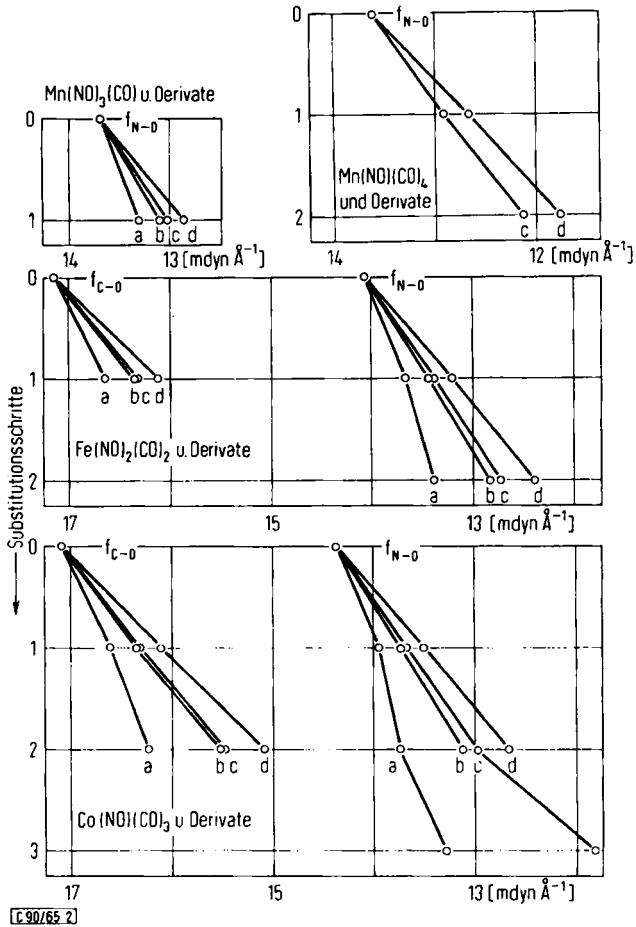
Substituiert man in den Nitrosylcarbonylen  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  Kohlenmonoxid durch andere Liganden, so verschieben sich (mit Ausnahme der  $\text{PF}_3$ -Verbindungen, vgl. unten) die NO- und CO-Valenzfrequenzen nach längeren Wellen entsprechend abnehmenden NO- bzw. CO-Kraftkonstanten und Bindungsgraden. Nach Abbild. 2 ergibt sich für die näherungsweise berechneten NO- und CO-Kraftkonstanten, die einen Vergleich von Verbindungen verschiedenen Bautyps ermöglichen, eine einfache Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. Gleiche Liganden bewirken beim ersten und zweiten Substitutionsschritt etwa gleich große Kraftkonstantenänderungen, wie auch aus den N—O-Valenzfrequenzen direkt ersichtlich ist<sup>29)</sup>, da bei kleinen  $\frac{\Delta\nu}{\nu}$  die Kraftkonstantenunterschiede den  $\nu(\text{NO})$ - bzw.  $\nu(\text{CO})$ -Verschiebungen proportional sind. Die Verschiebungsbeträge sind dabei sogar in *verschiedenen* Verbindungsreihen praktisch *konstant* (vgl. Tab. 2).

<sup>26)</sup> Vgl. L. H. Jones, J. molecular Spectroscopy **8**, 105 (1962).

<sup>27)</sup> Vgl. auch L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

<sup>28)</sup> Über die Intensitätsverhältnisse (mit Messung der bedeutsameren integralen Intensität) wird an anderer Stelle eingehend berichtet.

<sup>29)</sup> Vgl. I. c. 7), Abbild. 2.



Abbild. 2. NO- und CO-Kraftkonstanten einiger Nitrosylcarbonylverbindungen (Lösungen in CCl<sub>4</sub>).

Liganden: a = P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; b = As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; c = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; d = P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>

Tab. 2. Verschiebungen der N-O-Kraftkonstanten (modyn Å<sup>-1</sup>) bei schrittweiser CO-Substitution durch P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

	$f_{N-O}$	$\Delta f_{N-O}$		$f_{N-O}$	$\Delta f_{N-O}$
Co(NO)(CO) <sub>3</sub>	14.41		Fe(NO) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub>	14.08	
Co(NO)(CO) <sub>2</sub> L	13.69	0.72	Fe(NO) <sub>2</sub> (CO)L	13.42	0.66
Co(NO)(CO)L <sub>2</sub>	12.98	0.71	Fe(NO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	12.73	0.69
Mn(NO)(CO) <sub>4</sub>	13.61		Mn(NO) <sub>3</sub> CO	13.71	
Mn(NO)(CO) <sub>3</sub> L	12.91	0.70	Mn(NO) <sub>3</sub> L	13.02	0.69
Mn(NO)(CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	12.19	0.72			

Diese Beobachtung ist in gewissem Sinne überraschend, da damit z. B. der Eintritt eines  $P(C_6H_5)_3$ -Liganden in  $Mn(NO)(CO)_4$  und  $Co(NO)(CO)_2P(C_6H_5)_3$  zum gleichen Kraftkonstantenschritt führt, obwohl sich der elektronische Effekt des neuen  $P(C_6H_5)_3$ -Liganden im Fall der Manganverbindung auf 4, bei der Kobaltverbindung jedoch auf 2 starke  $\pi$ -Elektronenacceptoren (NO und CO) verteilt. Eine entsprechende Überlegung gilt für die fortschreitende Substitution, wie z. B. in der Reihe  $Co(NO)(CO)_3$ ,  $Co(NO)(CO)_2L$ ,  $Co(NO)(CO)L_2$ ,  $Co(NO)L_3$ . Hier stehen zunehmend mehr Fremdliganden einer immer kleineren Anzahl von NO- bzw. CO-Gruppen gegenüber, so daß man eine Vergrößerung der Kraftkonstantenschritte erwarten sollte<sup>30)</sup>.

Tab. 3. NO-Kraftkonstanten ( $mdyn \text{ \AA}^{-1}$ ) einiger Nitrosylcarbonylverbindungen (Lösungen in  $CCl_4$ )

	$\nu(CO)$	$\nu(NO)$	$f_{C-O}$	$f_{N-O}$	$f_{C-O}/f_{N-O}$
$Co(NO)(CO)_3$	2099.5, 2034.5	1805.5	17.06	14.41	1.18
$Co(NO)(CO)_2P(OC_6H_5)_3$	2053.5, 2001	1781	16.59	14.02	1.18
$Co(NO)(CO)_2As(C_6H_5)_3$	2038.5, 1982.5	1764.5	16.31	13.77	1.19
$Co(NO)(CO)_2P(C_6H_5)_3$	2036, 1981.5	1759.5	16.28	13.69	1.18
$Co(NO)(CO)_2P(C_6H_{11})_3$	2024, 1966	1747	16.06	13.50	1.19
$Co(NO)(CO)(P(OC_6H_5)_3)_2$	2004	1765	16.19	13.75	1.18
$Co(NO)(CO)(As(C_6H_5)_3)_2$	1957.5	1722.5	15.45	13.11	1.18
$Co(NO)(CO)(P(C_6H_5)_3)_2$	1957	1714	15.44	12.98	1.19
$Co(NO)(CO)(P(C_6H_{11})_3)_2$	1927.5	1689.5	14.97	12.61	1.19
$Co(NO)(P(OC_6H_5)_3)_3$ <sup>a)</sup>		1738		13.29	
$Co(NO)(P(C_6H_5)_3)_3$ <sup>a)</sup>		1640		11.83	
$Fe(NO)_2(CO)_2$	2084, 2036.5	1810, 1766.5	17.14	14.08	1.21
$Fe(NO)_2(CO)P(OC_6H_5)_3$	2029.5	1786.5, 1739	16.58	13.71	1.21
$Fe(NO)_2(CO)Sb(C_6H_5)_3$	2011	1772.5, 1730	16.28	13.56	1.20
$Fe(NO)_2(CO)As(C_6H_5)_3$	2011.5	1769.5, 1726	16.28	13.48	1.21
$Fe(NO)_2(CO)P(C_6H_5)_3$	2010	1766, 1721.5	16.24	13.42	1.21
$Fe(NO)_2(CO)P(C_6H_{11})_3$	1997	1753.5, 1711	16.05	13.24	1.21
$Fe(NO)_2(P(OC_6H_5)_3)_2$		1769.5, 1719		13.39	
$Fe(NO)_2(As(C_6H_5)_3)_2$		1730, 1684.5		12.83	
$Fe(NO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$		1723, 1679		12.73	
$Fe(NO)_2(P(C_6H_{11})_3)_2$		1699.5, 1656		12.39	
$Fe(NO)_2(CO)_2$ <sup>b)</sup>		1822.5, 1785		14.30	
$Fe(NO)_2(PF_3)_2$ <sup>b)</sup>		1838, 1788		14.45	
$Co(NO)(CO)_3$ <sup>b)</sup>		1822.5		14.60	
$Co(NO)(PF_3)_3$ <sup>b)</sup>		1844		14.90	
$Mn(NO)(CO)_3P(C_6H_5)_3$	2034.5, 1971, 1926	1713	15.81	12.91	1.22
$Mn(NO)(CO)_3P(C_6H_{11})_3$	2029, 1959.5, 1910	1697	15.66	12.67	1.23
$Mn(NO)(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$	1947.5, 1864	1660.5	14.66	12.19	1.20
$Mn(NO)(CO)_2(P(C_6H_{11})_3)_2$	1925, 1834	1635	14.25	11.82	1.21
$Mn(NO)_3P(C_6H_5)_3$ <sup>c)</sup>		1782, 1688.5		13.02	

a) fest in KBr.

b) gasförmig.

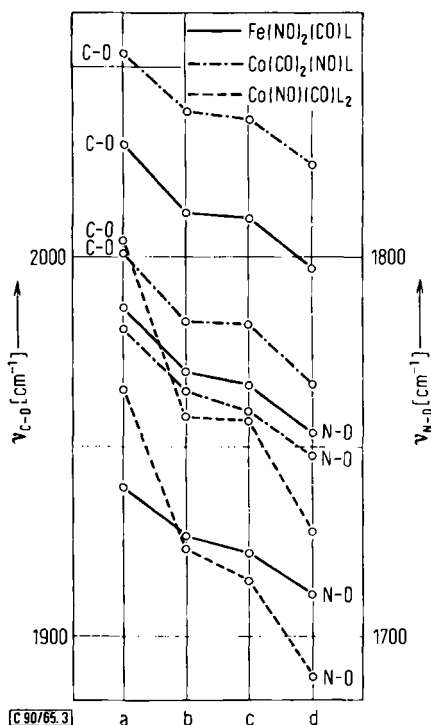
c) Kraftkonstanten weiterer  $Mn(NO)_3L$ -Verbindungen vgl. Tab. 4.

<sup>30)</sup> Die  $Co(NO)L_3$ -Verbindungen konnten nur als Festsubstanzen vermessen werden; die NO-Kraftkonstanten sind daher im Vergleich zu den  $Co(NO)(CO)_2L$ - und  $Co(NO)(CO)L_2$ -Komplexen, die in Lösung aufgenommen wurden, wohl etwas zu niedrig (vgl. l. c.<sup>7)</sup>).



Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß die verschiedenen Liganden (wie  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ), die stärkere Donatoren als CO und NO sind und nach bisherigen Vorstellungen grundsätzlich geringeres  $\pi$ -Elektronenacceptorvermögen besitzen, mit fortschreitender Substitution (d. h. Zunahme der Elektronendichte am Metallatom) selbst erhöhte Fähigkeit zur  $\pi$ -Elektronenaufnahme zeigen. Für das Donor-Acceptorvermögen eines Liganden läßt sich demnach in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Derivaten von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ <sup>3)</sup> kein konstanter Wert angeben. *Bigorgne* konnte zeigen, daß sich die lineare Abhängigkeit zwischen  $f_{\text{CO}}$  und Substitutionsgrad auch quantitativ verstehen läßt<sup>3)</sup>. Das unterschiedliche Donor-Acceptorvermögen der verschiedenen Liganden kommt hier in der Neigung der Geraden zum Ausdruck (Abbild. 2).

Wie Tab. 3 zeigt, ist das Verhältnis der Kraftkonstanten  $f_{\text{C-O}}/f_{\text{N-O}}$  praktisch konstant. Die elektronischen Einflüsse von Substitution und Ligandvariation wirken sich also immer im gleichen Verhältnis auf die N—O- und C—O-Bindung aus. Dies ist auch aus dem Vergleich der N—O- und C—O-Valenzfrequenzen homologer Verbindungen direkt zu entnehmen (vgl. Abbild. 3).

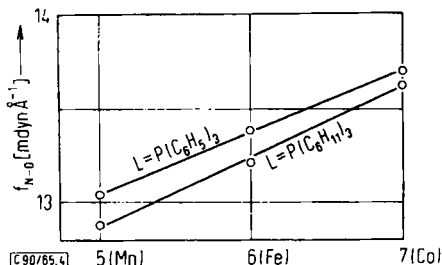


Abbild. 3. NO- und CO-Valenzfrequenzen von substituierten Eisen- und Kobaltnitrosylcarbonylverbindungen ( $\text{CCl}_4$ -Lösungen).

Liganden: a =  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ; b =  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ; c =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ; d =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$

Die errechneten N—O-Kraftkonstanten lassen ferner einen auffälligen Zusammenhang mit der Stellung des Metalls im Periodensystem, also der Anzahl der ursprünglichen Metall-d-Elektronen erkennen. In der isoelektronischen Reihe  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ ,

$\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{L}$  und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}$  steigt die N—O-Kraftkonstante linear an (vgl. Abbild. 4). Dieser Zusammenhang bringt zum Ausdruck, daß mit zunehmender Anzahl der durch die NO-Liganden in die Metallatom-Elektronenhülle eingebrachten Elektronen auch der Ladungsrücktransport vom Metall zum NO ansteigt. Der gleiche Zusammenhang ist auch bei den unsubstituierten Verbindungen ( $\text{L} = \text{CO}$ ) zu erkennen<sup>15)</sup>. Der Vergleich der paramagnetischen Nitrosyleisenverbindungen  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{LX}^{24)}$



Abbild. 4. N—O-Kraftkonstanten der isoelektronischen Verbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{L}$  und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2\text{L}$

mit den analog gebauten aber diamagnetischen Kobaltkomplexen  $\text{Co}(\text{NO})_2\text{LX}^{19)}$ , zeigt dagegen den Einfluß der Gesamtelektronenzahl. Die N—O-Kraftkonstanten der Eisenverbindungen sind ca. 0.6 modyn  $\text{\AA}^{-1}$  niedriger als die der entsprechenden Kobaltkomplexe (vgl. Tab. 6). Das ungepaarte d-Elektron in den Eisenverbindungen steht demnach in verstärktem Maße zur Ausbildung von  $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen zur Verfügung.

#### Der Einfluß der verschiedenen Liganden L auf die M—N—O-Bindung

##### A. Elektronische Effekte von Liganden mit N-, P-, As-, Sb-Donatoren

Variiert man in einer homologen Verbindungsreihe wie z. B.  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$  den Liganden L, so bewirkt dies charakteristische NO-Frequenzverschiebungen. Damit lassen sich Rückschlüsse auf die Metall-Ligand-Bindung ziehen. Die NO-Kraftkonstante wird dabei durch das Verhältnis der Donor- und Acceptorfähigkeit bestimmt, und zwar steigt die NO-Kraftkonstante mit zunehmendem Donor-Acceptorverhältnis der Liganden. Aus der IR-spektroskopischen Serie kann jedoch nur dieses Verhältnis ermittelt werden. Über die tatsächliche Bedeutung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungsanteil allein lassen sich nur unter Einbeziehung weiterer Gesichtspunkte Aussagen machen.

Tab. 4 gibt den Einfluß einer Reihe von Liganden auf die NO-Kraftkonstante in  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ -Verbindungen wieder. Diese Ligandenreihenfolge tritt in allen homologen Nitrosyl-Komplexen auf (vgl. Abbild. 2, Tab. 3 und 6) und wurde auch — sofern die gleichen Liganden untersucht wurden — bei Metallcarbonyl- und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$ -Derivaten festgestellt<sup>3,4,6,31)</sup>.

Da in aliphatischen *Aminen* keine konjugationsfähigen  $\pi$ -Elektronensysteme zur Verfügung stehen und Stickstoff keine energetisch günstigen d-Orbitale besitzt, können Verbindungen wie Piperidin nicht als  $\pi$ -Elektronenacceptoren angesehen werden.

31) W. Strohmeier und J. F. Guttenberger, Chem. Ber. 97, 1871 (1964); W. Strohmeier und H. Hellmann, ebenda 97, 1877 (1964).

Zur Ladungsaufnahme vom Metallatom steht damit nur die M—N—O-Bindung zur Verfügung. Dementsprechend befindet sich Piperidin, mit kleinster N—O-Kraftkonstante, am Ende der Ligandenreihe. Bemerkenswerterweise besitzt die NH<sub>3</sub>-Verbindung eine etwas höhere Kraftkonstante. Man kann hier auf eine Hyperkonjugation des NH<sub>3</sub> mit der Elektronenhülle des Metallatoms schließen. Das resonanzfähige  $\pi$ -Elektronensystem des Pyridins, das hier allerdings zum Unterschied von NO und CO nur in einer Ebene zur Konjugation fähig ist, führt gegenüber der Piperidin-Verbindung zu einem merklichen Anstieg der N—O-Frequenzen. Möglicherweise ist jedoch für die Verschiebung auch der induktive Effekt des elektronegativeren sp<sup>2</sup>-Stickstoffs im Vergleich zum sp<sup>3</sup>-Stickstoff (in NH<sub>3</sub> und Piperidin) verantwortlich.

Bessere d <sub>$\pi$</sub> -Elektronenacceptoren als Pyridin sind die *Nitrile* mit dem konjugationsfähigen System M—N $\equiv$ C—R. Hier ist die Konjugation nicht mehr wie beim Pyridin auf eine Ebene beschränkt. Auch Nitrile bleiben jedoch weit unter der Acceptorfähigkeit von CO und NO.

Tab. 4. N—O-Kraftkonstanten (mdyn Å<sup>-1</sup>) von Mn(NO)<sub>3</sub>L-Verbindungen (Lösungen in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)

L	$\nu_{\text{N-O}}(\text{A}_1)$	$\nu_{\text{N-O}}(\text{E})$	$f_{\text{N-O}}$
CO	1822	1734	13.71 <sup>a)</sup>
P( <i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl) <sub>3</sub>	1805	1709.5	13.35
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1802	1707.5	13.31
P(SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1792	1702	13.21
P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1792	1695	13.14
P(OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub>	1792	1694.5	13.13
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>2</sub>	1792.5	1700, 1694.5	13.13
Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1788	1696.5	13.13
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1787	1693.5	13.10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CN	1792	1688.5	13.07
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —CN	1792.5	1688	13.07
As( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1783	1690.5	13.05
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1781.5	1691	13.04
P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1778.5	1685	12.97
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	1784	1681	12.96
NH <sub>3</sub>	1778.5	1678.5	12.90
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	1774	1680	12.89
C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N	1778.5	1676	12.88

<sup>a)</sup> Die Kraftkonstanten wurden auf 2 Stellen nach dem Komma ermittelt, da bei einem Vergleich homologer Verbindungen auch kleinen Kraftkonstantenunterschieden reale Bedeutung zukommt.

Wie der Vergleich mit Benzylcyanid und Benzonitril zeigt, hat die Erweiterung des  $\pi$ -Elektronensystems durch den Phenylring keinen Einfluß auf die M—N—O-Bindung.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen führen Stickstoffliganden bei den Verbindungsgruppen Fe(NO)<sub>2</sub>LX, Co(NO)<sub>2</sub>LX und Ni(NO)L<sub>2</sub>X (L = Morpholin, Piperidin, Pyridin) mit den elektronegativen *Halogenliganden* zu besonders hohen N—O-Kraftkonstanten (vgl. Tab. 6). Nach den bisherigen Überlegungen müßten hier die

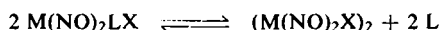
Amine als besonders „CO-ähnlich“ angesehen werden. Die hohen N—O-Valenzfrequenzen in den Aminverbindungen sind jedoch auf die Anwesenheit der Halogenliganden zurückzuführen. Wie auch die Untersuchung der Lösungsmittelleffekte ergab<sup>7)</sup>, besitzen die Metall-Halogenbindungen in Komplexverbindungen erhebliche Polarität. Durch die starke Donorwirkung der Amine wird der Anteil der polaren Grenzstruktur



erhöht. Bei dem nun „kationischen“ Metall ist eine geringere Rückbindung in der NO-Gruppe zu erwarten.

Der Einfluß der Ionenladung zeigt sich besonders deutlich bei dem echten Kation [Co(NO)<sub>2</sub>ophen]<sup>⊖</sup>, das von allen untersuchten Verbindungen die höchste NO-Kraftkonstante aufweist. Eine negative Ladung eines Komplexes führt dagegen wie bei Carbonylverbindungen<sup>32)</sup> zur Abnahme der NO-Bindungsordnung (vgl. Tab. 6).

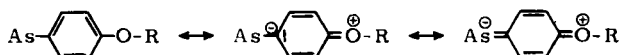
Die N—O-Kraftkonstanten in homologen Verbindungen mit den Liganden P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> bzw. Sb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> steigen stets von der Phosphor- zur Antimon-Verbindung. Führt man die N—O-Frequenzzunahme von der P- zur As- und Sb-Verbindung auf eine Erhöhung der π-Elektronenacceptorfähigkeit zurück, so ist in der gleichen Richtung eine Stabilitätzunahme zu erwarten. Mit der verstärkten Rückbindung vom Metall zum P-, As- bzw. Sb-Liganden sollte nämlich eine Erhöhung der Ligandenaffinität und damit der Komplexstabilität einhergehen. Wie die IR-spektroskopisch festgestellten Dissoziationsgleichgewichte in Lösungsmitteln wie CS<sub>2</sub> und CCl<sub>4</sub> bei den Verbindungstypen Fe(NO)<sub>2</sub>LX (X = Br, J) und Co(NO)<sub>2</sub>LX (X = Cl, Br, SCN) nach



gezeigt haben<sup>7)</sup>, findet man jedoch einen gerade entgegengesetzten Verlauf. Bei den „Sb-Verbindungen“ ist das Gleichgewicht fast völlig zur Seite der Ausgangsprodukte verschoben, Arsine geben deutlich stabilere Komplexe, und P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Verbindungen lassen keine Dissoziation mehr erkennen. Auch bei anderen Verbindungstypen sind die PR<sub>3</sub>-Komplexe insgesamt die stabilsten. Die Stabilitätserhöhung muß demnach einer verstärkten σ-Bindung zugeschrieben werden. Auch die Lage der N—O-Frequenzen läßt sich zwanglos mit der abgestuften σ-Bindungsfähigkeit der Liganden PR<sub>3</sub>, AsR<sub>3</sub> und SbR<sub>3</sub> erklären. Je stärker die σ-Bindung ist, um so größer ist die tatsächlich vom Ligand übertragene Ladung und damit sollten die N—O-Kraftkonstanten abnehmen. Bei Liganden etwa gleichen π-Elektronenacceptorvermögens ist daher deren *Donorstärke für den Bindungszustand der M—N—O-Bindung ausschlaggebend*. Diese Ergebnisse zeigen auch, daß über die *Stabilität* von Nitrosyl- und Carbonylverbindungen aus den N—O- und C—O-Bindungsgraden allein keine direkten Aussagen möglich sind.

Die Bedeutung des *Donorvermögens* zeigt sich weiter an den (p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As-Verbindungen. Bei dem Liganden As(p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ist — gegenüber As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> — der Donorcharakter im Sinne der Resonanzstrukturen

<sup>32)</sup> W. Beck und R. E. Nitzschmann, Z. Naturforsch. **17b**, 577 (1962); W. Beck, Chem. Ber. **94**, 1214 (1961).



stärker ausgeprägt. Dementsprechend ist  $\text{Co}(\text{NO})_2\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_3\text{Cl}$  deutlich stabiler als die entsprechende  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Verbindung und zeigt keine Dissoziation mehr. Der im Vergleich zu  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  verstärkte Donorcharakter kommt auch in dem Absinken der N—O-Frequenzen zum Ausdruck.

Auch bei Verbindungen mit den *Phosphinliganden*  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ) kann man eine Beeinflussung der M—N—O-Bindung durch das Donorvermögen der Liganden annehmen. Die N—O-Frequenzen der Komplexe  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{PR}_3$  fallen in der Richtung zunehmender Ligandenbasizität<sup>33)</sup> ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{p}K_a = 2.73$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5$ :  $\text{p}K_a = 8.69$ ;  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ :  $\text{p}K_a = 9.70$ ).

Bei der Untersuchung der  $\nu(\text{C—O})$ -Frequenzen substituierter Nickelcarbonyle konnte *Bigorgne*<sup>34)</sup> einen einfachen Zusammenhang zwischen der  $\nu(\text{C—O})$ -Lage und der Elektronegativität von X bei einigen  $\text{PX}_3$ -Liganden ( $\text{X} = \text{F}$ , OR, „C $\equiv$ “) feststellen. Entsprechende Einflüsse sind auch bei den Nitrosylverbindungen zu beobachten. Die N—O-Frequenzen fallen in der Ligandenfolge  $\text{P}(\text{OR})_3$ ,  $\text{P}(\text{SR})_3$ ,  $\text{P}(\text{C}\equiv)_3$  (vgl. Tab. 3, 4, 6) mit abnehmender Elektronegativität von O zu S und C. Zusätzlich kann ein erheblicher Einfluß der Substituenten R in Verbindungen mit  $\text{P}(\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—R})_3$ - oder  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{—R})_3$ -Liganden festgestellt werden. Der Einfluß der Substituenten R auf die M—N—O-Bindung entspricht ihrem — etwa durch die Hammettschen  $\sigma$ -Werte<sup>35)</sup> charakterisierten — elektronischen Verhalten in aromatischen Verbindungen. In Tab. 5 sind einige N—O-Kraftkonstanten mit den Hammett- $\sigma$ -Werten verglichen. (Positive Werte von  $\sigma$  bedeuten elektronenanziehende Wirkung.)

Tab. 5.  $\sigma$ -Werte von R und  $f_{\text{N—O}}$  in  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{L}$ -Verbindungen

L	R	$\sigma$ para	$f_{\text{N—O}}$ [m dyn $\text{\AA}^{-1}$ ]
$\text{P}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{—R})_3$	H	—	13.31
	Cl	+0.23	13.35
$\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{—R})_3$	H	—	13.10
	$\text{OCH}_3$	−0.27	13.05

Cl bewirkt demnach durch den überwiegenden induktiven Effekt noch einen merklichen Elektronenabzug über die M—P—O— $\text{C}_6\text{H}_4$ -Kette hinweg, der sich in der N—O-Kraftkonstanten bemerkbar macht. Ähnlich wie bei den Phosphinen  $\text{PR}_3$  ist bei den *Estern der phosphorigen Säure*  $\text{P}(\text{OR})_3$  der Übergang von Alkylrest zu Aryl mit einem deutlichen Kraftkonstantenanstieg verbunden. Die Verlängerung der aliphatischen Kette beim Übergang von  $\text{C}_2\text{H}_5$  zu  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$  bewirkt dagegen einen nur gerade noch nachweisbaren Kraftkonstantenabfall.

<sup>33)</sup> A. Henderson jr. und C. A. Streuli, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5791 (1960).

<sup>34)</sup> M. Bigorgne, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 107 (1963).

<sup>35)</sup> Vgl. H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 586, Verlag Chemie 1959.

Die Trifluorphosphin-nitrosyl-eisen- und -kobalt-Verbindungen  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PF}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ <sup>36)</sup> zeigen innerhalb der homologen Reihen  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{L}_2$  und  $\text{Co}(\text{NO})\text{L}_3$  die größten NO-Kraftkonstanten; diese liegen sogar höher als in den Carbonylverbindungen  $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$  und  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  (vgl. Tab. 3). Dies kann wohl nur damit erklärt werden, daß Trifluorphosphin von den untersuchten Liganden — mit Einschluß von CO und NO — den stärksten  $\pi$ -Elektronenacceptor darstellt<sup>4,37)</sup>.

#### B. Elektronische Effekte von Halogenen, SR, Trifluoralkyl, NCS

Komplexe der Verbindungsreihen  $\text{Co}(\text{NO})_2\text{LX}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{LX}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}$  usw. (Tab. 6) lassen bei der vergleichenden Betrachtung eine charakteristische Abhängigkeit der N—O-Kraftkonstanten von der Natur des Liganden X erkennen. Die N—O-Kraftkonstanten nehmen z. B. bei Verbindungen vom Typ  $\text{Co}(\text{NO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{X}$  in der Reihenfolge  $\text{X} = \text{J}, \text{C}_2\text{F}_5, \text{NCS}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{SC}_6\text{H}_5, \text{SC}_2\text{H}_5$  (Tab. 6) ab.

Der Rest  $\text{SC}_2\text{H}_5$  führt dabei durch die elektronenabstoßende Äthylgruppe zu niedrigeren N—O-Frequenzen als  $\text{SC}_6\text{H}_5$ . Die Halogenide zeigen in den Verbindungsreihen mit endständigem Halogen eine Reihenfolge der N—O-Kraftkonstanten, die der nach den Elektronegativitätswerten zu erwartenden Abstufung gerade entgegen gerichtet ist. Zur Erklärung muß man annehmen, daß die Halogene mit freien d-Orbitalen eine in der Reihe Cl, Br, J zunehmende  $\pi$ -Elektronenacceptorfähigkeit besitzen, die den Einfluß der Elektronegativität überwiegt. Übereinstimmend damit ergaben Messungen des Dipolmoments<sup>14)</sup> von  $\text{Mn}(\text{NO})_2\text{L}_2\text{X}$ -Verbindungen größere Momente der Jodid-Verbindungen. *Induktive Effekte* zeigen dagegen die Perfluoralkylreste<sup>38)</sup>. Ähnlich wie bei den Alkylgruppen der Phosphite, führt die Kettenverlängerung beim Übergang von  $\text{CF}_3$  zu den homologen  $\text{C}_2\text{F}_5$  und  $\text{C}_3\text{F}_7$  zu einer immer kleineren Steigerung des induktiven Effekts.

Die hohen N—O-Kraftkonstanten der Rhodanid-Komplexe<sup>23,39)</sup> stützen die Annahme der M—N-Verknüpfung<sup>20)</sup>. Bei Isothiocyanato-Verbindungen ist nämlich wieder Konjugation möglich, die einen Anstieg der N—O-Valenzen erwarten läßt.

Der Vergleich der  $\nu(\text{NO})$ -Frequenzen von Verbindungen des Typs  $\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{CN}: 1727, 1681$ ,  $\text{X} = \text{Br}: 1708, 1660$ ) zeigt, daß *Cyanid* als *besserer Acceptor* als Bromid angesehen werden muß.

*Elektronische Effekte von aliphatischen Kohlenwasserstoffresten R* lassen sich auch an den *zweikernigen Mononitrosylkobaltverbindungen* vom Typ  $(\text{Co}(\text{NO})(\text{L})\text{SR})_2$ <sup>40,20)</sup> beobachten. Bei Beibehaltung des gleichen Liganden L verursacht der Austausch von Phenyl gegen Äthyl in *cis*- $(\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{SR})_2$  ein Absinken der beiden N—O-Valenzfrequenzen um durchschnittlich 18/cm. Beim Übergang von  $\text{C}_6\text{H}_5$  zu  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  in der „*cis*- $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Verbindung“ fallen die  $\nu(\text{NO})$  um ca. 35/cm (Tab. 6).

<sup>36)</sup> Th. Kruck und W. Lang, *Angew. Chem.* **76**, 787 (1964); über die IR-Spektren von Trifluorphosphin-Metall-Komplexen wird an anderer Stelle von Th. Kruck und W. Beck berichtet.

<sup>37)</sup> Vgl. dagegen l. c.<sup>34)</sup>.

<sup>38)</sup> Vgl. J. J. Lagowski, *Quart. Rev.* **13**, 253 (1959).

<sup>39)</sup> W. Hieber, I. Bauer und G. Neumair, *Z. anorg. allg. Chem.* **335**, 250 (1965).

<sup>40)</sup> W. Hieber und J. Ellermann, *Chem. Ber.* **96**, 1650 (1963).

Tab. 6. N—O-Kraftkonstanten und N—O-Valenzfrequenzen von Nitrosylkomplexen<sup>a)</sup> in  $\text{m dyn } \text{Å}^{-1}$  bzw.  $\text{cm}^{-1}$  (Lösungen in  $\text{CCl}_4$ )

L	X	$f_{\text{N-O}}$	$\nu(\text{NO})$
<i>Cr(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X<sub>2</sub></i>			
OP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	14.00	1844.5, 1720.5
OP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	14.10	1854, 1719.5
<i>Mn(NO)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>X</i>			
P( <i>p</i> -OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>3</sub>	J	13.19 <sup>b)</sup>	1756, 1706
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>2</sub>	J	13.18 <sup>b)</sup>	1756, 1705.5
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	13.16 <sup>b)</sup>	1754.5, 1704.5
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	13.15	1754, 1703.5
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Br	13.13	1752.5, 1702
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	13.09	1750.5, 1699
P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	12.91 <sup>b)</sup>	1737, 1689
P(OC <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ) <sub>3</sub>	J	12.90 <sup>b)</sup>	1737, 1688
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	12.60	1714, 1670
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	12.60	1714, 1670
P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	12.47 <sup>b)</sup>	1704.5, 1662
<i>Fe(NO)<sub>2</sub>LX</i>			
Pyridin	J	13.82	1802, 1742
Morpholin	Br	13.77	1801, 1736
Piperidin	Br	13.69	1796.5, 1730.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	13.69	1789, 1738
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Br	13.65	1789.5, 1733.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	13.63	1789, 1730.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	J	13.56	1781, 1730
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	Br	13.54	1781.5, 1726
<i>[Co(NO)<sub>2</sub>phen]<sup>⊖</sup>[Co(NO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup></i>			
Kation		14.75	1881, 1780
Anion		13.89	1822, 1730
<i>Ni(NO)L<sub>2</sub>X</i>			
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	13.29 <sup>c)</sup>	1738
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Br	13.20 <sup>c)</sup>	1732
<i>Co(NO)<sub>2</sub>LX</i>			
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	14.60	1849.5, 1792.5
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	14.59	1849.5, 1792
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	14.55	1847.5, 1789
P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	14.54	1849.5, 1785
Morpholin	Cl	14.44	1849, 1773
Piperidin	Cl	14.31	1844, 1762
As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	14.30	1834.5, 1770
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	J	14.30	1829, 1775.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	NCS	14.28	1832.5, 1770
As( <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	14.21	1827.5, 1766
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	NCS	14.20	1827, 1765
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Br	14.19	1825.5, 1766
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	14.10	1822, 1758
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	14.04	1818.5, 1753.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.02	1811, 1759.5
P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	13.99	1816.5, 1749.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13.90	1802.5, 1751.5
<i>cis-(Co(NO)(L)SR)<sub>2</sub></i>			
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1721, 1683.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1703.5, 1664.5
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1729, 1698
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	SC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		1689, 1667 <sup>c)</sup>
<i>trans-(Co(NO)(L)SR)<sub>2</sub></i>			
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1670 <sup>c)</sup>
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	SCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1679 <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Meßwerte weiterer analog gebauter Verbindungen vgl. Dissertation K. Lottes, Techn. Hochschule München 1963. <sup>b)</sup> Lösungen in C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. <sup>c)</sup> fest in KBr.

Umgekehrt führt der induktive Effekt der  $\text{CO}_2\text{R}$ -Gruppe trotz der zwischengeschalteten  $\text{CH}_2$ -Brücke zu einem Ansteigen der  $\text{N}-\text{O}$ -Valenzfrequenz um  $10/\text{cm}$  in *trans*- $(\text{Co}(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gegenüber der entsprechenden  $\text{SC}_2\text{H}_5$ -Verbindung (Tab. 6).

Während endständige Halogene einen Anstieg der  $\nu(\text{NO})$  in der Reihe  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  bewirken, ist bei den *Brückenthalogenen* ein umgekehrter Effekt feststellbar. So unterscheiden sich z. B. die Nitrosylhalogenide des Eisens,  $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{X}$  und  $(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{X})_2$ <sup>41)</sup> durch gerade entgegengesetzte Abstufung der  $\text{N}-\text{O}$ -Kraftkonstanten (Tab. 7).

Tab. 7.  $\text{N}-\text{O}$ -Kraftkonstanten von Metall-Nitrosylhalogeniden in  $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$  (Lösungen in  $\text{CCl}_4$ )

Verbindung	$f_{\text{N-O}}$	$\nu(\text{N-O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$	14.50	1888, 1778
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Br}$	14.61	1889, 1785
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{I}$	14.66	1886, 1795
$(\text{Ni}(\text{NO})\text{Br})_4$	14.3	1872 <sup>a)</sup>
$(\text{Ni}(\text{NO})\text{I})_4$	13.9	1845 <sup>a)</sup>
$(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl})_2$	14.18	1826, 1764
$(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br})_2$	14.14	1818.5, 1767
$(\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I})_2$	14.09	1810, 1769

<sup>a)</sup> fest in  $\text{KBr}$ .

Durch die Ausbildung zusätzlicher koordinativer Bindungen im Sinne von  $\text{M}-\text{X}^\ominus \rightarrow \text{M}^\ominus$  sollte sich, entsprechend der erhöhten Formalladung der Halogene, der induktive Effekt der Halogene erhöhen, und zwar, wie die Ionisierungsenergien erwarten lassen, beim Chlorid stärker als beim Jodid. Es ist daher — durch Kompensation der mesomeren Effekte — wieder die der Elektronegativität der Halogene entsprechende Beeinflussung der  $\text{M}-\text{N}-\text{O}$ -Bindung zu erwarten. Bei den  $(\text{Ni}(\text{NO})\text{X})_4$ -Verbindungen<sup>41)</sup> mit vermutlich dreifach koordiniertem Halogen<sup>9)</sup> wird dieser Effekt besonders deutlich.

#### *Der Bindungsgrad der NO- und CO-Bindung in Metallnitrosyl- und -carbonylverbindungen*

Als qualitatives Maß für die Stärke der Rückbindung zwischen Metall und  $\text{NO}$ - bzw.  $\text{CO}$ -Ligand kann man die  $\text{NO}-(\text{CO})$ -Bindungsordnung verwenden. Mit zunehmendem Übergang von  $d_{\pi}$ -Elektronen des Metalls in antibindende freie Orbitale der  $\text{NO}-(\text{CO})$ -Gruppen wird eine Abnahme der  $\text{NO}-(\text{CO})$ -Bindungsordnung festgestellt<sup>32)</sup>. Die Angabe einer exakten Bindungsordnung ist problematisch<sup>42)</sup>; im Rahmen unserer vergleichenden Betrachtungen können jedoch die nach der *Siebertschen* Formel<sup>43)</sup> ermittelten Bindungsgrade ( $N$ ) als sinnvoller Maßstab angesehen werden<sup>32,41,44)</sup>.

<sup>41)</sup> A. Jahn, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 301 (1959). Die früher für die Trinitrosylverbindungen angegebenen  $\text{NO}$ -Absorptionen sind tatsächlich den Dinitrosyleisenverbindungen zuzuordnen.

<sup>42)</sup> Vgl. z. B. R. Paetzold, Z. Chem. **4**, 321 (1964).

<sup>43)</sup> H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953).

<sup>44)</sup> Die von F. A. Cotton (Inorg. Chem. **3**, 702 (1964)) angegebenen  $\text{CO}$ -Bindungsgrade für eine Reihe von Carbonylverbindungen von  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  und  $\text{W}$  entsprechen fast exakt den nach der Siebertschen Beziehung errechneten  $N_{\text{CO}}$ .



Danach liegt der NO-Bindungsgrad der reinen Nitrosylcarbonyle bei etwa 2.0 und sinkt in den substituierten Verbindungen bis zu etwa 1.7 ( $\text{Co(NO)}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ ) ab. Entsprechend bewegen sich die CO-Bindungsgrade von 2.6 ( $\text{Fe(NO)}_2(\text{CO})_2$ ) bis 2.2 ( $\text{Mn(NO)}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3)_2$ ).  $N_{\text{CO}}$  ist dabei für eine bestimmte Verbindung stets größer als  $N_{\text{NO}}$  ( $N_{\text{CO}}/N_{\text{NO}} \sim 1.35$ ). Dies deutet darauf hin, daß der NO-Ligand — im Vergleich zum CO — bevorzugt  $d_{\pi}$ -Elektronen des Metalls übernehmen kann.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER und Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER danken wir herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Substanzen wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt (vgl. Zitate). Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden die Verbindungstypen durch einige weitere Verbindungen mit verschiedenartigen Liganden systematisch ergänzt.

Zur Darstellung der *Trinitrosylmanganverbindungen*,  $\text{Mn(NO)}_3\text{L}$  ( $\text{L} = \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_{10}\text{H}_{21})_3$ ,  $\text{As}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ ), erwies sich die direkte Substitution von  $\text{Mn(NO)}_3\text{CO}$  besonders vorteilhaft.

Eine Lösung von  $\text{Mn(NO)}_3\text{CO}$  in Cyclohexan wurde dazu — in Abänderung des bekannten Verfahrens<sup>14)</sup> — durch Einleiten von *Stickoxidgas* in eine Lösung von  $\text{Mn(CO)}_5\text{J}$  in Cyclohexan bei 60° gewonnen.  $\text{Mn(NO)}_3\text{CO}$  ist so bequem in größeren Mengen zugänglich. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten  $\text{MnJ}_2$  wurde die Cyclohexanlösung mit den verschiedenen Liganden umgesetzt. Es lassen sich so auch Trinitrosylkomplexe des Mangans darstellen, wenn die Monosubstitutionsprodukte des Mangancarbonyljodids  $\text{Mn(CO)}_4^+\text{J}^{14)}$  nicht ohne weiteres zugänglich sind.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 21 mit LiF-Optik aufgenommen<sup>7)</sup>. Zur Berechnung der *Kraftkonstanten* wurden die Säkular determinanten nach dem Verfahren von *Wilson*<sup>45)</sup> unter Verwendung von *F*- und *G*-Matritzen aufgestellt. Dabei wurden, wie bereits früher<sup>4, 32, 41)</sup>, nur die CO- und NO-Valenzkraftkonstanten sowie deren Wechselwirkungskraftkonstanten berücksichtigt. Diese Näherungsmethode entspricht der Trennung von hohen und niederen Frequenzen<sup>45)</sup>. Für die NO-NO-, CO-CO- und CO-NO-Wechselwirkungskraftkonstanten wurden positive Werte vorausgesetzt<sup>4)</sup>. Bei den Nitrosylcarbonyl-Verbindungen stehen zur Berechnung der Kraftkonstanten zu wenig Frequenzwerte zur Verfügung. Es wurde hier in erster Näherung die Wechselwirkungskraftkonstante  $f_{\text{CO-NO}}$  gleich  $f_{\text{CO-CO}}$  bzw.  $f_{\text{NO-NO}}$  gesetzt<sup>46)</sup>.

<sup>45)</sup> E. B. Wilson jr., J. C. Decius und P. C. Cross, „Molecular Vibrations“, McGraw-Hill, New York 1955.

<sup>46)</sup> Vgl. Dissertat. K. Lottes, Techn. Hochschule München 1963.