

## KONFORMATIONS- UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON ZWEIKERNIGEN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN DES TYPUS $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2$ UND $[\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3]_2\text{X}$

R. D. FISCHER

*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 8000 München (Deutschland)*

UND K. NOACK

*Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologne/Genf (Schweiz)*

(Eingegangen den 23. September, 1968)

### SUMMARY

Whereas the complexes  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ) are shown to have a centrosymmetrical (*trans*-) structure, the conformations of their derivatives  $\{[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2\text{X}\}$  vary with the nature of the bridging ligand X. Thus, the cationic complexes with  $\text{X} = \text{H}$  and  $\text{I}$  are also centrosymmetric. However, the infrared spectra and dipole moments of the neutral complexes with  $\text{X} = \text{Hg}$  can best be explained by a skew configuration with a linear  $\text{M-Hg-M}$  arrangement. The neutral complexes with  $\text{X} = \text{YR}_2$  ( $\text{Y} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ , etc.) on the other hand, appear to have the expected bent  $\text{M-X-M}$  arrangement. No corresponding features are found between the series of compounds  $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$  and  $\{[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2\text{X}\}$  with *different*  $n$  and metals of different groups. Each  $\text{CpM}(\text{CO})_n$ -moiety seems thus to provide specifically directed "rest valencies" which are able to form different  $d_\pi\text{-p}_\pi$  and  $d_\pi\text{-d}_\pi$  bonds with X.

### ZUSAMMENFASSUNG

Während die Komplexe  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ) eine zentrosymmetrische (*trans*-) Struktur besitzen, hängen die Konformationen ihrer Derivate  $\{[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2\text{X}\}$  von der Natur des verbrückenden Liganden X ab. So sind die kationischen Komplexe mit  $\text{X} = \text{H}$  und  $\text{I}$  ebenfalls zentrosymmetrisch. Die Infrarotspektren und Dipolmomente der neutralen Komplexe mit  $\text{X} = \text{Hg}$  lassen sich jedoch am besten mit einer verdrehten ("skew-")-Konfiguration mit einer linearen  $\text{M-Hg-M}$ -Anordnung erklären. Die neutralen Komplexe mit  $\text{X} = \text{YR}_2$  ( $\text{Y} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ , etc.) scheinen andererseits die erwartete gewinkelte  $\text{M-X-M}$ -Anordnung zu besitzen. Die Konformationen homologer Systeme  $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$  und  $\{[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2\text{X}\}$  mit *verschiedenem*  $n$  und Metallen aus verschiedenen Gruppen des Periodensystems entsprechen einander keineswegs. Jede  $\text{CpM}(\text{CO})_n$ -Gruppierung scheint somit in Abhängigkeit von  $n$  über richtungsspezifische "Restvalenzen" zu verfügen, die in unterschiedlicher Weise zur Ausbildung von  $d_\pi\text{-p}_\pi$ , bzw.  $d_\pi\text{-d}_\pi$  Bindungen mit X fähig sind.

## EINLEITUNG

Im Hinblick auf rein konformative Probleme lassen sich die Vertreter der metallorganischen Komplexfamilien  $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$  bzw.  $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2\text{X}$  ( $\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $n = 1-3$ ) mit sämtlich *terminalen* CO-Liganden zweckmässig vereinfacht als zweikernige Koordinationsverbindungen des allgemeinen Typs ABM–MBA (I) bzw. ABM–X–MBA (II) auffassen. Denkt man sich anstelle der mehrzähligen Ligandensysteme “ $\pi\text{-Cp}$ ” und “ $(\text{CO})_n$ ” zwei jeweils einzählige Ersatzliganden A und B, so ergeben sich für die erwarteten Konformationsverhältnisse gewisse formale Parallelen zu einfacheren Verbindungen wie z.B. substituiertem Hydrazin  $(\text{RHN})_2$  oder auch den neuartigen Kation-Systemen<sup>1</sup>:  $\{[\text{C}(\text{OR})(\text{NR}'_2)]_2\text{Hg}\}^{2+}$ .

Zahlreiche Einzelbeobachtungen, vor allem im Fall mit  $n = 2$ , haben inzwischen in der Tat deutliche Tendenzen zur Ausbildung gewisser, keineswegs nur sterisch bedingter Vorzugskonformationen bezüglich der M–M- bzw. M–X–M-Achse—und damit auch das Vorliegen deutlich anisotroper Bindungsanteile senkrecht zu dieser Richtung—erkennen lassen<sup>2</sup>. Für eine möglichst umfassende Gesamt-schau über alle Konformations- und Bindungsmöglichkeiten in Abhängigkeit von den beiden Variablen  $n$  und X, sowie auch von phasenbedingten intermolekularen Wechselwirkungen, fehlten bislang vor allem noch ausführliche Informationen über Systeme mit  $n = 3$ .

Eine Untersuchung der Untergruppe mit  $n = 3$  sollte indessen besonders wertvolle Ergebnisse liefern, weil die Beobachtungen hier nicht durch die Gegenwart zusätzlicher Strukturisomere mit CO-Brücken gestört werden, und da zudem die Empfindlichkeit verschiedener experimenteller Methoden gegenüber Konformationswechseln mit zunehmender Anzahl geminaler CO-Gruppen anwachsen sollte. Schliesslich war zu erwarten, dass auf Grund der Verwandtschaft von Verbindungen des Typs  $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{-R}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{z.B. Alkyl oder Halogen}$ ) mit den isoelektronischen Dicyclopentadienyl-Systemen  $\text{Cp}_2\text{MR}$  auch gewisse valenztheoretische Modellvorstellungen in Zusammenhang mit Konformationsfragen gebracht werden könnten.

## ALLGEMEINE STRUKTURBETRACHTUNGEN

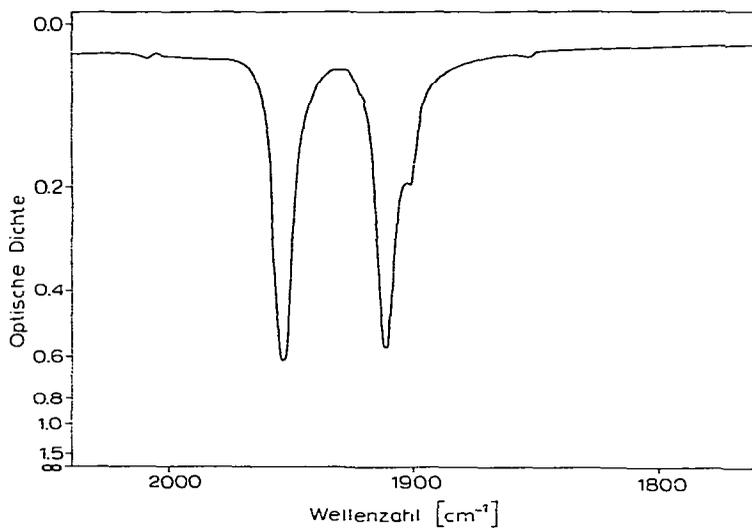
Bei jeweils vorgegebener Anordnung der  $n$  geminalen CO-Liganden in einer bestimmten  $\text{CpM}(\text{CO})_n$ -Einheit können Verbindungen des Typs (I) mit zwei *gleichen* Zentralatomen M grundsätzlich in Konformationen mit den Punktsymmetrien

TABELLE I

SYMMETRIE-EIGENSCHAFTEN VON KOMPLEXEN DES TYPUS  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  UND  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2\text{X}$   
 Die Angaben in Spalte 4 gelten für beliebige  $n$ .

| Punktgruppe | IR-aktive $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden |                     | Bemerkungen   |
|-------------|--|---------------------|---|
|             | Gesamtzahl                                 | Rasse               |   |
| $C_{2h}$    | 3  | $A_u + 2B_u$        | <i>Trans</i> -Konfiguration:<br>Kein Dipolmoment                          |
| $C_{2v}$    | 5  | $2A_1 + 2B_2 + B_1$ | <i>Cis</i> -Konfiguration <sup>a</sup> :<br>max. Dipolmoment <sup>a</sup> |
| $C_2$       | 6  | $3A + 3B$           | Skew-Konfiguration <sup>a</sup> :<br>optische Antipoden<br>möglich        |
| $C_s$       | 6  | $4A' + 2A''$        | Streng planares<br>$[\text{ABM}]_2\text{X}$ -Gerüst                       |
| $C_1$       | 6  | $6A$                | Optische Antipoden<br>möglich   |

<sup>a</sup> Im Fall einer linearen  $\text{M}-\text{X}-\text{M}$ -Anordnung.



$[\text{CH}_3\text{-CpMo}(\text{CO})_3]_2$  und  $\text{Hg}[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  mit  $\text{M}=\text{Cr}$  und  $\text{Mo}$  untersucht. Die  $\nu(\text{C-O})$ -Werte dieser Verbindungen, sowie auch Vergleichsmaterial aus der Literatur sind in den Tabellen 2 bis 5 zusammengefasst. Zur weiteren Illustration sollen einige repräsentative Spektren in den Fig. 1 bis 4 dienen.

In Übereinstimmung mit den Voraussagen von Tabelle 1 legen die IR-spektroskopischen Befunde im Bereich der  $\nu(\text{C-O})$ -Grundschnwingungen eine erste Unterteilung in Systeme mit höchstens drei bzw. mehr als vier IR-aktiven  $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen nahe. In die erste Gruppe fallen, unabhängig von der Probenbereitung, die drei Grundverbindungen\* des Typs (I) mit  $\text{M}=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  und  $\text{W}$  (Tabelle 2), sowie die einzigen bis heute bekannten kationischen Vertreter des Typs (II) mit  $\text{X}=\text{H}^3$  bzw.  $\text{J}^4$  (Tabelle 3).

TABELLE 2

IR-ABSORPTIONEN VON KOMPLEXEN DES TYPUS (I) IN LÖSUNG UND IN  $\text{KBr}$  BZW.  $\text{KJ}$   
In Klammern: relative Intensitäten, normiert auf die stärkste Bande = 100.

| Verbindung                                  | Lösungs-<br>bzw. Einbet-<br>tungsmittel | $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) |               |                     |
|---|---|--|---------------|---------------------|
|   |   | 1  | 2             | 3                   |
| $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2^a$            | Heptan                                  | 1951   | 1923          | 1910                |
|   | $\text{CS}_2$                           | 1946   | 1919          | 1906                |
|   | $\text{KBr}$                            | 1940 (75)  | 1896 sh (~75) | 1889 (100) 1866 (4) |
| $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2^b$            | Heptan                                  | 1963 (48)  | 1919 (27)     | 1911 sh (9)         |
|   | $\text{CS}_2$                           | 2011 (3) 1957 (100)                                  | 1913 (62)     | 1906 sh             |
|   | $\text{KBr}$                            | 1949 (100)   | 1922 (47)     | 1895 (85) 1885 (78) |
| $[\text{CH}_3\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2^c$ | Heptan                                  | 1958 (100)   | 1917 (90)     | 1907 sh (29)        |
|   | $\text{CS}_2$                           | 2011 (3) 1953 (100)                                  | 1910 (70)     | 1903 sh             |
|   | $\text{KJ}$                             | 1948 (82)  | ~1902 sh      | 1887 (100)          |
| $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2^d$             | Unbekannt                               | 1958   | 1928          | 1893                |

<sup>a</sup> Auf Grund von Messungen unmittelbar nach Bereiten der Lösung (diese verändert sich so schnell, dass keine Intensitäten angegeben werden können). Nach kurzem Stehenlassen werden in  $\text{CS}_2$  folgende Banden beobachtet: 2006 (52), 1956 (100), 1929 (57), 1918 (43). <sup>b</sup> Lewis *et al.*<sup>9</sup> geben in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung Banden bei 2018 m, 1960 vs, 1915 s  $\text{cm}^{-1}$  an, Braterman und Thompson<sup>8</sup> bei 1961, 1919 und 1911 (w)  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  bzw. bei 1961, 1917 und 1909 (sh)  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{CCl}_4$ . <sup>c</sup> " $\text{CH}_3\text{Cp}$ " = Methylcyclopentadienyl. <sup>d</sup> Vergl. Ref. 3.

Der zweiten Gruppe gehören, von einigen Sonderfällen abgesehen, hauptsächlich ungeladene Vertreter des Typs (II) an, z.B. mit  $\text{X}=\text{YZ}_2$  ( $\text{Y}=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ;  $\text{Z}=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , etc.<sup>5</sup>) und  $\text{X}=\text{Hg}$ .

Während im Fall des inert gelösten  $\text{Mo}$ -Komplexes vom Typ (I) bislang nur zwei  $\nu(\text{C-O})$ -Banden beobachtet worden waren<sup>6,3</sup>, gelingt nunmehr auch die Auflösung der breiteren Bande in zwei deutlich getrennte Signale<sup>8</sup> (Fig. 1)\*\*. Ein besonderes Verhalten in Lösung zeigt allerdings der homologe  $\text{Cr}$ -Komplex, dessen Spek-

\* In fester Phase und in Lösung verhalten sich auch symmetrische Substitutionsprodukte  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{-PR}_3]_2$  entsprechend<sup>7</sup>.

\*\* Von den drei erst kürzlich<sup>9</sup> für  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung gefundenen Banden bei 2018 m, 1960 vs und 1915 s  $\text{cm}^{-1}$  dürfte die kurzweiligste wohl einem Zersetzungsprodukt zuzuschreiben sein.

TABELLE 3

IR-ABSORPTIONEN EINIGER KATIONISCHER KOMPLEXE DES TYPUS (II)

| Verbindung  | Art der Probe                       | $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) |      |      | Ref. |
|---|-------------------------------------|--|------|------|------|
| $\{[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2\text{J}\}[\text{BF}_4]$    | Nujol-Paste                         | 2058   | 1984 | 1938 | 4    |
| $\{[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2\text{H}\}[\text{PF}_6]$    | Nujol-Paste                         |  | 2015 | 1960 | 3    |
| $\{[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2\text{H}\}_2[\text{SO}_4]$  | Konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Film |  | 2028 | 1961 | 3    |
| $\{[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2\text{H}\}_2[\text{SO}_4]$ | Konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Film | 2074   | 2054 | 1988 | 3    |

trum sich stets sehr rasch nach Bereitung der—unter peinlichstem  $\text{N}_2$ -Schutz gehaltenen—Lösungen veränderte (vgl. weiter unten).

Die Festkörperspektren der drei Grundverbindungen sind durchweg bandenreicher als die zugehörigen Lösungsspektren (Fig. 2). Auf Grund von Vergleichen

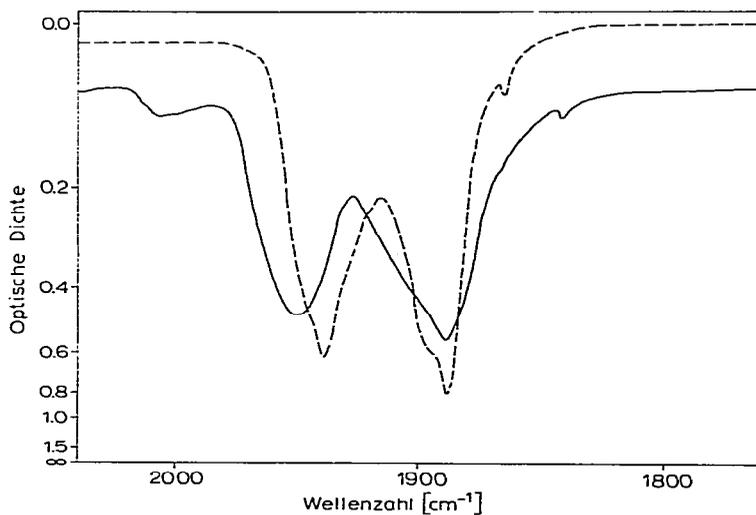


Fig. 2. ———  $[\text{MoC}_5\text{H}_4\text{CH}_3(\text{CO})_3]_2$  } KBr.  
 - - - -  $[\text{CrC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3]_2$

mit den Spektren eindeutig nicht-zentrosymmetrischer Systeme, sowie auch im Hinblick auf die hochsymmetrische Molekülstruktur in kristallinem  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ <sup>10</sup> sollten die beobachteten Bandenverbreiterungen bzw. Aufspaltungen eher durch geringfügige intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb des Kristallverbandes als durch eigentliche Konformationswechsel bedingt sein\*.

Zwischen den Lösungs- und Festkörperspektren bestehen ferner gewisse deutliche Unterschiede bezüglich der relativen Bandenabstände und Extinktions-

\* Vgl. auch das Verhalten des Festkörperspektrums (Nujol) von zentrosymmetrischem  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>2</sup>. Lediglich feste Proben von  $[\text{CH}_3\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  könnten gewisse Anzeichen für die hier mögliche echte Symmetrie-Erniedrigung aufweisen (vgl. auch die schwache zusätzliche Absorption bei ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  in Fig. 2).

NEN EINIGER KOMPLEXE MIT MEHR ALS DREI  $\nu(\text{C-O})$  BANDEN  
: relative Intensitäten, normiert auf die stärkste Bande=100

| Lösungs- bzw. Einbettungs-<br>mittel |                              | 1         | 2          | 3             | 4             | 5          | 6            | 7                    |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------|------------|---------------|---------------|------------|--------------|----------------------|
| ${}_{2}\text{Hg}$                    | Heptan                       | 1988 (14) | 1963 (100) | 1948 (~3)     | 1919 (10)     | 1908 (14)  | 1887 br (35) |                      |
|                                      | $\text{CS}_2$                | 1983 (21) | 1956 (100) | 1943 sh (~10) | 1910 sh (~15) | 1902 (~21) | 1880 (50)    | 1872 sh <sup>c</sup> |
|                                      | KJ                           | 1976 (78) | 1965 (48)  | 1952 (57)     |               |            | 1889 (46)    | 1854 sh<br>1840 (18) |
| ${}_{1,2}\text{Hg}$                  | $\text{CS}_2$                | 1995 (22) | 1968 (100) | 1955 sh (~6)  | 1917 sh (~15) | 1907 (25)  | 1887 (49)    | 1880 sh              |
|                                      | $\text{CHCl}_3$ <sup>d</sup> | 1999 m    | 1968 vs    |               |               |            | 1887 s       |                      |
|                                      | KJ                           | 2039 (2)  | 1995 (57)  |               | 1904 sh       |            | 1888 (50)    | 1871 (100)           |
| ${}_{3-}$                            | ?                            | 2004      | 1988       | 1937          | 1927          | 1910       | 1894         |                      |

<sup>b</sup> Vgl. Ref. 5. <sup>c</sup> besonders deutlich bei  $-95^\circ\text{C}$ .

werte. Möglicherweise sind auch die Bindungswinkel des zentrosymmetrischen "freien" und des im Gitter "festgehaltenen" Moleküls etwas verschieden.

Abgesehen von der erwarteten Verschiebung sämtlicher Bandenlagen nach höheren Wellenzahlen schliessen sich die bis heute bekannten kationischen Komplexe des Typs (II) in ihrem Verhalten dem der Grundverbindungen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  an (Tabelle 3). Somit deuten sämtliche Befunde auch hier auf das Vorliegen zentrosymmetrischer Komplexe und damit zwangsläufig auch linear-symmetrischer M–H–M-Wasserstoff-Brücken-Systeme hin\*.

In allen Verbindungen des Typs (II) mit  $\text{X} = \text{YZ}_2$  dürfte der M–X–M-Winkel merklich verschieden von  $180^\circ$  sein (vgl. z.B. Ref. 11). Die IR-Spektren einiger sehr sorgfältig in Lösung untersuchter Systeme<sup>5</sup> enthalten genau sechs scharfe  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden, so dass hier wohl am ehesten nur eine definierte  $C_{2v}$ ,  $C_s$ - oder  $C_1$ -Form vorliegen dürfte.

Sämtliche Hg-verbrückten Komplexe weisen im Gegensatz zu erst kürzlich erschienenen Angaben von Lewis *et al.*<sup>5</sup> sowohl in Lösung, als auch im Kristallverband deutlich mehr als nur drei IR-aktive  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden auf (Fig. 3 und 4,

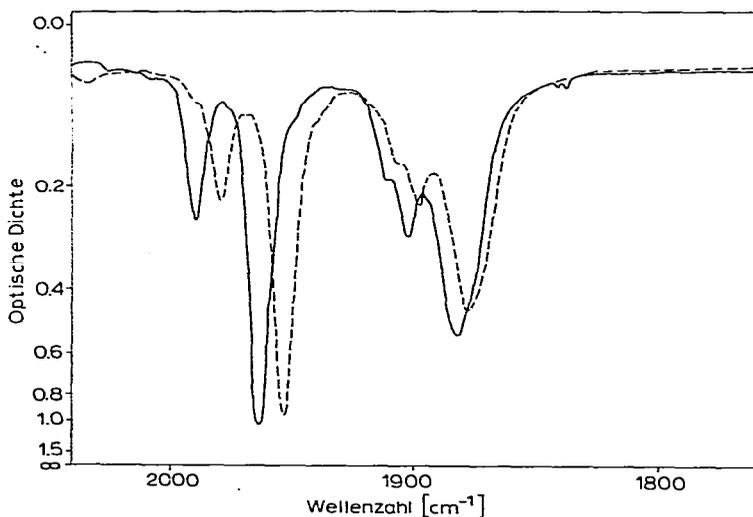


Fig. 3. ———  $\text{Hg}[\text{MoC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3]_2$  }  $\text{CS}_2$ -Lösung, mit Si-Filter.  
 - - - -  $\text{Hg}[\text{CrC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3]_2$  }

Tabelle 4). Selbst wenn man jeweils die beiden bzw. eine der schwächsten Banden im Lösungsspektrum versuchsweise besonders intensiven Grundschwingungen eines  $^{13}\text{C}$ O-enhaltenden Komplexes zuordnet<sup>12</sup>, entfallen auf das hauptsächlich vorhandene  $^{12}\text{C}$ O-System doch wieder insgesamt fünf oder sechs IR-aktive Banden. Ausführliche Studien der Lösungs-Spektren von  $\text{Hg}[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  in  $\text{CS}_2$  bei Temperaturen zwischen  $+25^\circ$  und  $-95^\circ$  lieferten keine Anzeichen für eine merkliche

Temperaturabhängigkeit der Spektren. Hieraus muss gefolgert werden, dass die Komplexe  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$  in nur *einer* energetisch bevorzugten Konformation und nicht als Gleichgewichtsgemisch aus verschiedenen Stereoisomeren vorliegen\*.

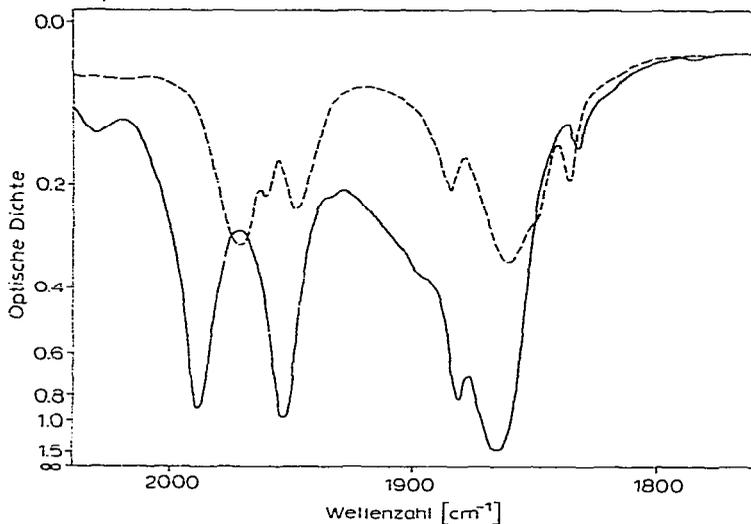


Fig. 4. ———  $\text{Hg}[\text{MoC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3]_2$  } KJ-Pressling.  
 - - - -  $\text{Hg}[\text{CrC}_5\text{H}_5(\text{CO})_3]_2$  }

Wie bereits weiter oben angedeutet, verändert sich das Spektrum einer unter strenger Inertgasatmosphäre gehaltenen Lösung von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  ungewöhnlich rasch nach ihrer Bereitung, wobei intermediär in bislang noch nicht kontrollierbarer Weise ein wohldefiniertes  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Spektrum mit *vier* scharfen Absorptionen beobachtet wird (Tabelle 2). Etwa gleichzeitig mit dieser Veränderung schlägt die anfangs dunkelgrüne Farbe der Lösung in olivgrün um\*\*.

In diesem Zusammenhang ist auch das relativ hohe Dipolmoment von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  in Benzol bemerkenswert (Tab. 8).

Auch im Kristallverband nehmen die merkurierten Komplexe offensichtlich keine zentrosymmetrische Struktur an. Abgesehen von der durchweg grösseren Bandenbreite fällt an den Festkörperspektren auf, dass hier im Gegensatz zu Lösungsspektren die beiden jeweils kurzwelligsten  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden nahezu gleich intensiv sind. Das Spektrum von kristallinem  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$  erinnert zudem an das Verhalten seines Homologen  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\text{Hg}$ . In beiden Fällen<sup>2</sup> ist die Anzahl der auftretenden  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden grösser als  $2n$ .

#### $\nu(\text{C}-\text{O})$ -KOMBINATIONEN- UND OBERSCHWINGUNGEN

Tabelle 5 enthält als das Ergebnis einfacher Symmetriebetrachtungen die jeweilige Anzahl der für verschiedene Komplexe beiderlei Typs mit  $n = 3$  grundsätzlich

\* Anmerkung bei der Korrektur. Das Erscheinungsbild des  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Spektrums bei Raumtemperatur variiert indessen merklich mit dem verwendeten Lösungsmittel (vgl. auch die Intensitätsangaben in Tabelle 4).

\*\* Eine frisch bereitete Lösung zeigte kein ESR-Signal. Die rasche Veränderung ist demnach kaum auf eine intermediäre Aufspaltung des Dimeren in Monomere zurückzuführen, wie sie im Gaszustand beobachtet wurde<sup>13,14</sup>.

TABELLE 5

IR-AKTIVE  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -KOMBINATIONEN UND OBERSCHWINGUNGEN IN KOMPLEXEN DES TYPUS (I) UND (II) MIT  $n=3$ 

| Symmetrie    | $C_{2h}$ | $C_{2v}$ | $\begin{Bmatrix} C_2 \\ C_s \\ C_1 \end{Bmatrix}$ |
|--------------|----------|----------|---|
|              |          |          |   |
| Komb.-Schw.  | 9        | 11       | 15  |
| Oberschwing. |          | 6        | 6   |
| Summe        | 9        | 17       | 21  |

IR-aktiven  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Kombinations- und Oberschwingungsbanden. Experimentell fanden wir für die beiden zentrosymmetrischen Systeme  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  und  $[\text{CH}_3\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in  $\text{CS}_2$ -Lösung nur höchstens sieben deutlich voneinander abgesetzte Banden (Tabelle 6). Wie ein erster Interpretationsversuch\* mittels der

TABELLE 6

IR-SPEKTREN IM KOMBINATIONEN- UND OBERTONBEREICH DER  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -SCHWINGUNGEN (IN  $\text{CM}^{-1}$ ) ZWEIER TYP-(I)-KOMPLEXERechts von den experimentellen Daten jeweils ein denkbarer Rekonstruktionsversuch für  $C_{2h}$ -Symmetrie

| Nr. | $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ in $\text{CS}_2$ -Lösung |   |                 | $[\text{CH}_3\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ in $\text{CS}_2$ -Lösung |   |               |
|-----|---|---|-----------------|--|---|---------------|
|     | Beobachtet  | Rekonstruiert                             |                 | Beobachtet   | Rekonstruiert                             |               |
|     |   | Raman                                     | IR <sup>a</sup> |  | Diff.                                     | Raman         |
| 1   |   |   |                 | (4011)   |   |               |
| 2   | 3952  | 1995 + 1957                               | 0               | 3944   | 1991 + 1953                               | 0             |
| 3   | (3927)  |   |                 | (~ 3926 sh)  |   |               |
| 4   | 3911  | 1995 + 1913<br>1995 + 1906<br>1952 + 1957 | +3<br>+10<br>+2 | 3903   | 1991 + 1910<br>1991 + 1903<br>1950 + 1953 | +2<br>+9<br>0 |
| 5   | 3865  | 1952 + 1913<br>1952 + 1906                | 0<br>+8         | 3856   | 1950 + 1910<br>1950 + 1903                | -4<br>+3      |
| 6   | 3822  | 1869 + 1957                               | -4              | 3814   | 1863 + 1953                               | -2            |
| 7   | 3775  | 1869 + 1913<br>1869 + 1906                | -8<br>0         | 3766   | 1863 + 1910<br>1863 + 1903                | -7<br>0       |

<sup>a</sup> Vgl. Tabelle 2.

gleichfalls in  $\text{CS}_2$ -Lösung gefundenen Grundschwingungen (Tabelle 2 und 4) nahelegt, dürften zudem die Banden (1) und (3) nicht auf  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Kombinationen zurückzuführen sein. Als Erklärung für Bande (3) kommt vor allem eine Kombination je einer  $\nu(\text{C}-\text{H})$ - (in Ferrocen<sup>15</sup>:  $3110 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Deformationsschwingung (in Ferrocen<sup>15</sup>:  $814 \text{ cm}^{-1}$ ) in Frage, während am Zustandekommen der nur im Fall der methylierten Verbindung beobachteten Bande (1) offenbar auch eine Grundschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe beteiligt ist. Sieht man davon ab, das deutliche Auftreten von nur fünf  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Kombinationsbanden ausschliesslich durch unzureichen-

\* Eine etwas weniger umfassende Diskussion des Kombinations- und Obertonspektrums von  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in  $\text{CCl}_4$ -Lösung ist kürzlich von Braterman und Thompson<sup>8</sup> durchgeführt worden.

de Intensitäten der vier ausbleibenden Banden zu erklären, so bleibt als weitere Möglichkeit nur die Annahme gewisser zufälliger Entartungen im Grundschwingungsspektrum. Diese Annahme liegt der in Tabelle 6 versuchsweise mit angegebenen Interpretation zugrunde. Die in der Spalte "Raman" aufgeführten Frequenzen sind hypothetische Werte; die Messung der Ramanspektren steht bislang noch aus.

Im Kombinations- und Obertonspektrum der beiden merkuriierten Verbindungen  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$  und  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$  finden sich maximal neun, und nach Abzug der auch hier erwarteten  $\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{C-H})$ -Kombinationsbande (3) mit nur mehr acht Banden immer noch weniger Absorptionen, als maximal im  $\text{C}_{2h}$ -Fall zu erwarten wären (Tabelle 7). Die folgenden Argumente sprechen hier jedoch klar

TABELLE 7

IR-SPEKTREN DES KOMBINATIONS- UND OBERTONBEREICHES DER  $\nu(\text{C-O})$ -SCHWINGUNGEN ZWEIER TYP-(II)-KOMPLEXE IN  $\text{CS}_2$ -LÖSUNG

Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ . sh = Schulter

| $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ |               |           | $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ |               |           |
|---|---------------|-----------|---|---------------|-----------|
| Beobachtet                              | Rekonstruiert | Differenz | Beobachtet                              | Rekonstruiert | Differenz |
| 3962                                    | 2 × 1983      | -4        | 3990                                    | 2 × 1995      | 0         |
| 3930                                    | 1983 + 1956   | -9        | 3955                                    | 1995 + 1968   | -8        |
|   | 1983 + 1943   | +4        | (1935)                                  |               |           |
| 3880 sh                                 | 1983 + 1902   | -5        | 3902                                    | 1995 + 1907   | +5        |
|   | 2 × 1956      | -6        |   | 2 × 1955      | -8        |
| 3857                                    | 1983 + 1880   | -6        | 3876                                    | 1995 + 1887   | -6        |
|   | 1983 + 1872   | +2        |   | 1995 + 1880   | +1        |
|   | 1956 + 1910   | -9        |   | 1968 + 1917   | -9        |
|   | 1956 + 1902   | -1        |   | 1968 + 1907   | +1        |
|   | 1943 + 1910   | +4        |   | 1955 + 1917   | +4        |
| 3828                                    | 1956 + 1880   | -8        | 3850                                    | 1968 + 1887   | -5        |
|   | 1956 + 1872   | 0         |   | 1968 + 1880   | +2        |
|   | 1943 + 1880   | +5        |   | 1955 + 1887   | +8        |
|   | 2 × 1910      | +8        |   |               |           |
| 3804                                    | 1943 + 1872   | -11       | 3817                                    | 1955 + 1880   | -8        |
|   | 1910 + 1902   | -8        |   | 1917 + 1907   | -7        |
|   | 2 × 1902      | 0         |   | 2 × 1907      | +3        |
| 3766                                    | 1902 + 1872   | -8        | 3780                                    | 1907 + 1880   | -7        |
|   | 2 × 1880      | +6        |   | 2 × 1887      | +6        |
| 3742 sh                                 | 2 × 1872      | -2        | ~ 3758 sh                               | 2 × 1880      | -2        |
|   |               |           |   | 1887 + 1880   | -9        |

für das Vorliegen einer weniger symmetrischen Konformation: (a) Wie wiederum ein einfacher Deutungsversuch des Kombinations- und Obertonspektrums mittels der insgesamt sieben im Grundschwingungsbereich beobachteten Absorptionen zeigt, sind mindestens die fünf besonders intensiven IR-Banden 1, 2, 5, 6 und 7 aus Tabelle 4 sinnvoll zur Interpretation heranzuziehen; (b) Mindestens drei der gefundenen Banden von Tabelle 7 lassen sich besonders gut *Oberschwingungen* zuordnen (die im

Falle von  $C_{2h}$ -Symmetrie infrarot inaktiv wären); (c) Wie im einzelnen aus Tabelle 7 hervorgeht, liesse sich auch im Fall der hier betrachteten Verbindungen die gegenüber der Erwartung stark verminderte Anzahl der tatsächlich beobachteten Kombinations- und Obertonbanden durch ein mehr oder weniger zufälliges Zusammenrücken mehrerer Absorptionen erklären.

Die Banden 3 und 4 aus Tabelle 4 spielen bei der angegebenen Deutung des Kombinations- und Obertonspektrums eine deutlich untergeordnete Rolle. Es lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob nur eine, oder beide Banden nicht als  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Grundschrwingungen eines all- $^{12}\text{CO}$ -Komplexes in Frage kommen, und ob somit eine  $C_{2v}$ -Konformation oder eine noch weniger symmetrische Form vorliegt.

#### DIPOLMOMENTE

Die Dipolmomente aller hier zur Diskussion stehenden Neutralkomplexe beiderlei Typs sollten grundsätzlich zwischen dem idealen Minimalwert von Null Debye für  $C_{2h}$ -Symmetrie und einem—mit der individuellen Natur des Komplexes ein wenig variierenden—Höchstwert für  $C_{2v}$ -Symmetrie liegen können. Ein ungefährender Schätzwert für  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  und verwandte lineare Systeme des Typs (II) in ihrer gestreckten  $C_{2v}$ -Form ergibt sich für den bekannten Ringmitte-Mo-Mo-Winkel ( $117.6^\circ$ ) dieser Verbindung<sup>10</sup> zu ca. 6.05 D, sofern man pro Partialmoment einer Molekülhälfte längs deren Ringnormalen den einigermaßen plausiblen Wert von 3.4 D ansetzt [ $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ , 3.59 D<sup>16</sup>;  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ , 3.32 D<sup>16</sup>]. Entsprechend erhält man für die besonders interessante skew-Form mit aufeinander genau senkrecht liegenden ABM-Ebenen (und linearer M-X-M-Achse) den weiteren Schätzwert von 3.7 D\*.

Experimentell ergaben sich für die Verbindungen  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$  mit  $M = \text{Cr}$  und  $\text{Mo}$  in Benzol-Lösung Momente von 3.55 bzw. 3.77 D. Eine lineare *cis*-Anordnung dürfte somit klar auszuschliessen sein; die Möglichkeit für das Vorliegen der energetisch wohl besonders vorteilhaften, linearen skew-Form erscheint indessen gegeben, obwohl weder das  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Spektrum noch die Dipolbefunde grundsätzlich Strukturen mit  $C_s$ - bzw.  $C_1$ -Symmetrie völlig auszuschliessen vermögen\*\*.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die uns bislang vorliegenden experimentellen Befunde befürworten im Fall aller Typ-(II)-Komplexe mit  $n=3$  das Vorliegen nur jeweils einer energetisch besonders bevorzugten Konformation. Je nach der Natur des verbrückenden Elements X scheinen sich jedoch unterschiedliche Vorzugskonformationen auszubilden. Im Fall

\* Die relativ hohen Dipolmomente der  $C_{2v}$ -Komplexe in Benzol (vgl. Tabelle 8) einerseits und das mit  $7.87 \pm 0.07$  D besonders hohe Moment der Verbindung Azulendimolybdän-hexacarbonyl<sup>18</sup> andererseits deuten an, dass es sich bei den hier ermittelten Schätzwerten möglicherweise eher um jeweilige Mindestwerte handeln dürfte. (Der Komplex Azulen-Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> besitzt gemäss Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>19</sup> auf Grund seiner Natur als "Cis-pseudo-cyclopentadienyl-cis-pseudo-cycloheptadienyl-Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>"<sup>20</sup> eine gewisse Verwandtschaft gerade zu *cis*- $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ -Systemen).

\*\* Auch die Quecksilber(II)halogenide selbst zeigen in benzolischer Lösung Dipolmomente der Grössenordnung 1 D<sup>27</sup> (vgl. ferner die Anmerkung auf S. 132).

TABELLE 8

DIPOLMOMENTE EINIGER EIN- UND ZWEIKERNIGER KOMPLEXE MIT DER  $CpM(CO)_3$ -GRUPPIERUNG UND VON  $[CpPtCO]_2$ 

Sämtlich in Benzol

| Verbindung           | Dipolmoment (D) | Ref.                      |
|----------------------|-----------------|---------------------------|
| $[CpMo(CO)_3]_2$     | $1.80 \pm 0.15$ | 17                        |
| $[CpW(CO)_3]_2$      | $1.80 \pm 0.05$ | 17                        |
| $[CpCr(CO)_3]_2$     | $2.56 \pm 0.05$ | 17                        |
| $[CpPt(CO)]_2$       | $2.60 \pm 0.2$  | 17                        |
| $CpMn(CO)_3$         | $3.32 \pm 0.05$ | 16                        |
| $CpCr(CO)_3H$        | $3.38 \pm 0.06$ | 16                        |
| $CpMo(CO)_3CH_3$     | $3.53 \pm 0.04$ | 16                        |
| $[CpCr(CO)_3]_2Hg$   | $3.55 \pm 0.10$ | Diese Arbeit <sup>a</sup> |
| $[CpMo(CO)_3]_2Hg$   | $3.77 \pm 0.10$ | Diese Arbeit <sup>a</sup> |
| Azulen- $Mo_2(CO)_6$ | $7.86 \pm 0.07$ | 16                        |

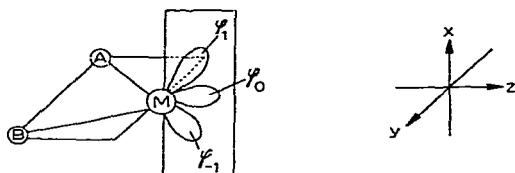
<sup>a</sup> Herrn W. Dollaker und Frl. Th. Reiter sei für die Ausführung der Messungen herzlich gedankt.

der kationischen Komplexe mit  $X=H$  und  $J$ , die nur schlechte Voraussetzungen für ausgeprägte  $M-X-\pi$ -Bindungen bieten sollten, liegen mit grosser Sicherheit  $C_{2h}$ -Anordnungen vor. Bei  $X=SiR_2$ ,  $GeR_2$ ,  $SnR_2$  stehen dem Atom  $X$  grundsätzlich unbesetzte  $d$ -Funktionen zur Ausbildung von  $\sigma$ -,  $\pi$ - und auch von  $\delta$ -Bindungen zur Verfügung, nahezu unabhängig von der Grösse des hier wohl auf jeden Fall von  $180^\circ$  verschiedenen  $M-X-M$ -Winkels. Bei  $X=Hg$ , dessen  $p$ -Funktionen prinzipiell zu  $M-Hg-\pi$ -Bindungen herangezogen werden könnten, lässt sich hinsichtlich des  $M-Hg-M$ -Knickwinkels unter bestimmten plausiblen Voraussetzungen nochmals zwischen nur zwei besonderen Fällen unterscheiden.

Wir gehen hierzu von der einfachen Näherungsannahme aus, dass die drei oft praktisch äquivalenten\*, geminalen  $CO$ -Gruppen einem zweiten  $Cp$ -Liganden vergleichbar sind, wodurch wir versuchsweise auch auf jedes  $CpM(CO)_3$ -Bruchstück die inzwischen vielfach bewährte von Ballhausen und Dahl<sup>2,18</sup> für  $Cp_2M$ -Systeme mit nicht-parallelen  $Cp$ -Ringem entwickelte Bindungsvorstellung übernehmen können (vgl. Fig. 5). Betrachten wir die drei Hybrid-Orbitale  $\Psi_1$ ,  $\Psi_{-1}$  und  $\Psi_0$  als eine neue Teilbasis, so können wir aus ihr wiederum drei neue Funktionen:

$$\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_{-1}); \quad \Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_{-1}); \quad \Phi_0 = \Psi_0$$

erhalten, von denen allein die zweite die Möglichkeit zur  $\pi$ -Bindung längs der  $z$ -Achse

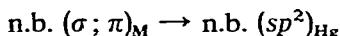
Fig. 5. Räumliche Ausrichtung der Rest-Orbitale von  $M$  im Fall:  $A=B=Cp$ .

\* Eine Quasi-Äquivalenz äussert sich häufig z.B. in einer gut verwirklichten lokalen  $C_{3v}$ -Symmetrie der drei  $CO$ -Liganden in einkernigen Verbindungen  $CpM(CO)_3X^{20}$ .

(mit der  $yz$ -Ebene als Knotenebene) besitzt. Die optimale Ausnutzung dieser Möglichkeit würde gerade zu einem "skew<sub>⊥</sub>"- $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ -Molekül mit aufeinander senkrechten ABM-Ebenen und formal  $sp$ -hybridisiertem Hg-Atom führen (Fig. 6); ausser der Überführung je zweier ursprünglich nichtbindender Elektronenpaare der beiden Zentralatome M in zwei zueinander orthogonale  $\pi$ -M $\rightarrow$ Hg-Donor-Bindungen sollte diese einem Allen-System ähnliche skew-Konformation auch die geringsten sterischen Behinderungen der Ligandensysteme zulassen.

Als einzige extreme Alternativmöglichkeit kommt ein planares Komplexsystem  $[\text{ABM}]_2\text{X}$  mit  $sp^2$ -hybridisiertem Hg-Atom und nichtlinearer M-Hg-M-Anordnung in Betracht (Fig. 7). Der M-X-M- $\pi$ -Bindungsanteil sollte hier insgesamt schwächer ausgebildet sein als im ersten Fall: Lediglich die zwei Metallfunktionen  $\phi^{(1)}$  und  $\phi^{(2)}$  können noch mit dem senkrecht zur Gerüstebene gerichteten  $p_x$ -Orbital des Hg-Atoms (analog wie in einem Allyl-System) zu je einem bindenden, einem nichtbindenden und einem antibindenden  $\pi$ -MO kombinieren. Andererseits wären auf Grund der  $sp^2$ -Hybridisierung am Hg-Atom gegenüber dem vorigen Fall vergleichsweise etwas stärkere M-Hg- $\sigma$ -Bindungen zu erwarten.

Abgesehen von der Tatsache, dass bislang noch niemals nichtlinear Hg-verbrückte Metallcarbonyle nachgewiesen werden konnten<sup>9</sup>, erscheinen geknickte M-Hg-M-Anordnungen auch im Hinblick auf das hier zu erwartende dritte, in erster Näherung nichtbindende und unbesetzte  $sp^2$ -Hybrid-Orbital am Hg-Atom weniger wahrscheinlich. Da zugleich noch zwei weitere nichtbindende (n.b.) Metallorbitale besetzt sein sollten, bestünde sonst die Möglichkeit für relativ leicht anregbare, Laporte-erlaubte Elektronenübergänge des Typs:



Gerade die hellgelbe Farbe der im übrigen ungewöhnlich luft- und feuchtigkeitsstabilen merkuriierten Komplexe deutet jedoch viel weniger auf einen erleichterten Elektronentransfer hin als die durchweg erheblich tiefere Färbung der auch vergleichsweise leichter zersetzlichen Neutralkomplexe des Typs (I) sowie der Kationkomplexe des Typs (II).

Für die  $C_s$ -Form mit einem M-Hg-M-Winkel von  $120^\circ$  würde sich mittels entsprechender Überlegungen wie für die linearen Formen ein Dipolmoment von ca. 5.9 D, und für die  $C_{2v}$ -Form ein Moment von ca. 3.4 D erwarten lassen, sofern man noch von den schwer abschätzbaren Anteilen der gewinkelten M-Hg-M-Gruppierung selbst absieht.

Zum strengen Ausschluss des planaren  $C_s$ - sowie des verwandten  $C_{2v}$ -Kom-

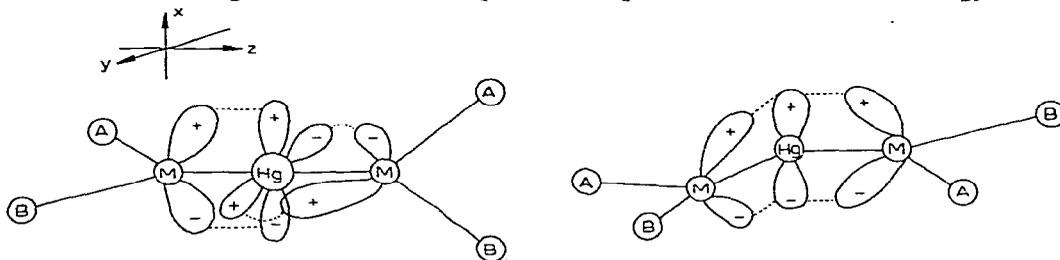


Fig. 6. Allen-ähnliche " $\pi$ -Bindungsmöglichkeiten in der linearen skew-Konformation.

Fig. 7. "Allyl-ähnliche"  $\pi$ -Bindungsmöglichkeiten in der planaren  $C_s$ -Form bzw.—mit einseitig vertauschten A und B—in der geknickten  $C_{2v}$ -Form.

plexes reicht das derzeit vorliegende Material allerdings keineswegs aus. Eine Entscheidung liesse sich herbeiführen, falls sich eine Spaltbarkeit in optische Antipoden als durchführbar erweisen sollte. Eine hierfür notwendige Zusatzbedingung bildet allerdings die Forderung einer hinreichend hohen Rotationsbarriere bezüglich der M-Hg-Bindungen. Die gefundene Invarianz der  $\nu(\text{C-O})$ -Spektren von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$  zwischen  $-95$  und  $+25^\circ$  befürwortet immerhin eine merkliche Konfigurations-Stabilität der hier wohl vorliegenden singulären Form. Die Argumente lassen indessen kaum die Verwirklichung von  $C_1$ -Formen erwarten.

#### VERGLEICH VON SYSTEMEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN $n$

Besonders aufschlussreich ist auch eine vergleichende Betrachtung der sich bis heute in Abhängigkeit von den variablen Parametern  $n$  und  $X$  bietenden Konformationsverhältnisse. Tabelle 9 liefert hierzu eine geeignete schematische Übersicht.

Zu den im Fall  $n=1$  bislang allein anhand der Verbindung  $[\text{CpPtCO}]_2^{22}$  gewonnenen Erfahrungen ist zu bemerken, dass hier auf Grund der zwei praktisch gleich intensiven  $\nu(\text{C-O})$ -Banden und des Dipolmoments von  $2.6 \pm 0.2$  D weder eine reine *trans*-, noch eine *cis*-Konformation vorliegen kann. Auch eine skew-Form mit zueinander senkrechten ABM-Ebenen ist recht unwahrscheinlich. Für die Alternativmöglichkeit einer relativ freien Rotation um die Pt-Pt-Achse spricht zudem vorläufig noch die Beobachtung, dass unterhalb von  $0^\circ$  hier eine Aufspaltung des intensivsten, zentralen  $^1\text{H-NMR}$ -Signals\* der Cp-Protonen erfolgt<sup>23</sup>.

Im Fall der inert gelösten Systeme mit  $n=2$  bildet die *cis*-Anordnung eine deutlich bevorzugte Konformation. Merkliche Anteile der skew-Form lassen sich sicher ausschliessen, während in einem "unvorteilhaft" gelagerten Fall von nicht-geminaler  $\nu(\text{C-O})$ -Schwingungskopplung hier sämtliche Banden der—zumindest im Kristallverband von  $[\text{CpOs}(\text{CO})_2]_2$  wahrscheinlichen—*trans*-Konfiguration mit solchen der *cis*-Form zusammenfallen könnten.

TABELLE 9

VERGLEICHENDE ÜBERSICHT ÜBER DIE KONFORMATIONSVERHÄLTNISSE IN VERSCHIEDENEN KOMPLEXEN DES TYP  $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$  UND  $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2X$

Angegeben die jeweils wahrscheinliche Konformation; in Klammern: grundsätzlich nicht auszuschliessende Konfig.

| Verb. Typ  | Phase                  | Konfiguration für  |  |  |
|--|------------------------|--|--|--|
|  |                        | $n=1$  | $n=2$  | $n=3$  |
| $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2$ (I)  | Lösung<br>Kristall     | skew ( <i>trans</i> , <i>cis</i> ) <sup>a</sup><br>skew ( <i>trans</i> , <i>cis</i> ) <sup>a</sup> | <i>cis</i> ( <i>trans</i> )<br><i>trans</i> <sup>b</sup>                           | <i>trans</i><br><i>trans</i>                                       |
| $[\text{CpM}(\text{CO})_n]_2X$ (II)<br>X=H, Halogen<br>Hg<br>YZ <sub>2</sub> | Lösung<br><br>Kristall | Verbindungs-<br>typ noch<br>unbekannt  | <i>cis</i> ( <i>trans</i> )<br><i>cis</i> bzw. $C_{2v}$ -<br>gewinkelt<br>$C_{2v}$ | <i>trans</i><br>$C_2$ -skew bzw. $C_s$<br>$C_2$ , $C_s$ oder $C_1$ |
| X=H, Halogen<br>Hg<br>YZ <sub>2</sub>  |                        |  | $C_{2v}$ <sup>c</sup><br><i>trans</i> <sup>d</sup><br>$C_{2v}$                     | <i>trans</i><br>$C_2$ -skew, bzw. $C_s$<br>—                       |

<sup>a</sup> Informationen einzig von  $[\text{CpPtCO}]_2$ . <sup>b</sup> Informationen einzig von  $[\text{CpOs}(\text{CO})_2]_2$ . <sup>c</sup> Mögliche Ausnahme (*trans*)  $\{[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2\}$   $[\text{BF}_4]$ .

\* Welches Molekülsorten mit je zwei kernspin-freien Pt-Atomen zuzuschreiben ist.

Bei  $n = 3$  sollte die Wahrscheinlichkeit für derart einfache Kopplungsverhältnisse, die zu streng übereinanderfallenden  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Banden im *cis*- und *trans*-Fall führen könnten, vernachlässigbar klein sein, so dass die Beobachtung nur dreier IR-aktiver Signale hier als ein sicheres Kriterium für relativ starre  $C_{2h}$ -Konformationen anzusehen ist.

Aus Tabelle 9 sowie aus den beigefügten Bemerkungen geht hervor, dass zwischen den einzelnen homologen Systemen mit  $n = 1, 2$  und  $3$  durchaus keine Analogien in ihrem konformativen Verhalten bestehen. Ein präformierter  $\text{CpM}(\text{CO})_n$ -Bauteil scheint vielmehr je nach der Anzahl seiner CO-Liganden über recht spezifische "Restvalenzen" zur Ausbildung der M-M- bzw. M-X-M-Bindungen zu verfügen, die zumindest für  $n = 2$  und  $3$  in Bezug auf die M-M-Achse beträchtliche anisotrope Anteile besitzen dürften. Erschöpfende Angaben über Richtung und Stärke dieser "Restvalenzen" sind vor allem für  $n = 1$  und  $2$  vorerst noch nicht möglich, dürften aber von besonderem Interesse für die Behandlung noch komplexerer Cluster-Verbindungen sein, die partiell oder vollständig aus Bauelementen des Typs  $\text{CpM}(\text{CO})_n$  zusammengesetzt sind. Auch die unterschiedliche Neigung der jeweils homologen Komplexe des Typs (I) mit  $n = 1-3$  zur Ausbildung von CO-verbrückten Strukturisomeren mag in diesen Problemkreis fallen. Es ist zu erwarten, dass mit zunehmender Erfahrung in der Ermittlung und Auswertung von  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Kopplungskonstanten zusammen mit quantitativen Intensitätsbetrachtungen bessere Informationen über die Natur der die nicht-geminale Kopplung "weiterleitenden" M-M- und M-X-M-Bindungen zu erhalten sein werden.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### Substanzen

Proben von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  und  $\text{Hg}[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  wurden uns dankenswerterweise von Herrn Prof. E. O. Fischer überlassen, eine Probe von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  von Dr. F. Calderazzo; diese war identisch mit der Probe von Prof. Fischer.  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ ,  $[\text{CH}_3\text{-CpMo}(\text{CO})_3]_2$  und  $\text{Hg}[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  waren von Alfa Inorganics bezogen, letztere war identisch mit der von Prof. Fischer erhaltenen Substanz.  $\text{Hg}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  wurde nach Ref. 24 dargestellt.

##### Messungen der Infrarotspektren

Diese Messungen erfolgten mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 521. Die Wellenzahleichung geschah mit CO, die angegebenen Frequenzen sind auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  genau. Die Messungen bei variabler Temperatur erfolgten mit Hilfe der an anderer Stelle<sup>25</sup> beschriebenen Kühlkuvette und Technik. Um eventuell während des Kühlvorganges eintretende irreversible Veränderungen (Zersetzung bzw. Reaktion mit dem Lösungsmittel) von den gesuchten reversiblen Veränderungen zu unterscheiden, wurde die Probe in Schritten von etwa  $30-40^\circ$  gekühlt, dann eine Stunde bei der tiefsten Temperatur gelassen und genau in den gleichen Schritten wieder erwärmt. Die Spektren bei gleichen Temperaturen waren jeweils genau identisch, was auch irreversible Veränderungen ausschliessen lässt. Wie bereits erwähnt, waren bei  $\text{Hg}[\text{CpCr}(\text{CO})_3]_2$  auch keine reversiblen Veränderungen festzustellen.

Die Spektren im Obertonbereich wurden an möglichst konzentrierten Lösungen mit Hilfe eines Cary Spektrophotometers Mod. 14 und eines Perkin-Elmer

Spektrophotometers Mod. 521 aufgenommen. Die Schichtdicke der Küvette betrug hier 1 cm.

### Dipolmomente

Dipolmomente wurden mit dem hochempfindlichen Dipolmeter DM 01 (Wissenschaftl.-techn. Werkstätten Weilheim/Obb.) bestimmt, das zum Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutz mit einer Refraktometer-Durchflussküvette sowie mit einem Höppler-Ultrathermostaten (25°) versehen war. Durchführung und Auswertung der Messungen geschahen in Anlehnung an die in Ref. 26 gegebenen Details.

### DANK

Herzlichen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER sowie zahlreichen Autoren von im Text zitierten Dissertationen für Diskussionen und die Überlassung von z.T. noch unveröffentlichtem Material. Einer von uns (R.D.F.) genoss besondere Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie.

### LITERATUR

- 1 U. SCHÖLLKOPF UND F. GERHART, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 578, 990.
- 2 R. D. FISCHER, A. VÖGLER UND K. NOACK, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 135.
- 3 A. DAVISON, W. MCFARLANE, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 4 E. MOSEER, Dissertation, T.H. München, 1965, S. 39.
- 5 H. R. H. PATIL UND W. A. G. GRAHAM, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1401.
- 6 F. A. COTTON, in J. LEWIS UND R. G. WILKINS (EDS.), *Modern Coordination Chemistry*, Interscience, New York, 1960, S. 350.
- 7 R. J. HAINES, R. S. NYHOLM UND M. H. B. STIDDARD, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 43.
- 8 P. S. BRATERMAN UND D. T. THOMPSON, *J. Chem. Soc., A*, (1968) 1454.
- 9 P. N. BRIER, A. A. CHALMERS, J. LEWIS UND S. B. WILD, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1889.
- 10 F. C. WILSON UND D. P. SHOEMAKER, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 809.
- 11 B. P. BIRYUKOV, YU. T. STRUCHKOV, K. N. ANISIMOV, N. E. KOLBOVA UND V. V. SKRIPKIN, *Chem. Commun.*, (1967) 750.
- 12 R. W. HARRILL UND H. D. KAESZ, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 69.
- 13 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2075.
- 14 H. J. KELLER, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 133.
- 15 H. P. FRITZ, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 16 K. FICHEL, Dissertation, Univ. München, 1961.
- 17 H. H. LINDNER, Dissertation, Univ. München, 1964.
- 18 R. BURTON, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4290.
- 19 M. R. CHURCHILL UND P. H. BIRD, *Chem. Commun.*, (1967) 746; J. S. McKECHNIE UND I. C. PAUL, *Chem. Commun.*, (1967) 747.
- 20 R. D. FISCHER, Dissertation, Univ. München, 1961.
- 21 C. J. BALLHAUSEN UND J. P. DAHL, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 1333.
- 22 E. O. FISCHER, H. SCHUSTER-WOLDAN UND K. BITTLER, *Z. Naturforsch.*, 18b (1963) 429.
- 23 H. SCHUSTER-WOLDAN, Dissertation, T.H. München, 1965, S. 10.
- 24 E. O. FISCHER, W. HAFNER UND H. O. STAHL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 47.
- 25 K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1925.
- 26 E. O. FISCHER UND S. SCHREINER, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 938.
- 27 I. ELIEZER, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 3276.