

The products were *5 α -ergosta-7,22-dien-3 β -ol* (II), m.p. 174–175°, $[\alpha]_D = -21^\circ$; *5 α -ergost-7-en-3 β -ol* (III), m.p. 149–150°, $[\alpha]_D = -1^\circ$; *3 β -acetoxy-5 α -ergosta-7,22-diene* (V), m.p. 182°, $[\alpha]_D = -20^\circ$; *3 β -acetoxy-5 α -ergost-7-ene* (VI), m.p. 159–161°, $[\alpha]_D = -3^\circ$.

REFERENCES

- [1] *Ciba Ltd.*, Brit. Patent. 736, 309, Sept. 7, 1955 [Chem. Abstr. 50, 8751 (1956)].
- [2] *P. Bladon, J. M. Fabian, H. B. Henbest, H. P. Koch & G. W. Wood*, J. chem. Soc. 1957, 2402.
- [3] *Robert L. Augustine*, «Catalytic Hydrogenation», E. Arnold Ltd., London, 1965, pp. 31–111; *P. H. Emmett*, «Catalysis», Reinhold, New York, 1954, 1, 299–310; *Eric K. Rideal*, «Concepts in Catalysis», Academic Press, London and New York, 1968, p. 38.
- [4] *R. C. Anderson, R. Stevenson & F. S. Spring*, J. chem. Soc. 1952, 2901.
- [5] *W. V. Ruyle, E. M. Chamberlin, J. M. Chemerda, G. E. Sita, I. M. Aliminosa & R. L. Erickson*, J. Amer. chem. Soc. 74, 5929 (1952).
- [6] *D. H. R. Barton & J. D. Cox*, J. chem. Soc. 1948, 1357.
- [7] *G. D. Laubach & K. J. Brunings*, J. Amer. chem. Soc. 74, 705 (1952); *Chas Pfizer & Co., Inc.* Brit. 732, 836, June 29, 1955 [Chem. Abstr. 50, 5784d (1956)].
- [8] *H. J. E. Loewenthal*, Tetrahedron 6, 269 (1959).
- [9] *A. I. Vogel*, «A Text Book of Practical Organic Chemistry», Longmans, Green Co., London, 2nd. ed. 1951, p. 175.

78. Dynamische Jahn-Teller Verzerrungen und chemische Bindungsverhältnisse in orbitalentarteten Sandwichkomplexen¹⁾

von **J. H. Ammeter, N. Oswald** und **R. Bucher**

Institut für Anorganische Chemie, ETH Zürich

(19. XI. 74)

Summary. In order to derive information on the *Jahn-Teller* effect and on chemical bonding in orbitally degenerate sandwich molecules, the low-spin $d^5(e_2g)$ metallocenes $Mn(cp)_2$ and $Fe(cp)_2$ as well as the $d^7(e_1g)$ metallocenes $Co(cp)_2$ and $Ni(cp)_2$ have been diluted in a variety of diamagnetic host systems and studied by ESR. at liquid helium temperature and slightly higher temperatures. Analysis of the measured anisotropic *Zeeman* and hyperfine data leads to the conclusions that the *Jahn-Teller* distortions remain entirely dynamic in all four cases ($E_{JT} \lesssim h\nu$), and that the covalent delocalization of the singly occupied degenerate metal 3d orbital over the ligand rings correlates well with the observed *Jahn-Teller* distortion increasing strongly along the series $Fe(cp)_2 < Mn(cp)_2 < Co(cp)_2 < Ni(cp)_2$. This finding agrees with the expectation that the ligand components of the singly occupied $e_{2g}(e_{1g}^*)$ orbitals are mainly responsible for the dynamic $e_{1g}(e_{2g})$ distortions in the cyclopentadienyl rings.

1. Einleitung. – Metallorganische Sandwichkomplexe vom Typ der Metallocene, $Me(C_5H_5)_2$, und der Dibenzolkomplexe, $Me(C_6H_6)_2$, (siehe Fig. 1), haben aufgrund ihrer hochsymmetrischen Struktur und ihrer aussergewöhnlichen Bindungscharakteristik seit der Zeit ihrer Entdeckung vor ungefähr 25 Jahren die besondere Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen (siehe z.B. [1] [2]). Besonders intensiv untersucht – sowohl experimentell als auch theoretisch – wurden die relativ stabilen diamagnetischen d^6 -Repräsentanten Ferrocen, $Fe(cp)_2$, und Dibenzol-Chrom, $Cr(bz)_2$. Dieser Aufsatz befasst sich mit den viel reaktiveren paramagnetischen d^5 -

¹⁾ Vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 11. Oktober 1974 in Neuchâtel.

und d^7 -Vertretern der Metallocenreihe, welche dem Spektroskopiker aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen in entarteten Orbitalen besonders reichhaltiges experimentelles Tatsachenmaterial zur Verfügung stellen können, und ihm deshalb einen detaillierteren Einblick in ihre Elektronenstruktur ermöglichen als die d^6 -Prototypen.

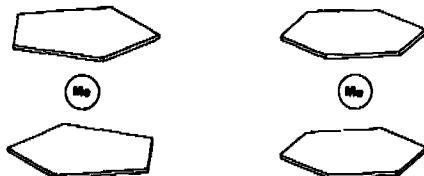
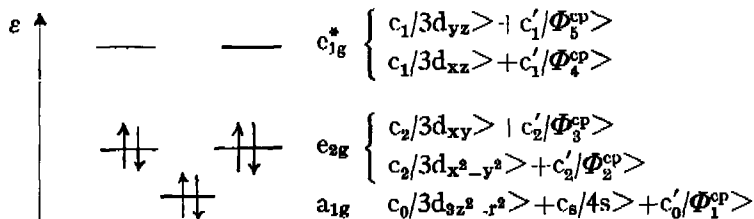


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur der Metallocene (D_{5d} -Symmetrie) und der Dibenzolkomplexe (D_{6h} -Symmetrie)

2. Elektronischer Aufbau von Metallocenen. — Aufgrund zahlreicher spektroskopischer, magnetischer und theoretischer Studien kann es heute als gesichert gelten, dass man die Elektronenstruktur aller bekannter Vertreter der 3d-Metallocenreihe (d^3 , Vanadocen, bis d^6 , Nickelocen) durch sukzessives Auffüllen des folgenden vereinfachten Orbitaldiagramms qualitativ beschreiben kann, welches nur gerade die obersten besetzten Orbitale²⁾ zeigt.



(Die hier als Beispiel aufgeführte Orbitalbesetzung mit voll besetzten a_{1g} - und e_{2g} -Unterschalen entspricht den besonders stabilen d^6 -Systemen ($Fe(cp)_2$ und $Co(cp)_2^+$.) Die Basisorbitale für drei von den fünf oben aufgeführten MO's, die alle primär Metall-3d-Charakter aufweisen ($c_i^2 > c_i'^2$; $i = 0, 1, 2$), sind in Fig. 2 unter der vereinfachenden Annahme, dass die Ligandkomponenten Φ_i^{cp} ausschliesslich aus Kohlenstoff- $2p_\pi$ -Orbitalen bestehen³⁾ schematisch dargestellt. Die grosse Energiedifferenz von etwa 20 kK zwischen der e_{1g}^* -Schale einerseits und den eng benachbarten a_{1g} und e_{2g} Schalen andererseits beruht auf der besonders starken Wechselwirkung der d_π (xz und yz) Metallorbitale mit den c_{1g} -Ligandorbitalen (Φ_4^{cp} und Φ_6^{cp}) aufgrund

²⁾ Der Begriff «höchstes besetztes Orbital (HOMO)» hat bei Übergangsmetallkomplexen aufgrund der beträchtlichen Orbitalrelaxationseffekte bei elektronischen Anregungen keine scharfe Bedeutung (siehe z. B. [3] und [4]). Gemeint sind hier diejenigen Orbitale, welche im Photoelektronenspektrum (s. [5]) die niedrigsten Ionisationspotentiale aufweisen.

³⁾ Sowohl neuere semiempirische MO-Rechnungen (siehe z. B. [6]) als auch *ab initio* SCF-Rechnungen [4] deuten indessen darauf hin, dass Kohlenstoff-2s- und $-2p_\sigma$ -Anteile in den $|\Phi_i^{cp}\rangle$ keineswegs vernachlässigbar klein sind. Die Berücksichtigung der $2s/2p_\sigma/2p_\pi$ -Hybridisierung an den C-Atomen bedingt jedoch nur eine geringfügige Modifikation von Fig. 2: die auf den C-Atomen zentrierten p-Orbitale gehen in s/p-Hybride über, die nicht mehr genau senkrecht zur Ringebene stehen müssen. Alle Phasen und relativen Grössenverhältnisse sind symmetriebedingt und bleiben unverändert.

ihrer beträchtlichen Überlappung und der Ähnlichkeit ihrer Energien. Die bisher bekannten spektroskopischen Daten⁴⁾ und theoretischen Untersuchungen [4] [6] lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die kovalente Delokalisierung der 3d-Orbitale in allen Metallocenen in der Reihenfolge $a_{1g} < e_{2g} < e_{1g}^*$ zunimmt, d. h. dass der quadrierte 3d-Koeffizient immer in der Reihenfolge $c_0^2 > c_2^2 > c_1^2$ abnimmt.

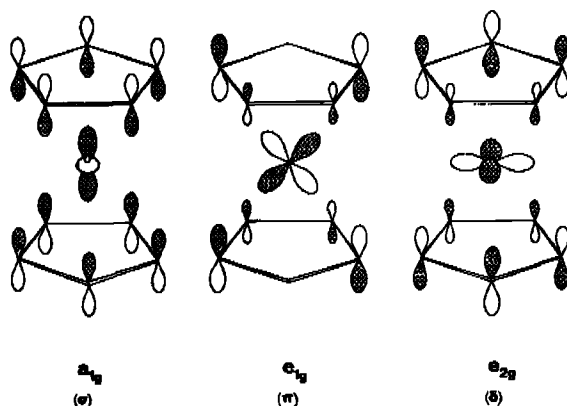
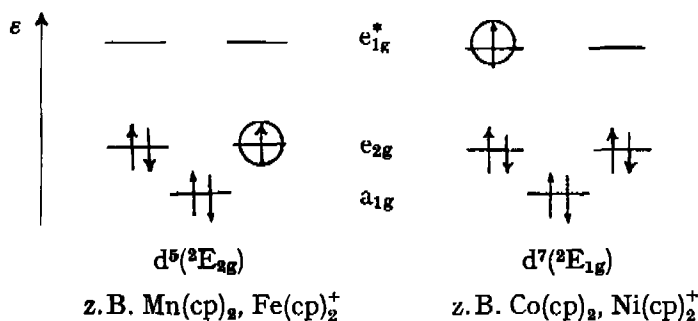


Fig. 2. Schematische Darstellung der für die Beschreibung der Metallocen-Valenzorbitale repräsentativen Metall-3d- und Kohlenstoff-2p_π-Atomorbital-Linear kombinationen. Von den entarteten e_{1g} - und e_{2g} -Basisorbitalen ist nur je eine Komponente gezeigt

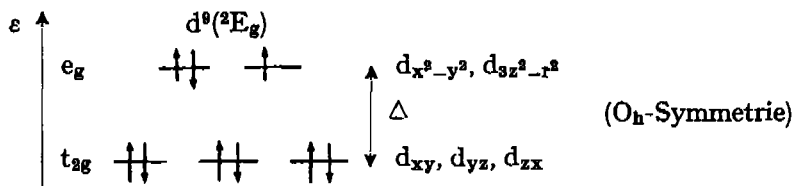
Anhand des Metallocen-Orbitaldiagramms lassen sich die charakteristischen Variationen in den Metall-Ring-Bindungslängen und in den (thermodynamischen und kinetischen) Stabilitäten recht gut verstehen [1]. d^6 -Systeme sind besonders stabil und inert, zumal für das Metallatom eine 18-Elektron-Valenzschale realisiert wird; die «benachbarten» d^5 - und d^7 -Systeme, die ein «Loch» in der e_{2g} -Unterschale bzw. ein ungepaartes Elektron in der e_{1g}^* -Unterschale aufweisen, sind dagegen besonders reaktiv:



⁴⁾ Die direkteste Methode zur Bestimmung von Metall-3d-Koeffizienten in MO's von Metallkomplexen ist die Festkörper-ESR.-Spektroskopie. Indirekte Kovalenzinformation lässt sich auch aus Kernresonanzspektren von paramagnetischen Komplexen in Lösung und aus Ligandfeld-Analysen von optischen Spektren gewinnen; die Zuverlässigkeit der beiden letzteren Methoden ist jedoch viel geringer, da in beiden Fällen von schwer überprüfbareren Zusatzhypothesen Gebrauch gemacht werden muss.

Aus obigen Orbitaldiagrammen⁵⁾ lässt sich ersehen, dass die ESR.-Spektroskopie im Falle von low-spin d^6 -Systemen Information über die e_{2g} -Bindungsparameter (c_2, c'_2), im Fall von d^7 -Systemen über die e_{1g}^* -Bindungsparameter (c_1, c'_1) liefern kann. Da zudem in beiden Fällen zweifache Bahnentartung auftritt, sind zusätzlich Auskünfte über die Rolle des *Jahn-Teller*-Effektes in d^6 - und d^7 -Metalloenen zu erwarten.

3. Der Jahn-Teller-Effekt [7]. – Orbitalentartete Molekeln sind *Jahn-Teller* aktiv; für ganz bestimmte Verzerrungen R_{JT} der symmetrischen Kernkonfiguration resultiert ein elektronischer Energiegewinn E_{JT} , der in erster Näherung für alle n Komponenten eines n -fach entarteten Elektronenzustandes gleich gross ist. Wohl am besten bekannt [7] ist das Beispiel der oktaedrischen $Cu(II)$ -Komplexe, welche ein ungepaartes Elektron in der zweifach entarteten e_g ($3d_{x^2-y^2}, 3d_{3z^2-r^2}$)-Schale besitzen und somit einen 2E_g -Grundzustand⁵⁾ aufweisen:



Beispiel: CuL_6^{2+} ($L = H_2O, NH_3, \dots$)

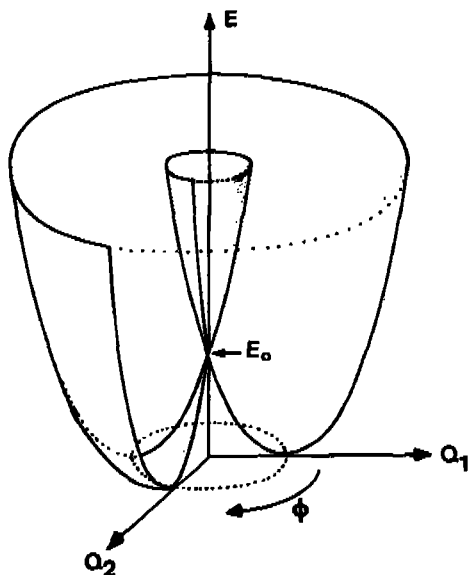


Fig. 3. Potentialfläche für den Fall linearer Jahn-Teller-Kopplung eines elektronischen E -Zustandes mit einer aktiven c -Schwingung. Die Energiedifferenz zwischen Symmetriepunkt (E_0) und der (gestrichelten) kreisförmigen Potentialmulde ist die *Jahn-Teller*-Stabilisierungsenergie E_{JT} .

Q_1 und Q_2 sind die beiden Komponenten der entarteten e -Koordinate

⁵⁾ Es ist üblich, die Symmetrie von Orbitalen durch Kleinbuchstaben, die von Vielelektronenzuständen durch Grossbuchstaben zu charakterisieren.

Bei einfacher Besetzung des (x^2-y^2) -Orbitals stabilisiert sich CuL_6^{2+} durch tetragonale *Elongation* des Ligandoktaeders; befindet sich dagegen das ungepaarte Elektron im $(3z^2-r^2)$ -Orbital, so wechselt R_{JT} das Vorzeichen und entspricht nun einem tetragonal *komprimierten* Oktaeder. Die alleinige Betrachtung dieser zwei diskreten Energieminima wird jedoch den Verhältnissen nicht gerecht. Die *Jahn-Teller*-aktive (e_g -) Koordinate ist zweifach entartet; neben den oben erwähnten tetragonalen Verzerrungen existiert eine kontinuierliche, unendliche Mannigfaltigkeit von orthorhombischen Verzerrungen, die in erster Ordnung alle energetisch gleichwertig sind, und es resultiert das in Fig. 3 dargestellte rotationssymmetrische *Sombbrero*-Potential. Jeder Punkt in der gestrichelten ringförmigen Potentialmulde entspricht einer bestimmten Linearkombination der beiden entarteten aktiven e_g -Verzerrungskordinaten, und mit jedem Punkt ist auch gleichzeitig eine wohlbestimmte Linearkombination der beiden e_g -Orbitale für das ungepaarte Elektron assoziiert.

Für den Fall schwacher *Jahn-Teller*-Kopplung, d.h. falls E_{JT} die Nullpunktsenergie $h\nu_0$, und R_{JT} die Nullpunktsamplitude a der aktiven e_g -Schwingung nicht wesentlich übersteigen, ist Fig. 3 eine gute Näherung, und es resultiert eine dynamische Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegungen: Die Kernkonfiguration braucht nicht von einer stabilen Verzerrung über den energetisch ungünstigen Symmetriepunkt E_0 in eine andere zu springen, sondern kann sich frei der um E_{JT} stabilisierten Potentialmulde entlang bewegen, synchronisiert mit entsprechenden Änderungen der elektronischen Wellenfunktion. Für den Fall starker *Jahn-Teller*-Kopplung ($E_{JT} \gg h\nu_0$, $R_{JT} \gg a$) dagegen ist die erste Näherung nicht mehr adäquat: Es bilden sich zusätzliche Potentialmulden entlang dem ringförmigen Tal in Fig. 3; absolute Energieminima treten nur für ganz bestimmte, diskrete Verzerrungen auf, und man beobachtet oft einen sog. statischen *Jahn-Teller*-Effekt. Beim CuL_6^{2+} -Fall ist z.B. $E_{JT} \approx 10 h\nu_0$, $R_{JT} \approx 4 a$ (siehe z.B. [7a] oder [7b]); die Verzerrung ist so gross, dass sie relativ leicht mit den konventionellen Methoden der Molekel- oder Kristallstrukturanalyse [8] erfasst werden kann.

Das *Jahn-Teller*-Problem der in Abschnitt 2 eingeführten d^5 - und d^7 -Sandwichkomplexe ist formal identisch demjenigen von CuL_6^{2+} , d.h. ein zweifach bahnentarteter elektronischer (2E)-Zustand koppelt mit einer zweifach entarteten e_g -Molekelschwingung⁶⁾. Der Effekt ist jedoch viel kleiner ($E_{JT} \leq h\nu_0$, $R_{JT} \leq a$), und die Theorie 1. Ordnung (Fig. 3) liefert eine gute Beschreibung der Situation; die Kopplung bleibt rein dynamisch und ist strukturanalytisch kaum erfassbar. Dies wird ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, dass bei CuL_6^{2+} die 6 Cu-L- σ -Bindungen frei gegeneinander verschoben werden können, während die durch starke σ - und π -Bindungen miteinander verbundenen Kohlenstoffligandatome in Metallocenen wesentlich starrer fixiert sind. Die *Jahn-Teller*-Verzerrungen bleiben fast ausschliesslich auf die C_5H_5 -Ringe beschränkt und können nur geringfügige Unterschiede in den M-C-Bindungsordnungen verursachen. Man kann gruppentheoretisch zeigen, dass in erster Ordnung für $d^7({}^2E_{1g})$ -Metallocene nur Schwingungen vom e_{2g} -Typ, für $d^5({}^2E_{2g})$ -Metallocene nur Schwingungen vom e_{1g} -Typ *Jahn-Teller*-aktiv sein können. Die stärksten Beiträge sind von den e_{2g} (resp. e_{1g})-C-C-Streckschwin-

⁶⁾ Es ist sogar noch etwas einfacher, weil im Falle von D_{5d} -Symmetrie nur ein Schwingungssymmetriotyp (e_{2g} für d^7 , e_{1g} für d^5) Effekte erster Ordnung erzeugt. Im Falle von O_h -Symmetrie können e_g - und t_{2g} -Schwingungen *Jahn-Teller*-aktiv sein (siehe [7] oder [11]).

gungen ($h\nu_0 \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$) zu erwarten, die in Fig. 4 schematisch dargestellt sind. Die treibende Kraft für die Verschiebungen in den C–C-Distanzen stammt vorwiegend von den Ligandkomponenten Φ_1^{ep} (siehe Orbitaldiagramm in Abschnitt 2), der einfach besetzten e_{1g}^* - bzw. e_{2g} -Orbitale, welche unterschiedliche Bindungsordnungen zwischen den C-Atomen innerhalb eines C_5H_5 -Rings aufweisen (siehe Fig. 2 und 4). Zur Bestimmung von E_{JT} und R_{JT} eignen sich hier magnetische Festkörper-Studien (Messung der magnetischen Suszeptibilität, des magnetischen Zirkulardichroismus, oder ESR.-Spektroskopie), weil magnetische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen auch durch relativ kleine dynamische *Jahn-Teller*-Verzerrungen stark beeinflusst werden [9]. Die ESR.-Methode ist für eine solche Analyse besonders wirkungsvoll, da sie erstens eine separate Betrachtung des Grundzustandes allein gestattet, und zweitens durch kombinierte Messung der elektronischen magnetischen

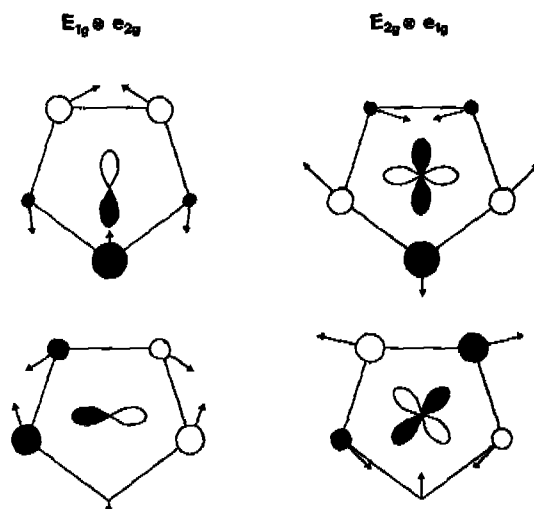


Fig. 4. Schematische Darstellung der einfach besetzten entarteten Orbitale und der *Jahn-Teller*-Verzerrungen für d^1 -Metalloccene (${}^2E_{1g} \otimes e_{2g}$, links) und für *low-spin* d^5 -Metalloccene (${}^3E_{2g} \otimes e_{1g}$, rechts) in der Sicht entlang der fünfzähligen Achse. Nur das Metall und der obere Ligandring sind eingezeichnet. Orbitalphasen und Verzerrungsbilder des unteren Ligandring ergeben sich durch Spiegelung am Metallzentrum. Die Verzerrungen optimieren die Summe der C–C-Bindungsordnungen innerhalb der Ringe

Momente («g-Werte») und deren sog. Hyperfeinwechselwirkungen mit den magnetischen Momenten der Metallkerne («A-Werte») eine getrennte Bestimmung der Bindungsparameter und der *Jahn-Teller*-Kopplungsparameter ermöglicht [10–12].

4. Die Bestimmung von Bindungsparametern und dynamischen *Jahn-Teller*-Verzerrungen von *low-spin* d^5 - und d^7 -Metalloccenen aus anisotropen ESR-Daten. – Für die Bestimmung von Bindungs- und *Jahn-Teller*-Parametern aus ESR.-Spektren benötigt man mathematische Beziehungen zwischen den spektroskopisch ermittelten magnetischen Tensoren und den gesuchten Modellgrößen. Das Problem besteht im wesentlichen darin, mit einer in parametrisierter Form angesetzten Grundzustandswellenfunktion für das untersuchte Metalloccen die drei Komponenten des anisotropen elektronischen magnetischen Momentes (g_x , g_y , g_z) und

dessen Hyperfeinwechswirkungsenergie mit dem Metallkern (A_x, A_y, A_z) zu berechnen. Die theoretische Herleitung dieser Formeln im Rahmen eines sog. «vibronischen» MO-Modells (d.h. eines Molekelorbital-Modells, das dem dynamischen *Jahn-Teller*-Effekt Rechnung trägt) ist an einer anderen Stelle ausführlich beschrieben worden [10] und soll hier nicht näher erläutert werden. Die vereinfachten Ausdrücke für den g-Tensor lauten [10] [13] wie folgt:

	$d^6, (a_{1g})^2 (e_{2g})^3$	$d^7, (a_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{1g}^*)^1$
$\Delta g_{\parallel} = g_z - 2:$	$+ 4 k V \cdot \cos \alpha$	$- 2 k V \cdot \cos \alpha$
$g_{\perp} = \frac{1}{2} (g_x + g_y):$	$(2 - 2x) \cdot \sin \alpha$	$(2 + 5x) \sin \alpha$
$\delta g = g_y - g_x:$	$4 \sqrt{3} \lambda x (1 + \sin \alpha - V \cos \alpha)$	$6 (1 + V \cos \alpha) x$

In Gl. (1) sind k und V die sogenannten kovalenten und vibronischen Orbitaldrehimpuls-Reduktionsfaktoren; k enthält ausschliesslich Information über die Bindungsparameter (c_1, c_1') des einfach besetzten Orbitals (siehe Abschnitt 2), und V gibt Auskunft über die dynamische *Jahn-Teller*-Verzerrung. Der Winkel α ist ein Mass für die Asymmetrie der Umgebung des untersuchten Metallozens im Wirtsgitter ($0 \leq \alpha \leq \pi/2$; $\tan \alpha = \delta/\zeta$ für d^6 , bzw. $2\delta/\zeta$ für d^7)⁷⁾; λ und x schliesslich berücksichtigen die (kleinen) Beiträge von angeregten Elektronenkonfigurationen [10] [13].

Innerhalb einer statischen Kristallfeldnäherung ($c_1 = 1, c_1' = 0, R_{JT} = E_{JT} = 0$) wären k und V gleich eins. Der Kovalenzfaktor k sinkt mit steigender Kovalenz (c_1'), der vibronische Faktor V mit wachsender dynamischer Verzerrung R_{JT} . Da Kovalenz und dynamischer *Jahn-Teller*-Effekt denselben physikalischen Effekt erzeugen (Unterdrückung des Bahnmoments L_z um die fünfzählige Molekelachse) und sich in der Gleichung für Δg_{\parallel} nur als Produkt kV bemerkbar machen, liefert die g-Tensor-Analyse allein keine eindeutige Unterscheidung. Eine separate Bestimmung von k und V wird jedoch möglich, falls zusätzlich Metallkern-Hyperfeindaten zur Verfügung stehen. Die Gleichungen für die A-Tensoren lauten [10] [13] wie folgt:

	$d^6, (a_{1g})^2 (e_{2g})^3, {}^2E_{2g}$	
$A_{\parallel} = A_z:$	$Pc_2^2 [4 V \cos \alpha - \frac{4}{7} - \mathcal{K}_0 - \frac{6}{7} (1 - V \cos \alpha) x']$	(2a)
$A_{\perp} = \frac{1}{2} (A_x + A_y):$	$Pc_2^2 [\frac{2}{7} - \mathcal{K}_0 - \frac{11}{7} x'] \sin \alpha$	
$\delta A = A_y - A_x:$	$Pc_2^2 [\frac{4\sqrt{3}}{7} \lambda (1 + \sin \alpha - V \cos \alpha) (1 + \frac{15}{2} x')]$	

	$d^7, (a_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{1g}^*)^1, {}^2E_{1g}$	
$A_{\parallel} = A_z:$	$Pc_1^2 [-2 V \cos \alpha + \frac{2}{7} - \mathcal{K}_0 - \frac{3}{7} (1 - 3 V \cos \alpha) x']$	(2b)
$A_{\perp} = \frac{1}{2} (A_x + A_y):$	$Pc_1^2 [-\frac{1}{7} - \mathcal{K}_0 + \frac{73}{14} x'] \sin \alpha$	
$\delta A = A_y - A_x:$	$Pc_1^2 [-\frac{6}{7} + \frac{45}{7} x'] (1 + V \cos \alpha)$	

7) Für eine freie Metalloccenmolekel mit exakt pentagonaler Symmetrie (oder axialer Symmetrie für den Fall frei rotierender Ringe) ist $\delta = 0$; dadurch wird g_{\perp} in Gl. (1) sowohl für d^6 - als auch d^7 -Systeme gleich null, und es könnte kein ESR.-Signal beobachtet werden [14]. Kleine asymmetrische Störpotentiale δ (von der Grössenordnung der Spin-Bahn-Kopplungsenergie ζ , d.h. $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) sind deshalb essentiell für eine erfolgreiche ESR.-Analyse solcher Systeme.

Tabelle 1. ESR.-Analyse von bahnenartigen d^7 - und d^6 -Sandwichkomplexen in verschiedenen Wirtsgittern

Elektronen-Konfiguration	Komplex	Wirtsgitter	Probe ^{a)}	T(K)	Ref.	g-Tensor	A-Tensor (10^{-4} cm ⁻¹)	kV	cotg α	x	
d^7	Co(cp) ₂	Ru(cp) ₂	K	4	[10]	$g_x = 1,140(2)$ $g_y = 1,219(2)$ $g_z = 1,585(1)$	$A_x = 25,5(2,0)$ $A_y = 120,6(1,0)$ $A_z = 103,4(0,3)$	0,25(1)	1,42(1)	0,010(1)	
	Co(cp) ₂	Neon	P	4	[12]	$g_z = 1,626(2)$	$A_z = 96,4(0,7)$				
	Co(cp) ₂	Argon ^{b)}	P	4	[12]	$g_{z1} = 1,637(2)$ $g_{z2} = 1,653(4)$	$A_{z1} = 94,9(0,7)$ $A_{z2} = 92,5(1,0)$				
	Co(cp) ₂	Mg(cp) ₂	P	4	[15]	$g_z = 1,644(4)$	$A_z = 94,3(1,1)$				
	Co(cp) ₂	Fe(cp) ₂	P	4	[10], [15]	$g_z = 1,689(3)$ $g_y = 1,863(8)$	$A_z = 87,3(1,4)$ $A_y = 137,9(5,0)$	0,34(1)	0,52(1)		
	Co(cp) ₂	Fe(CH ₃ -cp) ₂	P	4	[15]	$g_x = 1,703(4)$ $g_y = 1,888(6)$	$A_z = 85,7(1,7)$ $A_y = 138,9(2,6)$	0,34(1)	0,48(1)		
	Ni(cp) ₂ ⁺	Co(cp) ₂ PF ₆	P	4	[15]	$g_x = 1,969(2)$ $g_y = 2,015(1)$ $g_z = 1,812(2)$		0,46(1)	0,21(1)	0,0069(7)	
	Fe[C ₆ (CH ₃) ₃] ₂ ⁺	H ₂ O/C ₆ H ₅ OH	L	25	[16]	$g_x = 1,996$ $g_y = 2,086$ $g_z = 1,865$		0,40	0,17	0,014	
	d^6	Mn(cp) ₂	Fe(cp) ₂	P	4	[13]	$g_{ } = 3,519(4)$ $g_{\perp} = 1,22(1)$	$A_{ } = 52,3(0,6)$ $A_{\perp} \leq 26$	0,48(1)	1,30(2)	
		Mn(cp) ₂	Ru(cp) ₂	P	4	[13]	$g_{ } = 3,562(4)$ $g_{\perp} = 1,03(2)$	$A_{ } = 58,7(0,7)$ $A_{\perp} \leq 70$	0,46(1)	1,66(2)	
Fe(cp) ₂ ⁺		Co(cp) ₂ PF ₆	P	4	[15]	$g_{ } = 4,57(6)$ $g_{\perp} = 0,917(3)$		0,72(2)	1,94(1)		
Fe(cp) ₂ ⁺		H ₂ SO ₄ konz.	L	20	[17]	$g_{ } = 4,35(5)$ $g_{\perp} = 1,10(6)^c$		0,70(3)	1,52(12)		
Fe(cp) ₂ ⁺		Methacrylat	G	20	[18]	$g_{ } = 3,21$ $g_{\perp} = 1,83$		0,74	0,44		

a) K = Einkristall, P = Pulver, L = gefrorene Lösung, G = Glas.

b) Zwei nichtäquivalente Lagen unterscheidbar.

c) Von uns korrigierter Wert.

In diesen Ausdrücken erscheinen zusätzlich zu den vorher definierten Grössen c_1 , c_2 , λ , V und α die anisotrope und die isotrope Hyperfeinkonstante des freien Metallatoms, P und \mathcal{K}_0 ; die x' -Terme sind Beiträge von angeregten Konfigurationen.

Aus den Gleichungen (2) lässt sich ersehen, dass zwar die Kovalenz (in Form der quadrierten 3d-Koeffizienten c_2^2 bzw. c_1^2) eine gleichförmige Reduktion aller Hyperfeinparameter verursacht, der vibronische Reduktionsfaktor V jedoch nur einzelne Terme beeinflusst. Dieser Umstand macht es möglich, mit Hilfe von vollständigen g - und A -Daten k und V separat zu bestimmen und damit zuverlässige Bindungsparameter und *Jahn-Teller*-Verzerrungen zu ermitteln [10-12].

5. Experimentelles. - Orbitalentartete Sandwichmolekeln bereiten dem ESR.-Spektroskopiker etwelche experimentelle Unannehmlichkeiten. Erstens sind sie fast alle extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, was die Herstellung sauberer magnetisch verdünnter Proben erschwert, und zweitens müssen sie alle bei tiefen Temperaturen (oft bei Heliumtemperatur) untersucht werden, da extrem kurze Spin-Gitter-Relaxationszeiten bei höheren Temperaturen prohibitive Linienbreiten verursachen. Wir haben die d^5 -Systeme Manganocen [13] und Ferricenium Kation [15], sowie die d^7 -Systeme Cobaltocen [10] [12] und Nickelicenium Kation [15], verdünnt in mehreren diamagnetischen Wirtsgittern (isostrukturellen Sandwichmatrizen, Edelgasmatrizen und gefrorenen Lösungen) bei 4°K und höheren Temperaturen ESR.-spektroskopisch untersucht. Vollständige *Zeeman*-(g)- und Hyperfein-(A)-Daten konnten bisher nur in einem Fall (Cobaltocen, verdünnt in einem Ruthenocen-Einkristall [10]) erhalten werden. Für $\text{Co}(\text{cp})_2$ und $\text{Mn}(\text{cp})_2$ in diversen polykristallinen Matrizen wurden partielle g - und A -Daten ermittelt; für $\text{Ni}(\text{cp})_2^+$ und $\text{Fe}(\text{cp})_2^+$ stehen nur g -Werte zur Verfügung, da die betreffenden Metallkerne diamagnetisch sind.

6. Resultate und Diskussion. - In Tabelle 1 sind die von uns ermittelten, noch lückenhaften ESR.-Daten der vier untersuchten Metallocene zusammengestellt, zusammen mit den Resultaten von *Brintzinger et al.* [16] für das den d^7 -Metallocenen elektronisch nahe verwandte Bis-Hexamethylbenzol-Eisen(I)-Kation, und von *Prins* [17] sowie von *Rowe & McCaffery* [18] für Ferricenium Kation. Für $\text{Fc}(\text{cp})_2^+$ existieren etwa 20 weitere, hier nicht aufgeführte ESR.-Studien, meist an unverdünnten Pulvern, welche alle kV -Werte im Bereiche zwischen 0,7 und 0,9 liefern.

Die g - und A -Werte in Tabelle 1 zeigen die für orbitalentartete Systeme charakteristische ausgeprägte Wirtsgitterabhängigkeit, die sich grösstenteils auf Schwankungen des Asymmetrieparameters α zurückführen lässt. Aus den letzten drei Kolonnen lässt sich ersehen, dass eine direkte Bestimmung der Modellparameter aus den magnetischen Daten bisher nur teilweise möglich war; in vielen Fällen waren für die theoretische Analyse Näherungen (Extrapolationen oder Übertragungen von nur schwach umgebungsabhängigen Parametern wie x und k von einem Wirtssystem zum anderen) notwendig.

Die theoretische Bestimmung der *Jahn-Teller*-Parameter E_{JT} und R_{JT} aus α und V (Gl. 1 und 2) ist in [10] beschrieben worden. Das Verfahren besteht in einer gleichzeitigen (numerischen) Diagonalisierung aller drei Wechselwirkungen, die an der Aufhebung der Orbitalentartung beteiligt sind:

- Spin-Bahn-Kopplung ζ
- Statischer Gitter-Asymmetrieparameter δ
- Dynamische *Jahn-Teller*-Kopplung E_{JT}

in einer limitierten Basis von *Born-Oppenheimer*-Produktfunktionen. Dabei werden δ und E_{JT} so lange variiert, bis die für das *Kramer*'s-Dublett des Grundzustandes experimentell ermittelten Grössen α und V reproduziert werden können.

Die aus den bis heute bekannten, magnetischen Daten gewonnene Information bezüglich Kovalenz und *Jahn-Teller*-Effekt ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. *Kovalenz und Jahn-Teller-Effekt in d^6 - und d^7 -Metalloenen*

	$\text{Fe}(\text{cp})_2^+$	$\text{Mn}(\text{cp})_2^0$	$\text{Co}(\text{cp})_2$	$\text{Ni}(\text{cp})_2^+$
Einfach besetztes Orbital	e_{2g}		e_{1g}^*	
(Metall-Koeffizient) ^a , c_1^a	$\sim 0,85$		$0,61$	
<i>Jahn-Teller-Energie</i> , E_{JT} (für $h\nu \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$) ^a	$\sim \frac{1}{10} h\nu$ ($\approx \frac{1}{2} \text{ kcal/mol}$)	$\sim \frac{1}{5} h\nu$ ($\approx 1 \text{ kcal/mol}$)	$\frac{1}{2} h\nu$ ($\approx 2 \text{ kcal/mol}$)	$\sim \frac{3}{4} h\nu$ ($\approx 3 \text{ kcal/mol}$)
<i>J.-T.-Verzerrung</i> R_{JT} ^b	$\sim 0,01 \text{ \AA}$	$\sim 0,02 \text{ \AA}$	$0,03 \text{ \AA}$	$\sim 0,03 \text{ \AA}$

- ^a) Die Frequenzen der in Fig. 4 dargestellten *Jahn-Teller*-aktiven e_{1g}^* - und e_{2g} -C-C-Streckschwingungen sind für Ferrocen und Ruthenocen *Raman*-spektroskopisch bestimmt worden (siehe z. B. [19]) und liegen alle in der Gegend von 1400 cm^{-1} .
- ^b) Maximale C-C-Bindungslängen-Änderung in den e_{1g}^* - und e_{2g} -Verzerrungskordinaten von Fig. 4.
- ^c) $\text{Mn}(\text{cp})_2$ kann in gewissen Wirtsgittern auch einen totalsymmetrischen high-spin Grundzustand mit 5 ungepaarten Elektronen (${}^6A_{1g}$) aufweisen (siehe [13]). Die hier angegebenen Daten betreffen nur low-spin (${}^2E_{2g}$) Manganocen.

Obwohl bisher einzig für Cobaltocen präzise Resultate vorliegen, lassen sich schon jetzt die folgenden Gesetzmässigkeiten erkennen:

1. Die kovalente Delokalisierung (c_1') des jeweiligen einfach besetzten Metall d -Orbitals auf die Ligandringe und die *Jahn-Teller*-Verzerrung R_{JT} steigen beide in der gleichen Reihenfolge $\text{Fe}(\text{cp})_2^+ < \text{Mn}(\text{cp})_2 < \text{Co}(\text{cp})_2 < \text{Ni}(\text{cp})_2^+$ stark an. Dies deckt sich mit der Erwartung (Fig. 4), dass die Ligandkomponente Φ_1^{cp} im einfach besetzten Orbital die Hauptursache für die Ringverzerrung bildet.

2. Die *Jahn-Teller*-Verzerrung bleibt in allen vier untersuchten Molekeln im Bereich der Nullpunktschwingungsamplitude der jeweiligen aktiven Koordinate und ist rein dynamisch; schliesst man die Spin-Bahn-Kopplung von der Betrachtung aus, so liefert das *Sombrero*-Potential in Fig. 3 eine realistische Beschreibung der Verhältnisse beim freien Metalloccenmolekül.

3. Die *statischen* Aufspaltungen im Bereich von einigen 100 cm^{-1} , herrührend von Asymmetrien der molekularen Umgebung in Molekellkristallgittern oder gefrorenen Lösungen, reichen nicht aus, um die dynamische Verzerrung der *Jahn-Teller*-aktiven Metalloccene zu unterdrücken.

Fig. 5 vergleicht schematisch die Situation eines nichtentarteten Metalloccens (links) mit derjenigen eines *Jahn-Teller*-aktiven Metalloccens (rechts) auf einem sym-

metrischen Wirtsgitterplatz (S, symbolisiert durch ein Quadrat) und einem asymmetrischen Wirtsgitterplatz (A, symbolisiert durch ein Rechteck).

Beim nichtentarteten Sandwich, z. B. Ferrocen, bleibt die fünfzählige Symmetrie der cp-Ringe (hier symbolisiert durch Kreise) auch in einer asymmetrischen molekularen Umgebung weitgehend erhalten. Beim *Jahn-Teller*-aktiven Metalloccen auf der rechten Seite dagegen wandert eine elliptische Deformation (symbolisch stellvertretend für die differenzierteren Verzerrungsbilder in Fig. 4) *in Phase* durch die beiden Ligandringe⁸⁾. Je stärker die asymmetrischen Komponenten des Umgebungs-

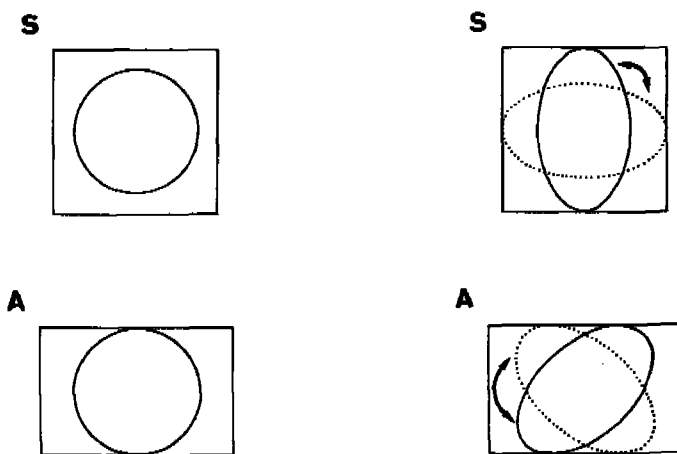


Fig. 5. Schematischer Vergleich von Jahn-Teller-aktiven (rechts) und -inaktiven Metalloccenen (links) in symmetrischen (S) und asymmetrischen (A) Umgebungen

potentials werden, desto mehr wird die Verzerrung lokalisiert (Anstieg von α in Gl. 1 und 2); im Grenzfall ($\alpha \rightarrow 90^\circ$, $V \rightarrow 1$) würde schliesslich eine rein statische Verzerrung eintreten.

Herrn Prof. H. Werner und Herrn Dr. K. Salzer (Universität Zürich) möchten wir an dieser Stelle herzlich danken für Substanzproben.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.701.72) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Wilkinson & F. A. Cotton, *Progr. inorg. Chemistry* 7, 1, (1959).
- [2] H. Werner, *Neue Zürcher Zeitung*, S. 39, 5. Nov. 1973, und *Tages-Anzeiger* (Zürich), S. 49, 12. Nov. 1973.
- [3] C. K. Jørgensen, *Chimia* 28, 6 (1973) und *Adv. Quantum Chemistry* 8, 137 (1974).
- [4] M. M. Coutière, J. Demwynch & A. Veillard, *Theor. chim. Acta* 27, 281 (1972).
- [5] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, G. H. King & A. F. Orchard, *J. chem. Soc. Faraday* 11, S. 356 (1974).
- [6] S. E. Anderson, Jr. & R. S. Drago, *Inorg. Chemistry* 11, 1564 (1972) und dort angegebene Zitate.

⁸⁾ Man beachte, dass hier nicht die Ringe selbst rotieren, sondern die Verzerrung durch die (bei tiefen Temperaturen von den Nachbarmolekeln blockierten) Ringe wandert. Bei höheren Temperaturen muss dann zusätzlich zum dynamischen *Jahn-Teller*-Effekt auch noch die Ringrotation berücksichtigt werden.

- [7] a) *M. D. Sturge*, *Solid State Phys.* **20**, 91 (1967); b) *R. Englmann*, 'The *Jahn-Teller*-Effect in Molecules and Crystals'. (Wiley-Interscience, London, 1972).
- [8] *D. Reinen, C. Friebel & K. P. Reetz*, *J. Solid State Chemistry* **4**, 103 (1972).
- [9] *F. S. Ham*, *Phys. Rev.* **138**, A 1727 (1965).
- [10] *J. H. Ammeter & J. D. Swalen*, *J. chem. Physics* **57**, 678 (1972).
- [11] *J. H. Ammeter & D. C. Schlosnagle*, *J. chem. Physics* **59**, 4784 (1973).
- [12] *J. H. Ammeter & J. M. Brom, jr.*, *Chem. Physics Letters* **27**, 380 (1974).
- [13] *J. H. Ammeter, N. Oswald & R. Bucher*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 7833 (1974).
- [14] *A. Abragam & B. Bleaney*, 'Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions', Clarendon Press, Oxford, 1970 S. 15.
- [15] *J. H. Ammeter, N. Oswald & R. Bucher*, unveröffentlicht.
- [16] *H. Brintzinger, G. Palmer & R. H. Sands*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 623 (1966).
- [17] *R. Prins*, *Mol. Physics* **19**, 603 (1970).
- [18] *M. D. Rowe & A. J. McCaffery*, *J. chem. Physics* **59**, 3786 (1973).
- [19] *G. Davidson*, *Organometall. chem. Rev.* **A8**, 303 (1972).

79. Welkstoffe und Antibiotika

43. Mitteilung [1]

Fusarinonsäure und die enantiomeren Fusarinolsäuren

von **Gürol Büyük** und **Emil Hardegger**

Laboratorium für organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(14. I. 75)

Zusammenfassung. Aus 2-Carboxy-5-methylpyridin (**1a**) wurde über das 5-Brommethyl-2-methoxycarbonylpyridin (**2**) mit Acetessigester der Kctodicarbonsäureester **3** und daraus die Fusarinonsäure (**8**) hergestellt. Ein anderer Weg führte von **1a** über 5-Dibrommethyl-2-methoxycarbonylpyridin (**5**) zum 5-Formyl-2-methoxycarbonylpyridin (**6**), welches ebenfalls zur Gewinnung der Fusarinonsäure geeignet ist. Die schon früher aus natürlicher Dehydrofusarinonsäure und nun auch aus Fusarinonsäure (**8**) hergestellte *rac.* Fusarinolsäure (**10a**) wurde mit (+)- und (-)-1-Phenyläthylamin erstmals in die optisch reinen Enantiomeren **11** & **12** zerlegt, deren absolute Konfiguration gesichert ist.

Die in der Überschrift genannten Verbindungen wurden zur Prüfung auf anti-hypertensive Wirkung¹⁾ und auf Welkaktivität²⁾ hergestellt.

Ausgangsprodukt war, wie schon für die Synthese der Dehydrofusarinonsäure [3] das 2-Carboxy-5-methylpyridin (**1a**), welches aus käuflichem 2,5-Dimethylpyridin durch Oxydation mit Selendioxyd in über 70proz. Ausbeute zugänglich ist. Die Originalvorschrift [4] musste etwas modifiziert werden, da sie ausschliesslich zum krist., noch unbekanntem 2-Carboxy-5-methylpyridinium-hydrogenselenit (**1**) führte, was die Aufarbeitung erschwerte.

Entgegen den Erfahrungen mit 5-Butyl-2-carboxypyridin, welches mit Bromsuccinimid quantitativ zum 5-(α -Brombutyl)-Derivat führte [3], gab 2-Carboxy-5-

1) Hypotensive Wirkung wurde schon mit anderen Fusarinsäure-Derivaten beobachtet [2] (dort auch weitere Literatur).

2) Diese Untersuchungen werden am Institut für spezielle Botanik der ETH, Zürich, durchgeführt.