

Ernst Bayer und Günter Häfelinger

Bestimmung der MO- π -Bindungsordnung von Chelatringen mit zwei konjugierten C=N-Doppelbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 4. Dezember 1965)

■

Durch statistische Mittelung neuerer CN-Abstandsmessungen konnte eine neue MO- π -Bindungsordnung-Bindungslängen-Kurve errechnet werden. Die von *Layton* angegebene lineare Beziehung zwischen Wellenzahl und Bindungslängen wurde korrigiert und ein nicht linearer Zusammenhang aufgestellt. Diese Beziehung ist auch bei Chelaten gültig und gestattet die Bestimmung der MO- π -Bindungsordnung bei Chelaten. Der Wert für das Tris-(bi- Δ -piperideyl-(2.2'))-eisen(II)-jodid weist mit $p = 0.663$ auf eine cyclische Delokalisierung hin.

■

Um Anhaltspunkte über die Größe der cyclischen Delokalisierung in Metallkomplexen mit der Ringstruktur **1** zu erhalten, ist es notwendig, eine Beziehung zwischen π -Bindungsordnung der C=N-Doppelbindung und Wellenzahl der C=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum aufzustellen. Eine solche Beziehung kann über den Zusammenhang zwischen Wellenzahl und röntgenographisch ermitteltem Abstand und über die Beziehung zwischen π -Bindungsordnung und Abstand erhalten werden.



1

Aufstellung der Beziehung zwischen Bindungsordnung und Bindungslänge

Die MO- π -Bindungsordnung¹⁾ p_i einer Bindung mit dem Abstand d_i kann aus der Gleichung von *C. A. Coulson*¹⁾ errechnet werden, sofern die Länge der reinen Einfachbindung d_1 und der Doppelbindung d_2 bekannt sind:

$$d_i = d_1 \frac{d_1 - d_2}{1 + k \frac{1 - p_i}{p_i}}$$

Die Konstante k kann durch Einsetzen des gemessenen Wertes d_i für die CN-Dreifachbindung berechnet werden.

Während bei CC-Bindungen der reine Doppelbindungsabstand vom Äthylen her genau bekannt ist, fehlt eine solch einfache Vergleichssubstanz bei der CN-Doppelbindung, da diese in den meisten Fällen in konjugierte Systeme eingebaut ist oder der Stickstoff direkt mit Heteroatomen verknüpft ist, so daß die Wahl der Bezugssubstanz

¹⁾ *C. A. Coulson*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 169, 413 (1939).

schwierig ist. Dies ist ein Grund dafür, daß in der Literatur sehr unterschiedliche Abstände einer MO- π -Bindungsordnung von $p = 1$ zugeordnet werden, wie Tab. 1 zeigt. Ein anderer Grund für die unzuverlässigen Daten ist darin zu sehen, daß frühere röntgenographische Messungen nicht die erst in den letzten Jahren durch dreidimensionale Röntgenstrukturuntersuchungen erreichte Genauigkeit aufweisen.

Tab. 1. Werte von CN-Einfach- und -Doppelbindungsabständen, die zur Aufstellung von Bindungsordnung-Längen-Kurven benutzt werden

CN-Einfachbindung für $p = 0$ [Å]	CN-Doppelbindung für $p = 1$ [Å]	Zwischenwerte d [Å]	p	Literatur
1.465				2)
	1.257			3)
1.475	1.28			4)
1.48	1.24	1.31	0.5	5)
1.474	1.265			6)
1.435	1.267			7)
1.475	1.235			8)
1.474	1.274	1.157	2.0	9)

Eine statistische Auswertung¹⁰⁾ neuerer Messungen ergab für die CN-Einfachbindung einen Wert von 1.470 ± 0.009 Å und für die CN-Dreifachbindung 1.1585 ± 0.008 Å. In Tab. 2 sind diese neu ermittelten Daten zusammen mit der Standardabweichung¹¹⁾ den früheren Angaben von Sutton¹²⁾ sowie Brown¹³⁾ gegenübergestellt. Für den Abstand der CN-Doppelbindung ist unter den bisher vermessenen Verbindungen lediglich das Pyrazolinhydrochlorid mit einem Wert von 1.255 ± 0.027 Å brauchbar, da in ihm eine unbeeinflusste, echte CN-Doppelbindung vorliegt.

Aus diesen Werten wird nach der Formel von Coulson die in Abbild. 1 wiedergegebene Kurve erhalten. Eine Aufgliederung in Kurvenscharen, die den Hybridisierungszustand berücksichtigen, wie es bei den CC-Bindungen möglich ist¹⁴⁾, kann wegen mangelnder Messungen bei CN-Bindungen noch nicht durchgeführt werden. Für die C(sp²)-N(sp²)-Bindung liegen zu wenige Daten vor, obgleich die in Tab. 2 angegebenen Werte auf die Möglichkeit der Aufspaltung in Kurvenscharen hinweisen.

2) V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 37 (1941).

3) W. Gordy, J. chem. Physics **15**, 81 (1947).

4) E. G. Cox und G. A. Jeffrey, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **207**, 110 (1961).

5) D. Vaughan und J. Donohue, Acta crystallogr. [Copenhagen] **5**, 530 (1952).

6) J. Donohue, L. R. Lavine und J. S. Rollet, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 655 (1956).

7) T. H. Goodwin, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3595.

8) T. Hahn, Z. Kristallogr. **109**, 438 (1957).

9) A. Lofthus, Molecular Physics **2**, 367 (1959).

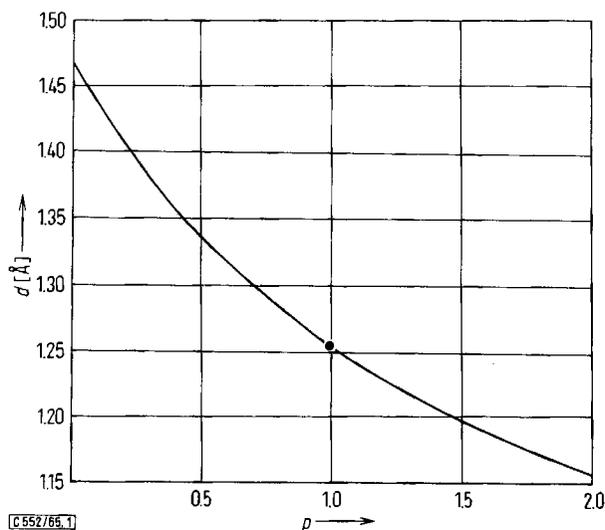
10) Die ausführliche Beschreibung ist in der Dissertat. G. Häfeling, Univ. Tübingen 1965, enthalten.

11) D. W. J. Cruickshank und A. P. Robertson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 698 (1953).

12) L. E. Sutton: „Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions“, Special Publication No. 11 of the Chemical Society, Burlington House, London 1958, vgl. auch Special Publication **18** (1965).

13) M. G. Brown, Trans. Faraday Soc. **55**, 694 (1959).

14) B. P. Penfold und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 589 (1961).



Abbild. 1. Zusammenhang zwischen MO- π -Bindungsordnung ρ und Bindungslänge d der CN-Bindung, errechnet nach der Formel von *Coulson* aus den statistischen Mittelwerten der Tab. 2

Tab. 2. Statistische Mittelwerte von Kohlenstoff-Stickstoffbindungsabständen d

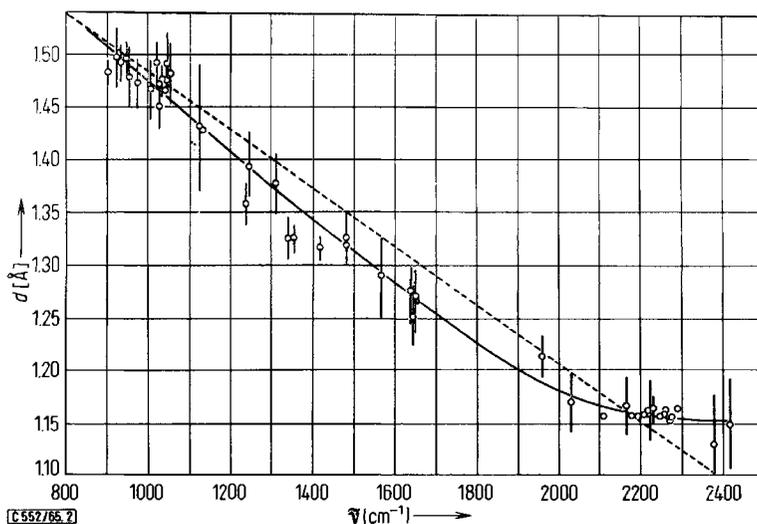
Verbindungstyp	Verbindungs- klasse	M. G. <i>Brown</i> ¹³⁾ d [Å]	L. E. <i>Sutton</i> ¹²⁾ d [Å]	Stan- dardabwei- chung ^{*)} $\sigma \cdot 10^3$	Neue Werte ¹⁰⁾ d [Å]	Stan- dardab- weichung $\sigma \cdot 10^3$	Anzahl der Meß- werte
A) Einfachbindungen							
C(sp ³) N [⊕] (sp ³)	$\begin{array}{c} \\ -C-N^{\oplus} \\ \end{array}$				1.489	2	13
	a) Aminosäuren b) Aliphatische Ammoniumverb.	1.467	1.479	5	1.504	2	15
C(sp ³) N(sp ³)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1.443	1.472	5	1.470	3	6
C(sp ³) N(sp ²)	$\begin{array}{c} \\ -C-N \\ \end{array}$				1.454	3	4
	N-substituierte Amide						
	\updownarrow						
	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N^{\oplus} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$						
C(sp ³) N [⊕] (sp)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N^{\oplus} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$				1.427	6	3
C(sp ²) N [⊕] (sp ³)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N^{\oplus} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1.344					
C(sp ²) N(sp ²)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$		1.426	12	1.425 1.396	4 8	2 4
	a) Aniline b) Enamine						
C(sp ²) N [⊕] (sp ²)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N^{\oplus} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	1.42		3	1.474 1.3284	4 1.2	8 22
	a) Aromat. Nitroverb. b) Amide						
C(sp ²) N [⊕] (sp)	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-N^{\oplus} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$				1.385	9	4
	Diazoniumverb.						
C(sp) N(sp ³)	$\equiv C-N$	1.28			1.328	30	1
B) Doppelbindungen							
	a) Pyrazolin·HCl				1.255	9	1
	b) Oxime				1.273	6	4
	c) Nitron	1.300			1.309	10	1
C) Dreifachbindungen							
		1.1563	1.158	2	1.1585	0.25	15

*) Standardabweichung definiert nach *Cruickshank* und *Robertson*¹¹⁾: Der wahre Wert befindet sich mit 95% Sicherheit in dem Intervall $\pm 2\sigma$ um den Meßwert. Der absolute Fehler wird durch $\pm 3\sigma$ angegeben.

In der erhaltenen Kurve sind für die in Tab. 6 genannten Verbindungen nach dem Molecular Orbital-Verfahren von *Hückel* berechnete, in der Literatur aufgefundene Werte eingetragen. Die Übereinstimmung mit der hier aufgestellten Beziehung ist in Anbetracht der Schwierigkeiten bei MO-Berechnungen von Verbindungen mit Heteroatomen außerordentlich befriedigend.

Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Wellenzahl der IR-Valenzschwingung

*Layton, Kross und Fassel*¹⁵⁾ haben eine lineare Beziehung zwischen Bindungsabstand einer CN-Bindung und der Wellenzahl der entsprechenden IR-Valenzschwingung angegeben. Da bei CO-, NO- und SO-Bindungen stetige nichtlineare Beziehungen festgestellt wurden¹⁵⁻¹⁷⁾, war zu vermuten, daß die lineare Abhängigkeit durch die Ungenauigkeit der damals zugänglichen Meßdaten vorgetäuscht wurde und kein Ausnahmefall vorliegt. Deshalb wurden möglichst genaue Strukturdaten (Abweichung $\sigma \leq 0.015 \text{ \AA}$) mit bekannter IR-Zuordnung zusammengestellt (vgl. Tab. 7). Die Schwierigkeit bei der Aufstellung einer solchen Kurve liegt darin, daß zwar bei komplizierten Molekülen einzelne Bindungsabstände unterschieden werden, diese aber infolge von Schwingungskopplungen keine charakteristische Gruppenabsorptionsfrequenz liefern.



Abbild. 2. Zusammenhang zwischen Bindungslänge d und Wellenzahl $\bar{\nu}$ der IR-Valenzschwingung von CN-Bindungen, ermittelt aus den Daten der Tab. 7. - - - - lineare Beziehung nach *Layton*¹⁵⁾, ——— Beziehung nach neueren Daten dieser Arbeit

Die graphische Darstellung in Abbild. 2 zeigt nun, daß die Werte durchweg unter der Kurve von *Layton* und Mitarbb.¹⁵⁾ liegen und daß die Abweichungen gerade in

¹⁵⁾ E. M. *Layton jr.*, R. D. *Kross* und V. A. *Fassel*, J. chem. Physics **25**, 135 (1956).

¹⁶⁾ W. *Lüttke*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 981 (1957).

¹⁷⁾ R. J. *Gillespie* und E. A. *Robinson*, Canad. J. Chem. **41**, 2074 (1963).

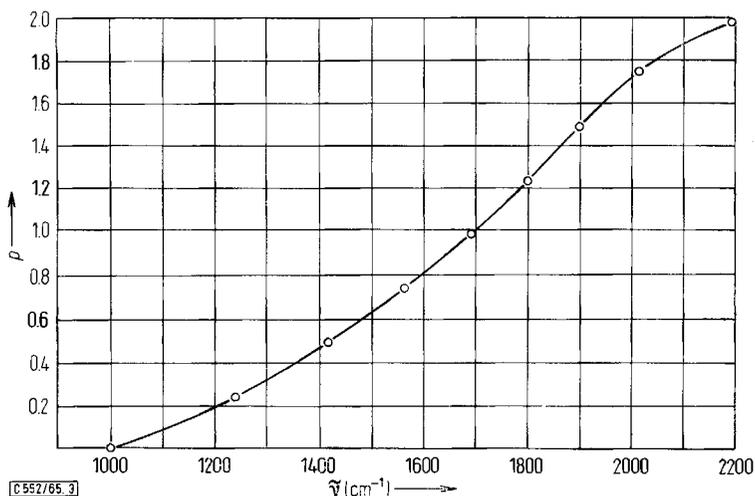
dem uns besonders interessierenden Bereich der CN-Doppelbindung um 1600/cm am größten sind. Das Gebiet um 1300/cm ist wegen Zuordnungsschwierigkeiten infolge von Schwingungskopplung schwer zu erfassen. In Tab. 3 ist die statistische Auswertung der neuen Kurve mit der von Layton¹⁵⁾ verglichen. Die mittlere Abweichung ist nur noch halb so groß, so daß die Kurve mit einem mittleren Fehler von $\pm 0.010 \text{ \AA}$ behaftet ist.

Tab. 3. Statistische Analyse der Kurven aus Abbild. 2

	Zahl der Meßwerte	Max. Abweichung [\AA]	Mittl. Abweichung [\AA]	Zahl der Abweichungen $\leq 0.02 \text{ \AA}$	Zahl der Werte auf der Kurve innerhalb der Fehlergrenze
Layton ¹⁵⁾	58	0.057	0.020	34	26
Diese Arbeit	50	0.040	0.010	39	34

Zusammenhang zwischen MO- π -Bindungsordnung und Wellenzahl der CN-Valenzschwingung

Robinson und Lister¹⁸⁾ haben gezeigt, daß zwischen der MO- π -Bindungsordnung und der Kraftkonstanten einer Bindung zwischen beliebigen Atomen jeweils ein linearer Zusammenhang besteht. Da die Kraftkonstante dem Quadrat der Wellenzahl proportional ist, muß zwischen Wellenzahl und MO- π -Bindungsordnung eine nicht-lineare, parabelförmige Beziehung erwartet werden. Für CN-Verbindungen erhält man nun durch Kombination der Kurve von Abbild. 1 mit der Kurve von Abbild. 2 den in Abbild. 3 graphisch dargestellten Zusammenhang.



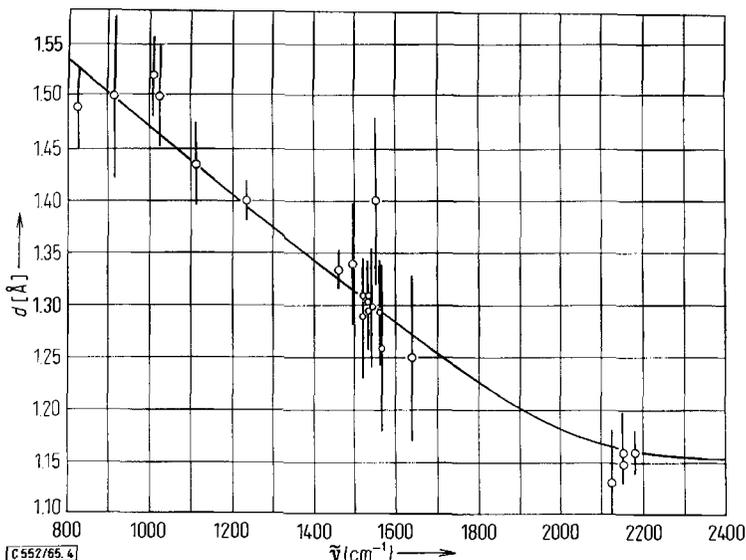
Abbild. 3. Zusammenhang zwischen MO- π -Bindungsordnung p und Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der IR-Valenzschwingung von CN-Bindungen, ermittelt aus den Kurven der Abbild. 1 und 2

18) E. A. Robinson und M. W. Lister, *Canad. J. Chem.* **41**, 2988 (1963).

Mit Hilfe dieser Kurven ist es nun möglich, aus der Valenzschwingungsfrequenz einer Bindung eine Voraussage über die π -Bindungsordnung zu machen. Nach einer MO-Berechnung von *Smith*¹⁹⁾ besitzt die CN-Doppelbindung des Benzalanilins eine Bindungsordnung von 0.860, während die C=N-Valenzschwingung bei 1625/cm liegt. Aus Abbild. 3 erhält man in sehr guter Übereinstimmung mit der MO-Berechnung den Wert von 0.854.

Erweiterung der abgeleiteten Beziehungen auf Komplexe mit CN-Bindungen

Die vorstehend erhaltenen Beziehungen zwischen Wellenzahl und Bindungslänge bzw. π -Bindungsordnung wurden aufgestellt, um in Chelatsystemen mit konjugierten CN-Bindungen eine Aussage über Bindungsordnungen zu ermöglichen. Da bisher keine Berechnungen der Bindungsordnung bei Chelaten vorliegen, sei die Anwendbarkeit der in Abbild. 2 und 3 abgeleiteten Kurve durch Vergleich mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und den entsprechenden IR-Absorptionsfrequenzen untersucht. Tab. 8 gibt die röntgenographischen Daten und Wellenzahlzuordnungen von Komplexen mit CN-Bindungen an. Die Werte sind in Abbild. 4 in die für metallfreie



Abbild. 4. Zusammenhang zwischen der röntgenographisch bestimmten Bindungslänge d und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ von Komplexen mit CN-Bindungen, eingezeichnet in die für metallfreie Verbindungen aufgestellte Kurve

Verbindungen aufgestellte Kurve eingezeichnet. In der Abbildung sind die Abstandswerte mit ihrer doppelten Standardabweichung eingetragen, d. h. mit 95-proz.

¹⁹⁾ W. F. Smith, *Tetrahedron* [London] **19**, 445 (1963).

Sicherheit liegt der Wert innerhalb $\pm 2 \sigma$ um den jeweiligen Meßwert. Leider ist die Genauigkeit der röntgenographischen Abstandsbestimmung der leichten Atome in Chelaten wegen des großen Streufaktors des Schwermetallatoms vermindert. Die Standardabweichung ist daher durchschnittlich doppelt so groß wie bei den metallfreien Verbindungen.

Tab. 4. Statistische Analyse der Kurve in Abbild. 4

Anzahl der Werte	Max. Abweichung [Å]	Mittl. Abweichung [Å]	Anzahl der Abweichungen ≤ 0.020 Å	Richtung der Abweichungen von der Kurve		
				oberhalb	unterhalb	keine
23	0.1	0.022	13	9	8	6

Wie aus der statistischen Analyse (Tab. 4) der CN-Wellenzahl-Bindungslängen-Beziehung hervorgeht, gilt dieselbe Beziehung für Komplexe und metallfreie Liganden.

Anwendung der Wellenzahl-Bindungsordnung-Beziehungen bei Chelaten

Wenn bei Übergangsmetallchelaten mit einer oder zwei konjugierten CN-Doppelbindungen im Chelating das Zentralion an den Stickstoff koordinativ gebunden ist, tritt jeweils eine Verschiebung der C=N-Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen auf. Dies wurde auf eine Erniedrigung der Bindungsordnung infolge cyclischer Delokalisation im Chelating unter Einschluß des Metallions zurückgeführt²⁰).

Die in Abbild. 3 abgeleitete Kurve stellt einen empirischen Zusammenhang zwischen der MO- π -Bindungsordnung und der IR-Absorptionsfrequenz der CN-Schwingung dar, der auch auf Chelate angewandt werden kann. Durch Anwendung der früher erhaltenen Kurve der Abbild. 3 erhält man MO- π -Bindungsordnungen, die direkt mit theoretischen MO-Berechnungen oder Bindungsordnungswerten anderer heteroaromatischer Systeme (wie z. B. Pyridin) verglichen werden können. Die Werte enthalten noch die Voraussetzung, daß die Verschiebung nicht oder nur in geringem Maße durch Masseneffekte des koordinierten Atoms beeinflussbar ist.

Mit Hilfe der Wellenzahl- π -Bindungsordnung-Beziehung (Abbild. 3) ist es nun möglich, aus der bekannten Lage der Valenzschwingung im IR-Spektrum die MO- π -Bindungsordnung von Fünfring-Chelaten anzugeben und daraus auf die cyclische Delokalisierung der π -Elektronen zu schließen. Aus dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten solcher C=N-Doppelbindungen in Chelaten ist schon früher auf einen „quasiaromatischen Charakter“ bei diesen Verbindungen geschlossen worden²⁰). Zuordnungen bzw. Angaben für die C=N-Doppelbindung liegen für die in der Tab. 5 genannten Verbindungen vor. Die aus Abbild. 3 abgelesenen zugehörigen MO- π -Bindungsordnungen sind in Tab. 5 angeführt.

²⁰) E. Bayer und Mitarbb., *Angew. Chem.* **76**, 76 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 325 (1964).

Die stärkste Delokalisierung der π -Elektronen und damit die größte Annäherung an ein heteroaromatisches System zeigt der von uns synthetisierte Eisen(II)-Komplex des Bi- Δ^1 -piperideyls-(2.2'), der mit $p = 0.663$ schon den Wert des Pyridins nahezu erreicht. Der Komplexbildner mit zwei konjugierten CN-Doppelbindungen zeigt hingegen nur eine geringe Beeinflussung mit $p = 0.910$. Der verwandte Glyoxal-methylimid Eisenkomplex hat ebenfalls eine erheblich erniedrigte MO- π -Bindungsordnung. Weniger ausgeprägt sind die Effekte bei den Komplexen des Diacetyldioxims. Auch für die Komplexe des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils], bei denen wir die hervorsteckenden Eigenschaften des heterocyclischen Fünfringes zuerst erkannt haben²⁰⁾, sind mit $p = 0.688$ bzw. 0.700 noch erheblich erniedrigte MO- π -Bindungsordnungen feststellbar.

Tab. 5. Lage der C=N-Valenzschwingung in Chelaten der α -Diiminstruktur und die nach Abbild. 3 erhaltene MO- π -Bindungsordnung

Verbindung	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ [cm ⁻¹]	Lit.	p
1) Glyoxal-bis-methylimid = GMI [FeII(GMI) ₃]J ₂	(1650) *) 1535	21,22)	0.688
2) Bi- Δ^1 -piperideyl-(2.2') = DPD [FeII(DPD) ₃]J ₂	1645 1660 1524	21)	0.910 0.663
3) Diacetyldioxim Ni-Diacetyldioxim Cu-Diacetyldioxim Pd-Diacetyldioxim	1645 1560 1565 1550	23) 24)	0.890 0.735 0.740 0.713
4) Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] = GBHA Na-GBHA Cu-GBHA Ni-GBHA	1635 1535 1540	20) 20) 20)	0.875 0.688 0.700
5) Pyridinaldehyd-methylimid = PAM [FeII(PAM) ₃]J ₂ Pyridin	1634 1558 (1495) *)	25) 25)	0.874 0.725 0.614 ber. 0.614 ²⁶⁾ 0.654 ²⁷⁾

*) geschätzte Werte.

21) K.-L. Hock, Dissertat., Techn. Hochschule Karlsruhe 1962.

22) K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley & Sons, New York 1963.

23) E. Barello und M. Colombo, Gazz. chim. ital. **87**, 615 (1957).

24) R. Blinc und D. Hadzi, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4536.

25) P. E. Figgins und D. H. Busch, J. physic. Chem. **65**, 2236 (1962).

26) A. Lofthus, Molecular Physics **2**, 367 (1959).

27) T. H. Goodwin, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3595.

Zu diskutieren ist schließlich, inwieweit andere Effekte außer einer cyclischen Delokalisierung von π -Elektronen noch für die Erniedrigung der Bindungsordnung verantwortlich sein könnten. Hier wäre einmal der Masseneffekt des koordinierten Metallatoms zu nennen. Nach einer abschätzenden Berechnung von *Charette* und *Teysie*²⁸⁾ bei Acetylacetonatkomplexen beträgt dieser jedoch höchstens 20/cm. Andererseits könnte die π -Bindungsordnung noch eine Änderung der σ -Bindungsordnung enthalten, da bei der Quartärisierung eines neutralen Stickstoffes eine Vergrößerung des Bindungsabstandes auftritt.

Die mittlere Bindungslänge aliphatischer Amine wird z. B. bei Quartärisierung von 1.470 auf 1.504 Å vergrößert, während die C(sp²)–N(sp²)-Bindung beim Übergang von Anilinen zu aromatischen Nitroverbindungen von 1.425 auf 1.474 Å verlängert wird (s. Tab. 2).

Die Verlängerung der CN-Bindung bei der Quartärsalzbildung ist sehr überraschend, da vom elektrostatischen Gesichtspunkt aus eine Kontraktion der Elektronenhülle infolge der positiven Ladung und damit eine Bindungsverkürzung zu erwarten wäre. Dies wird z. B. beim Übergang vom neutralen Atom zum Kation beobachtet, während beim Übergang zum Anion der Radius vergrößert wird.

Die Lage der CN-Doppelbindungsschwingung wird jedoch im Gegensatz zur Einfachbindung durch eine einfache Salzbildung nur wenig nach kleineren Wellenzahlen verschoben. *Hünig* und *Geldern*²⁹⁾ beobachteten beim Übergang vom 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin zum 2-Phenyl- Δ^2 -oxazoliniumperchlorat lediglich eine Verschiebung der CN-Valenzschwingung von 1647 nach 1639/cm. Von der bei Chelaten beobachteten durchschnittlichen langwelligen Verschiebung um 100/cm entfallen danach höchstens 20/cm auf einen Masseneffekt und 10/cm auf die Hybridisierungsänderung bei der Salzbildung. Mehr als 2/3 der beobachteten Verschiebungen sind somit einer Änderung der π -Bindungsordnung und damit einem Delokalisationseffekt zuzuschreiben.

Wir danken Herrn Professor *Lüttke* für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und die hierbei gegebenen Anregungen.

Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarot-Spektrographen der Firma Leitz (Wetzlar) mit Natriumchlorid-Prisma gemessen. Bei den der Literatur entnommenen Spektren sei auf die nähere Beschreibung in den Zitaten hingewiesen.

Alle IR-Spektren der angeführten Komplexbildner und Metallchelate sind in Kaliumbromid gemessen worden. Die IR-Spektren der Komplexbildner Bi- Δ^1 -piperideyl-(2.2') und Glyoxalbis-(2-hydroxy-anil) wurden außerdem noch in Chloroform aufgenommen. Pyridinaldehyd-methylimid wurde noch in Substanz als Film zwischen NaCl-Scheiben und die Komplexe des Diacetyldioxims vergleichend auch in Nujol gemessen.

²⁸⁾ J. *Charette* und P. *Teysie*, Spectrochim. Acta [London] **16**, 689 (1960).

²⁹⁾ S. *Hünig* und L. *Geldern*, Chem. Ber. **96**, 3105 (1963).

Anhang

Meßwerte, die für die Aufstellung der Kurven in Abbild. 1—4 verwendet wurden.

Tab. 6. Gegenüberstellung von CN-Bindungslängen (d) und berechneten MO- π -Bindungsordnungen (p)

Verbindung	d [Å]	$\sigma \cdot 10^3$ [Å]	Lit.	p	Lit.
Acetanilid	1.426	4	30)	0.362	46)
	1.330	4		0.546	
Diaminomaleinsäure-dinitril	1.343	7	31)	0.275	31)
	1.165	10		1.865	
Pyrrrol	1.379	10	32)	0.385	47)
Harnstoff	1.356	7	33)	0.520	48)
Formamid	1.343	7	34)	0.591	
Oxamid	1.315	4	35)	0.589	
Pyrazol	1.346	13	36)	0.4416	49)
	1.314	13		0.7435	
Pyrimidin	1.345	15	37)	0.656	50)
				0.627	47)
				0.600	
Pyridin	1.3402	1	38)	0.654	50)
Pyrazin	1.334	15	39)	0.614	47)
s-Triazin	1.338	1	40)	0.643	47)
				0.654	50)
s-Tetrazin	1.345	7	41)	0.6616	40)
	1.323	7			
α -Phenazin	1.345	9	42)	0.603	50)
1.2-Diformyl-hydrazin	1.323	5	43)	0.715	51)
1.2.5-Oxdiazol	1.300	5	44)	0.87	52)
Tetracyanäthylen	1.15	12	45)	1.87	31)

30) C. J. Brown und D. E. Carbridge, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 711 (1954).

31) B. R. Penfold und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 589 (1961).

32) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, J. chem. Physics **24**, 720 (1956).

33) A. Coron und J. Donohue, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 544 (1964).

34) R. J. Kurland und E. B. Wilson jr., J. chem. Physics **27**, 585 (1957).

35) E. M. Ayerst und J. R. C. Duke, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 588 (1954).

36) H. W. Ehrlich, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 946 (1960).

37) P. Wheatley, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 80 (1960).

38) B. Bak, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, J. molecular Spectroscopy **2**, 361 (1958).

39) P. Wheatley, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 182 (1957).

40) E. B. Lancaster und B. P. Stoicheff, Canad. J. Physics **34**, 1016 (1958).

41) F. Bertinotti, G. Giacomello und A. M. Liquori, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 510 (1956).

42) F. H. Herbstein und G. M. J. Schmidt, Acta crystallogr. [Copenhagen] **8**, 399, 406 (1955).

43) Y. Tomiie, C. H. Koo und J. Nitta, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 774 (1958).

44) V. Dobyms und L. Pierce, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3553 (1963).

45) D. A. Bekoe und K. N. Trueblood, Z. Kristallogr. **113**, 1 (1960).

46) H. Baba und S. Suzuki, J. chem. Physics **32**, 1706 (1960).

47) A. Lofthus, Molecular Physics **2**, 367 (1959).

48) E. L. Wagner, J. Physic. Chem. **63**, 1403 (1959).

49) H. Humano und H. F. Hamerka, Tetrahedron [London] **18**, 985 (1962).

50) T. H. Goodwin, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3595.

51) Y. Tomiie, Acta crystallogr. [Copenhagen] **11**, 875 (1958).

52) L. E. Orgel, T. L. Cottrell, W. Dick und L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. **47**, 113 (1951).

Tab. 7. Bindungslängen und Wellenzahlen von CN-haltigen Verbindungen

Verbindung	d CN [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	$\tilde{\nu}$ CN [cm ⁻¹]	Lit.
α -Glycin	1.474	5	53)	1030	88)
γ -Glycin	1.491	11	54)	1044	88)
Alanin	1.496	10	53)	920	89)
Serin	1.491	6	53)	1018	90)
Threonin	1.490	7	53)	930	
Methylamin · HCl	1.465	10	53)	1003	91)
Trimethylaminoxid · HCl	1.479	11	55)	950	92)
Trimethylaminoxid	1.495	6	56)	945	93)
Methylamin	1.474	5	57)	1040	94)
Trimethylamin	1.472	8	58)	971 *)	95)
Diaziridin	1.482	3	59)	900 *)	96)
Diketopiperazin	1.449	7		1075	
	1.325	7	60)	1340	97)
<i>N</i> -Methyl-acetamid	1.465	13		1040	
	1.290	13	61)	1567	98)
Hexamethylentetramin	1.48	10	62)	1048	62)
Piperazin	1.471	5	63)	1024 *)	99)
H ₃ C—N [⊕] ≡C—CH ₃	1.43	20	64)	1122	64)
	1.15	20		2416	
Diaminomaleinsäuredinitril	1.392	10		1245	
	1.163	10	65)	2222	100)
Harnstoff	1.356	7	66)	1237 *)	101)
Formamid	1.376	10	67)	1310	102)
Oxamid	1.315	4	68)	1419 *)	103)
1.2-Diformyl-hydrazin	1.325	4	69)	1355 *)	98)
<i>syn-p</i> -Chlor-benzaldoxim	1.268	15	70)	1650	104)
Diacetyldioxim	1.253	11	71)	1645	105)
Formaldoxim	1.276	10	72)	1642	106)
Thioacetamid	1.324	8	73)	1482	107)
HCN	1.1574	0.5	74)	2110	108)
FCN	1.165	1	75)	2290	75)
ClCN	1.163	1	76)	2219	109)
BrCN	1.158	1	76)	2198	110)
JCN	1.159	1	76)	2176	109)
CH ₃ CN	1.157	1	77)	2267	111)
CF ₃ CN	1.153	1	78)	2271	112)
C ₂ H ₅ CN	1.159	1	77)	2256	113)
H ₂ C=CHCN	1.1637	1	79)	2260	114)
C ₆ H ₅ CN	1.159	2	77)	2222	115)
(CH ₃) ₃ C—CN	1.159	1	80)	2210	116)
 —CN	1.1574	0.5	81)	2247	117)
H ₃ C—CO—CN	1.164	5	82)	2232	118)
HC≡C—CN	1.157		83)	2271	83)
HNC	1.17	10	84)	2032	119)
H ₃ C—NC	1.426		85)	1130	120)
	1.167			2166	
HNCS	1.2158	7	86)	1963	121)
H ₃ C—CN · BF ₃	1.13	20	87)	2378	122)

*) Wellenzahlen nach Lehmann¹²³⁾ arithmetisch gemittelt.

Literatur zu Tabelle 7

- 53) Zitiert in *T. Hahn*, *Z. Kristallogr.* **109**, 438 (1957).
- 54) *Y. Itaku*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **14**, 1 (1961).
- 55) *A. Caron* und *J. Donohue*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **15**, 1052 (1962).
- 56) *A. Caron*, *G. J. Palenik*, *E. Goldish* und *J. Donohue*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 102 (1964).
- 57) *D. R. Lide jr.*, *J. chem. Physics* **27**, 343 (1957).
- 58) *D. R. Lide jr.* und *D. E. Mann*, *J. chem. Physics* **28**, 573 (1958).
- 59) *L. Pierce* und *S. V. Dobyys*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2651 (1962).
- 60) *R. Degeilh* und *R. E. Marsh*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **12**, 1007 (1959).
- 61) *J. L. Katz* und *B. Post*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **13**, 624 (1960).
- 62) *E. M. Layton jr.*, *R. D. Kross* und *V. A. Fassel*, *J. chem. Physics* **25**, 135 (1956).
- 63) *M. Davis* und *O. Hassel*, *Acta chem. scand.* **17**, 1181 (1963).
- 64) *G. C. Turrell* und *J. E. Gordon*, *J. chem. Physics* **30**, 895 (1959).
- 65) *B. P. Penfold* und *W. N. Lipscomb*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **14**, 589 (1961).
- 66) *A. Caron* und *J. Donohue*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 544 (1964).
- 67) *C. C. Costain* und *J. M. Dowling*, *J. chem. Physics* **32**, 158 (1960).
- 68) *E. M. Ayerst* und *J. R. C. Duke*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **7**, 588 (1954).
- 69) *Y. Tomiie*, *C. H. Koo* und *J. Nitta*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **11**, 774 (1958).
- 70) *B. Jerslev*, *Nature* [London] **180**, 1410 (1957).
- 71) *W. C. Hamilton*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **14**, 95 (1961).
- 72) *J. N. Levine*, *J. chem. Physics* **38**, 2327 (1963).
- 73) *M. Truter*, *J. chem. Soc.* [London] **1960**, 997.
- 74) *J. Overend* und *H. W. Thompson*, *Proc. Roy. Soc.* [London] Ser. A **234**, 306 (1950).
- 75) *J. Sheridan*, *Nature* [London] **185**, 96 (1960).
- 76) *G. H. Townes*, *A. N. Holden* und *F. R. Merritt*, *Physic. Rev.* **74**, 1113 (1948).
- 77) *B. Bak*, *D. Christensen*, *W. B. Dixon*, *L. Hansen-Nygaard* und *J. Rastrup-Anderson*, *J. chem. Physics* **37**, 2027 (1962).
- 78) *L. F. Thomas*, *J. S. Heeks* und *J. Sheridan*, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61**, 935 (1957).
- 79) *C. C. Costain* und *B. P. Stoicheff*, *J. chem. Physics* **30**, 777 (1959).
- 80) *L. J. Nugent*, *D. E. Mann* und *D. R. Lide jr.*, *J. chem. Physics* **36**, 965 (1962).
- 81) *J. P. Friend* und *B. P. Dailey*, *J. chem. Physics* **29**, 577 (1958).
- 82) *L. C. Krisher* und *E. B. Wilson jr.*, *J. chem. Physics* **31**, 882 (1959).
- 83) *G. C. Turrell*, *W. P. Jones* und *A. Maki*, *J. chem. Physics* **26**, 1544 (1957).
- 84) *D. E. Milligan* und *M. E. Jacor*, *J. chem. Physics* **39**, 712 (1963).
- 85) *W. Gordy*, *Rev. mod. Physics* **20**, 668 (1948).
- 86) *G. C. Dousmanis*, *T. M. Sanders*, *C. H. Townes* und *H. J. Zeiger*, *J. chem. Physics* **21**, 1416 (1953).
- 87) *J. L. Hoard*, *S. Geller* und *T. B. Owen*, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **4**, 405 (1951).

noch Literatur zu Tabelle 7

- 88) *M. Tsuboi, T. Onishi, T. Shimanouchi und S. Mizushima*, Spectrochim. Acta [London] **12**, 253 (1958).
- 89) *K. Fukushima, T. Onishi, T. Shimanouchi und S. Mizushima*, Spectrochim. Acta [London] **13**, 236 (1959).
- 90) *H. Brockmann und H. Musso*, Chem. Ber. **89**, 241 (1956).
- 91) *R. D. Waldron*, J. chem. Physics **21**, 734 (1953).
- 92) *D. Cook*, Canad. J. Chem. **41**, 1127 (1963).
- 93) *P. A. Giguere und D. Chin*, Canad. J. Chem. **39**, 1214 (1961).
- 94) *J. E. Stewart*, J. chem. Physics **30**, 1259 (1959).
- 95) *J. R. Barcelo und J. Bellanato*, Spectrochim. Acta [London] **8**, 27 (1956).
- 96) *R. Ettinger*, J. chem. Physics **40**, 1693 (1964).
- 97) *R. Newman und R. M. Badger*, J. chem. Physics **19**, 1147 (1951).
- 98) *T. Migazawa, T. Shimanouchi und S. J. Mizushima*, J. chem. Physics **29**, 611 (1958).
- 99) *C. G. Cannon*, DMS-Kartei Nr. 1534, 3/57, Verlag Chemie, Weinheim.
- 100) *R. L. Webb, S. Frank und W. C. Schneider*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3491 (1955).
- 101) *J. E. Stewart*, J. chem. Physics **26**, 248 (1957).
- 102) *I. Suzuki*, Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1359 (1960).
- 103) *T. A. Scott jr. und E. L. Wagner*, J. chem. Physics **30**, 465 (1959).
- 104) *A. Palm und H. Werbin*, Canad. J. Chem. **31**, 1004 (1953).
- 105) *E. Borello und M. Colombo*, Gazz. chim. ital. **87**, 615 (1957).
- 106) *S. Califano und W. Lüttke*, Z. physik. Chem. (NF) **6**, 83 (1956).
- 107) *W. Kutzelnigg und R. Mecke*, Spectrochim. Acta [London] **17**, 530 (1961).
- 108) *G. E. Hyde und D. F. Hornig*, J. chem. Physics **20**, 647 (1952).
- 109) *W. O. Freitag und E. R. Nixon*, J. chem. Physics **24**, 109 (1956).
- 110) *A. Maki*, J. chem. Physics **38**, 1261 (1963).
- 111) *P. Venkateswalu*, J. chem. Physics **19**, 293 (1951).
- 112) *W. F. Edgell und R. M. Patters*, J. chem. Physics **24**, 80 (1956).
- 113) *N. E. Duncan und G. J. Janz*, J. chem. Physics **23**, 434 (1955).
- 114) *M. L. Dannis und J. J. Shipman*, J. chem. Physics **19**, 382 (1951).
- 115) *R. Mecke*, DMS-Kartei Nr. 3381, 3/58, Verlag Chemie, Weinheim.
- 116) *C. N. R. Rao*, DMS-Kartei Nr. 7573, Verlag Chemie, Weinheim.
- 117) *L. H. Daley und S. E. Wiberley*, J. molecular Spectroscopy **2**, 177 (1958).
- 118) *R. Mecke*, DMS-Kartei Nr. 10087, Verlag Chemie, Weinheim.
- 119) *D. E. Milligan und M. E. Jacor*, J. chem. Physics **39**, 712 (1963).
- 120) *H. W. Thompson und R. L. Williams*, Trans. Faraday Soc. **48**, 502 (1952).
- 121) *C. Reid*, J. chem. Physics **18**, 1512 (1950).
- 122) *H. J. Coerver und C. Curran*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3522 (1958).
- 123) *W. J. Lehmann*, J. molecular Spectroscopy **7**, 261 (1961).

Tab. 8. CN-Bindungslängen (d) und Wellenzahlen der CN-Valenzschwingung bei Chelaten

Verbindung	d [Å]	$\sigma \cdot 10^3$	Lit.	$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ [cm ⁻¹]	Lit.
[Ni(en) ₂](NO ₃) ₂	1.500	25	124)	1025	
Bis-(1-amino-cyclopentan- carboxylato)-Cu ^{II}	1.49	20	125)	825	
Ni-β-Alanin · H ₂ O	1.500	40	126)	915	
K ₂ [Cu(NHCONHCONH) ₂] · 4H ₂ O (Biuret)	1.335	10	127)	1460	128)
	1.40	10		1235	
Bis-(salicylaldiminato)-Ni ^{II}	1.291	30	129)	1522	
Bis-(<i>N</i> -methyl-salicyl- aldiminato)-Cu ^{II}	1.305	20	130)	1533	
	1.521	20		1010	
	1.31	50	131)		
	1.47	50			
Bis-(<i>N</i> -methyl-salicyl- aldiminato)-Ni ^{II}	1.30	30	132)	1538	
	1.56	30		1010	
Bis-(<i>N</i> -äthyl-salicyl- aldiminato)-Pd ^{II}	1.31	30	133)	1530	
	1.59	30			
<i>N,N'</i> -Disalicylal-äthylen- diamin-Cu ^{II} (=CuSAD)	1.31	40	134)	1640	135)
	1.25	40		1526	
	1.55	40			
<i>N,N'</i> -Äthylen-bis- (acetylacetoniminato)- Cu ^{II}	1.295	20	136)	1530	137)
	1.435	20		1515	
	1.435	20		1113	
Bis-(acetylaceton- mono- <i>o</i> -hydroxyanil)-Cu ^{II}	1.34	30	138)	1495	
	1.43	30			
Bis-(salicylaldoximato)-Ni ^{II}	1.40	40	139)	1550	
Ni-Diacetyldioxim	1.20	30	140)		
	1.25	30			
	1.29	28	141)	1560	
	1.30	28			
Cu-Diacetyldioxim	1.26	40	142)	1565	
KCN	1.16	10	143)	2182	143)
K[Cu(CN) ₂]	1.132	26	144)	2125	145)
K ₃ [Co(CN) ₆]	1.15	10	146)	2150	147)
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]	1.16	20	148)	2152	149)

Literatur zu Tabelle 8

- 124) L. N. Swink und M. Atoji, Acta crystallogr. [Copenhagen] **13**, 639 (1960).
125) G. A. Barclay und F. S. Stephens, J. chem. Soc. [London] **1963**, 651.
126) P. Jose, L. M. Pont und A. E. Biswas, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 24 (1964).
127) H. C. Freeman, J. Smith und J. Taylor, Nature [London] **184**, 707 (1959).
128) K. Aida, Y. Musya und S. Kinumaki, Inorg. Chem. **2**, 1268 (1963).
129) E. C. Lingafelter, G. L. Simmons, B. Morosin, C. Scheringer und C. Freiberg, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 1222 (1961).
130) J. M. Stewart und E. C. Lingafelter, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 842 (1959).
131) B. Meuthen und M. v. Stackelberg, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 279 (1960).
132) E. Frasson, C. Panattoni und L. Sacconi, J. physic. Chem. **63**, 1908 (1959).
133) E. Frasson, C. Panattoni und L. Sacconi, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 85 (1964).

noch Literatur zu Tabelle 8

- 134) *K. Nakamoto*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 166, Wiley & Sons, New York 1963.
- 135) *D. Hall* und *T. N. Waters*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2644.
- 136) *K. Ueno* und *A. E. Martell*, J. physic. Chem. **59**, 998 (1955).
- 137) *D. Hall*, *A. D. Rae* und *T. N. Waters*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5897.
- 138) *K. Ueno* und *A. E. Martell*, J. physic. Chem. **60**, 1270 (1956).
- 139) *C. A. Barclay*, *C. M. Harvis*, *B. F. Hoskins* und *E. Kokot*, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 264.
- 140) *L. L. Merritt jr.*, *C. Guare* und *A. E. Lessor jr.*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 253 (1956).
- 141) *L. E. Godycki* und *R. E. Rundle*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **6**, 487 (1953).
- 142) *D. E. Williams*, *G. Wohlaer* und *R. E. Rundle*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 755 (1959).
- 143) *E. Frasson*, *R. Bardi* und *S. Bezzi*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 201 (1959).
- 144) *N. Elliot* und *J. Hastings*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **14**, 1018 (1961).
- 145) *D. T. Cromer*, J. physic. Chem. **61**, 1388 (1957).
- 146) *R. A. Penneman* und *L. H. Jones*, J. chem. Physics **24**, 293 (1956).
- 147) *N. A. Curry* und *W. A. Runciman*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **12**, 674 (1959).
- 148) *L. H. Jones*, J. chem. Physics **36**, 1400 (1962).
- 149) *P. T. Monoharan* und *W. C. Hamilton*, Inorg. Chem. **2**, 1043 (1963).

[552/65]