

Institut für anorganische Chemie der Universität München

Elektronenstruktur, Spektren und Magnetismus von Chinon- π -Komplexen des Nickels*

Von

GERHARD NORBERT SCHRAUZER und HELMUT THYRET

Die Elektronenstrukturen von Bis-durochinon-nickel(0) und der Komplexe vom Typ Olefin-Ni(0)-Chinon werden im Rahmen der LCAO-MO-Näherung diskutiert und zur Deutung der Absorptionsspektren herangezogen. Den im freien Durochinon auftretenden Übergängen lassen sich in den Komplexspektren jeweils nur wenig verschobene Banden zuordnen. Darüber hinaus wird eine intensive Charge-Transfer-Bande beobachtet, die einem Übergang vom höchsten besetzten Nickelzustand zum tiefsten unbesetzten Chinon-Orbital entspricht. Aus der Intensität der Bande, die im freien Chinon dem $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang zugeordnet wird, ergibt sich für das gelöste Bis-durochinon-nickel(0)-Molekül die Symmetrie D_{2h} . Während die Komplexe mit Durochinon in Übereinstimmung mit der Theorie diamagnetisch sind, weisen die analogen Verbindungen der Dimethylchinone magnetische Momente von 1,52 bzw. 2,75 B. M. auf, woraus auf eine Mitbeteiligung polarer Strukturen am Grundzustand dieser Komplexe geschlossen wird.

Les structures électroniques du bis-duroquinone-nickel(0) et des complexes du type oléfine-Ni(0)-quinone sont discutées dans le cadre de l'approximation MO-LCAO et utilisées pour l'interprétation des spectres d'absorption. Aux transitions de la duroquinone libre peuvent être attribuées des bandes peu déplacées dans les spectres des complexes. En outre on observe une bande intense correspondant à une transition de la plus haute orbitale occupée du nickel à la plus basse orbitale libre de la quinone. L'intensité de la bande nommée $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ dans la quinone libre indique la symétrie D_{2h} pour la molécule dissoute du bis-duroquinone-nickel(0). Tandis que les complexes de la duroquinone sont diamagnétiques en accord avec la théorie, des composés analogues des diméthylquinones présentent des moments magnétiques de 1,52 et de 2,75 B. M. d'où l'on infère la participation de structures polaires à l'état fondamental de ces complexes.

The electronic structures of bis-duroquinone-nickel(0) and complexes of the type olefine-Ni(0)-quinone are discussed in the MO-LCAO approximation and used for an interpretation of the absorption spectra. The transitions of the free duroquinone can be correlated with transitions of the complexes at nearly the same wavelengths. In addition, an intense charge transfer band is observed which corresponds to a transition from the highest occupied nickel orbital to the lowest unoccupied quinone orbital. From the intensity of the band which corresponds to $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ in the free quinone, the symmetry D_{2h} for the dissolved bis-duroquinone-nickel(0) molecule is deduced. Whereas the duroquinone complexes are diamagnetic in agreement with theory, analogous compounds of the dimethylquinones exhibit magnetic momenta of 1.52 and 2.75 B. M. suggesting the participation of polar structures in the ground state of these complexes.

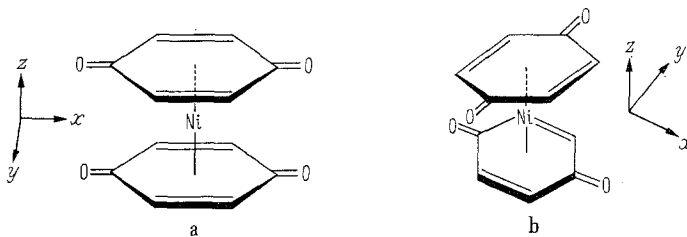
Die Bindungsverhältnisse in Komplexen vom Typ des Bis-durochinon-nickel(0) und Olefin-Ni(0)-Chinon wurden bisher nur kurz diskutiert [9]. Zur Interpretation der Elektronenspektren und der magnetischen Eigenschaften ist es daher erforderlich, auf die Elektronenstruktur dieser Verbindungen etwas näher einzugehen. Dies soll im Rahmen der Theorie der Molekülzustände erfolgen,

* 6. Mitteilung über Komplexe vom Typ des Bis-durochinon-nickel(0). 5. Mitt. vgl. [11].

und zwar in der Form, wie sie von D. A. BROWN [2] bereits für ähnliche Organometallkomplexe herangezogen wurde.

A. Elektronenstruktur von Bis-durochinon-nickel(0)

Für diese Komplexverbindung sollen zwei Strukturmöglichkeiten in Betracht gezogen werden. Die erste (a) besitzt die Symmetrie D_{2h} und die zweite (b) die Symmetrie D_{2d} :



Die Symmetrie des Bis-durochinon-nickel(0)-Moleküls ist noch unbekannt; fest steht jedoch, daß es „Sandwich“-Struktur besitzt. Aus den $^1H-N.M.R.$ -Spektren bestimmter Komplexe vom Typ Olefin-Ni(0)-Durochinon [11] konnte geschlossen werden, daß die Komplexliganden bei Raumtemperatur keine Drehungen um die Molekülhauptachse ausführen. Es ist daher sinnvoll, die Frage nach der Symmetrie des Komplexmoleküls zu stellen; die Bindungsbetrachtungen werden daher zunächst für beide Strukturmöglichkeiten durchgeführt. Es gibt im übrigen kein Argument zu entscheiden, welcher von beiden Strukturen größere Wahrscheinlichkeit zukommt. (a) bringt im Sinne der Valenzstrukturvorstellung zum Ausdruck, daß das Nickelatom seiner Tendenz zur Ausbildung des quadratisch planaren Komplextyps folgt, während (b) einen tetraedrischen Bindungszustand, wie z. B. im Nickelcarbonyl, impliziert. Es muß jedoch betont werden, daß derartige Analogieschlüsse für π -Komplexe von Übergangsmetallen nur mit Vorbehalten zulässig sind. Das Säkularproblem der 16 Chinonzustände und der $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Orbitale des Nickels ist vom 25. Grade und läßt sich ausreduzieren. Für die Symmetrie D_{2h} erhält man nach Anwendung üblicher gruppentheoretischer Verfahren für die Summe der irreduziblen Darstellungen:

$$\Gamma \equiv 6A_g + A_u + 2B_{1g} + 4B_{1u} + 4B_{2g} + 2B_{2u} + 2B_{3g} + 4B_{3u}.$$

Die 16 p_z -Funktionen spalten dabei unter sich nach $3A_g + A_u + B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + 3B_{3u}$ auf. Die $3d$ -, $4s$ - und $4p$ -Zustände des Nickels zerfallen unter der Symmetrie des Ligandenfeldes D_{2h} in $3A_g + B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$. Um festzustellen, welche Beiträge die in Wechselwirkung tretenden Chinon- und Metallzustände zur Bindungsenergie liefern, wurden zunächst die Orbitalenergien für das isolierte Chinonmolekül nach PAULING und WHELAND [8] errechnet. Für die in der Säkular determinante vorkommenden Diagonal- und Nichtdiagonal-Elemente wurden dabei die folgenden Annahmen gemacht:

$$H_{xx} = \alpha_C + h\beta \begin{cases} h = 0 \text{ für Kohlenstoffatome} \\ h = 2 \text{ für Sauerstoff} \end{cases}$$

$$H_{xz} = \begin{cases} \beta \text{ für benachbarte Kohlenstoffatome} \\ \sqrt{2}\beta \text{ für die } C=O\text{-Bindung} \\ 0 \text{ für nichtbenachbarte Atome} \end{cases}$$

Aus der Rechnung ergibt sich in Übereinstimmung mit [7] die folgende energetische Reihenfolge der Molekülzustände: $1b_{1u} < 1b_{2g} < 2b_{1u} < b_{3g} < 2b_{2g} < 1a_u < 3b_{1u} < 3b_{2g}$. Nach entsprechender Änderung der Gruppensymbole vom isolierten Chinonmolekül zur Bis-chinon-Gruppe der Symmetrie D_{2h} erhält man die in der Tab. 1 angegebene Korrelation der Orbitalwechselwirkungen. Unter Zuhilfenahme geeigneter Zahlenwerte für die Coulombterme des Nickels und des Chinonsystems und für das Resonanzintegral β folgt, daß als wichtigste Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen: $2a_g - 4s$, $1b_{3g} - 3d_{yz}$, $2b_{2g} - 3d_{xz}$, $1b_{2u} - 4p_y$, $2b_{3u} - 4p_x$ und $2b_{1u} - 4p_z$. Die übrigen Wechselwirkungen sind auf Grund der großen Energiedifferenzen von geringerer Bedeutung.

Tabelle 1. Symmetriekorrelation der Orbitalwechselwirkungen im Bis-durochinon-nickel mit der Symmetrie D_{2h}

Symmetrie	Bis-durochinonzustände	Energie β	Nickelorbitale
A_g	$1a_g$	+ 3.0000	$4s, 3d_{x^2-y^2}, 3d_z^2$
	$2a_g$	+ 1.4142	
	$3a_g$	- 1.4142	
B_{1g}	$1b_{1g}$	- 1.0000	$3d_{xy}$
B_{2g}	$1b_{2g}$	+ 2.8556	$3d_{xz}$
	$2b_{2g}$	+ 0.3217	
	$3b_{2g}$	- 2.1773	
B_{3g}	$1b_{3g}$	+ 1.0000	$3d_{yz}$
A_u	$1a_u$	- 1.0000	—
B_{1u}	$1b_{1u}$	+ 3.0000	$4p_z$
	$2b_{1u}$	+ 1.4142	
	$3b_{1u}$	- 1.4142	
B_{2u}	$1b_{2u}$	+ 1.0000	$4p_y$
B_{3u}	$1b_{3u}$	+ 2.8556	$4p_x$
	$2b_{3u}$	+ 0.3217	
	$3b_{3u}$	- 2.1773	

Die Überlappungsintegrale der in Tab. 1 aufgeführten Wechselwirkungen wurden unter Zuhilfenahme bekannter Formeln [1, 3] und der Tabellen von H. H. JAFFÉ [4, 5], L. LEIFER, F. A. COTTON und J. R. LETO (Dokument Nr. 5481, ADI auxiliary Publications Project, Library of Congress, Washington D. C.; vgl. [6]) und D. A. BROWN (Dokument Nr. 6413, ebenda, vgl. [1]) für ein Strukturmodell ermittelt, in dem der Abstand vom Nickelatom zu den vier olefinischen Kohlenstoffatomen eines Chinonmoleküls 2,1 Å betrug; die Zahlenwerte sind im Anhang aufgeführt. Die Resonanzintegrale wurden den Überlappungsintegralen proportional gesetzt. Die Rechnung wurde mit verschiedenen Werten für die Coulombterme der Chinonkohlenstoffatome durchgeführt. Für die Energie des b_{3g} -Zustandes im isolierten Durochinon-Molekül wurden Werte zwischen - 8 und - 10 eV* angenommen; zur Festlegung der Energien des $2b_{1u}$ - und des $2b_{2g}$ -

* Das erste Ionisierungspotential des Durochinons beträgt $9,5 \pm 0,2$ eV. Für diese Messung danken wir Herrn DR. HENNEBERG, Max Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr); sie wurde auf massenspektrographischem Wege durchgeführt.

Zustandes wurden spektrale Daten des Durochinons herangezogen. Das $2b_{1u}$ -Orbital liegt demnach 1 eV unterhalb, das $2b_{2g}$ -Orbital 3,65 eV oberhalb von b_{3g} . Die Lage der $1b_{1u}$ - und $1b_{2g}$ -Zustände wurde angenähert aus den berechneten Orbitalenergien mit $\beta = -3,0$ eV ermittelt. Für die Energie des isolierten Nickelatoms wurde der Wert des ersten Ionisierungspotentials (7,6 eV) verwendet; es wurde des weiteren angenommen, daß die $3d$ - und $4s$ -Zustände im isolierten Nickelatom entartet sind und die $4p$ -Zustände bei $-4,6$ eV, d. h. 3 eV oberhalb von $3d/4s$, liegen.

Die Wahl der Coulombterme für die isolierten Systeme erfordert bereits eine gewisse Willkür. Da die Coulombterme der Zustände im Komplexmolekül stark durch intramolekularen Charge Transfer beeinflusst werden [1, 2], sind Aussagen über die absoluten Energielagen der Zustände nur grob qualitativ möglich.

Tabelle 2. Symmetriekorrelation der Orbitalwechselwirkungen im Bisdurochinon-nickel(0) mit der Symmetrie D_{2a}

Symmetrie	Bis-durochinonzustände	Energie (β)	Nickelorbitale
A_1	$1a_1$	3.0000	$4s, 3d_{z^2}$
	$2a_1$	1.4142	
	$3a_1$	-1.4142	
A_2	$1a_2$	-1.0000	
B_1	$1b_1$	-1.0000	$3d_{xy}$
B_2	$1b_2$	3.0000	$3d_{x^2-y^2}, 4p_z$
	$2b_2$	1.4142	
	$3b_2$	-1.4142	
E	$1e$	2.8556	$3d_{xz}, 3d_{yz}, 4p_x, 4p_y$
	$2e$	0.3217	
	$3e$	-2.1773	
	$4e$	1.0000	

Für den Grundzustand von Bis-durochinon-nickel(0) ergibt die Rechnung die Elektronenkonfiguration in der folgenden energetischen Reihenfolge:

$$[1a_g]^2 < [1b_{1u}]^2 < [1b_{3u}]^2 < [1b_{2g}]^2 < [2a_g]^2 < [2b_{1u}]^2 < [1b_{2u}]^2 < [1b_{3g}]^2 < [3d_{xz}]^2 \simeq [3d_{xy}]^2 \simeq [3d_{x^2-y^2}]^2 \simeq [3d_{z^2}]^2 < [3d_{yz}]^2$$

Zur besseren Übersicht wurden die in Bindungswechselwirkung eingetretenen Zustände nicht mit neuen Symbolen versehen. Von den insgesamt 26 Elektronen können unter Beachtung des Pauli-Prinzips 24 in bindende bzw. nichtbindende Zustände gebracht werden. Das höchste besetzte Orbital ist jedoch antibindend. Das tiefste unbesetzte Orbital entspricht dem antibindenden $4s$ -Zustand. Zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse ist in Fig. 1a ein vereinfachtes und etwas modifiziertes Orbitaldiagramm angegeben.

Für die Symmetrie D_{2d} liefert die Gruppentheorie eine Aufspaltung in $5A_1$, A_2 , $2B_1$, $5B_2$ und $6E$ und führt zu der Korrelation in Tab. 2.

Für den Grundzustand ergibt sich die Orbitalreihenfolge:

$$[1a_1]^2 < [1b_2]^2 < [1e]^4 < [2a_1]^2 < [2b_2]^2 < [4e]^4 < [3d_{xy}]^2 \simeq [3d_{x^2-y^2}]^2 \simeq [3d_{z^2}]^2 < [3d_{xz}]^2 = [3d_{yz}]^2$$

22 der 26 Elektronen können in bindende bzw. nichtbindende Zustände gebracht werden, während vier Elektronen die beiden degenerierten, schwach

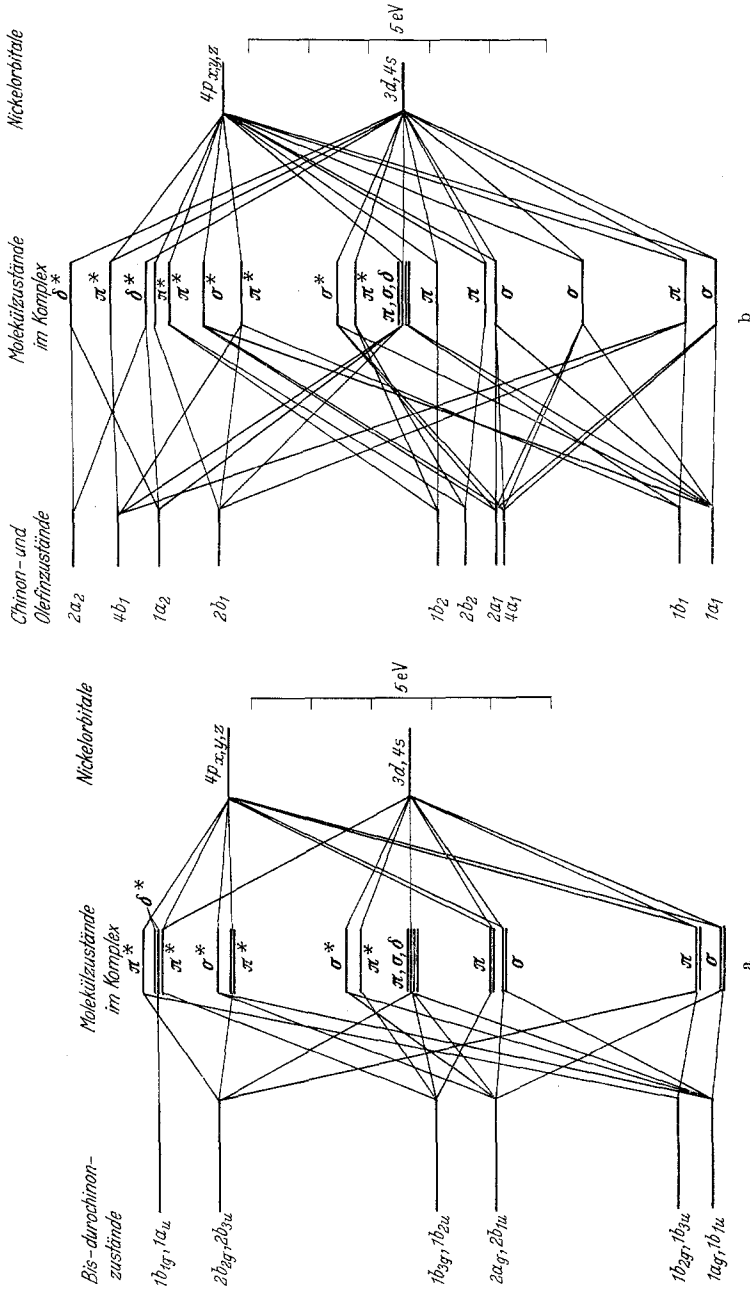


Fig. 1a und b. Qualitative Orbitaldiagramme a) für Bis-durochinon-nickel(0) (Symmetrie D_{2h}) und b) für einen Olefindurochinon-nickel(0)-Komplex. Die höchsten antibindenden Chinonzustände und die nichtbindenden Elektronenpaare der Sauerstoffatome wurden nicht eingezeichnet

antibindenden $3d_{xz}$ - und $3d_{yz}$ -Orbitale besetzen. Zur Überführung von Bis-durochinon-nickel(0) der Symmetrie D_{2h} nach D_{2d} bedarf es lediglich der Drehung eines Chinonmoleküls um 90° . In erster Näherung und ohne Berücksichtigung von

anderen Einflüssen — etwa von Dispersionskräften — wird die Stabilisierungsenergie dadurch nicht geändert. Die einfache Theorie gestattet somit keine Entscheidung darüber, welche der beiden Formen realisiert wird.

B. Olefin-nickel(0)-Chinonkomplexe

Die Behandlung dieses Komplextyps kann in Analogie zum Bis-durochinon-nickel(0) erfolgen. Die Symmetrie ist C_{2v} unter der Voraussetzung, daß der olefinische Ligand C_{2v} - oder höhere Symmetrie besitzt und die Symmetrieebenen der beiden Liganden zusammenfallen. Die beiden mit dem Nickelatom in Wechselwirkung tretenden Doppelbindungssysteme sollen parallel liegen. Angenähert werden die nun folgenden Ausführungen aber auch für die Fälle gelten, in denen die Symmetrie niedriger ist, wie z. B. mit Cyclooctatrien(1,3,5) oder endo-Dicyclopentadien als Olefinkomponente. Die 4 π -Orbitale eines Doppelbindungssystems der Symmetrie C_{2v} transformieren sich nach A_1 , A_2 , B_1 und B_2 . Die Zustände A_1 und B_2 sowie B_1 und A_2 sind beim Fehlen transannularer Wechselwirkungen entartet. Bei Dienen wie z. B. Cyclooctadien(1,5) oder Bicyclo-(2,2,1)heptadien beeinflussen sich die gegenüberliegenden π -Orbitale relativ stark, wodurch die Energien von B_2 und A_2 erhöht und die von A_1 und B_1 erniedrigt werden (Fig. 2).

Derartige Olefine sind daher stärkere π -Donatoren und -Akzeptoren als Systeme mit isolierten Doppelbindungen.

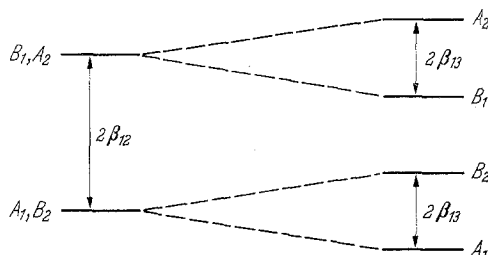


Fig. 2. Aufspaltung der Molekülzustände durch transannuläre Wechselwirkung in einem endo-Dien

Die 21 Metall-, Chinon- und Olefinzustände transformieren sich nach

$$\Gamma \equiv 8A_1 + 3A_2 + 6B_1 + 4B_2.$$

Die Symmetriekorrelation findet sich in Tab. 3. Unter Verwendung plausibler Werte für die Coulombterme der Olefin- und der Chinonzustände ergibt sich für die Komplexe die Elektronenkonfiguration:

$$[1a_1]^2 < [1b_1]^2 < \overbrace{[4a_1]^2} < \overbrace{[2a_1]^2} < \overbrace{[2b_2]^2} < [1b_2]^2 < [3d_{xz}]^2 \simeq [3d_{xy}]^2 \simeq [3d_{z^2}]^2 \simeq [3d_{x^2-y^2}]^2 < [3d_{yz}]^2$$

Dabei wurden wiederum keine neuen Symbole für die Bezeichnung der Molekülzustände im Komplex verwendet. Ein und dieselbe Orbitalreihenfolge gilt naturgemäß nicht für alle Verbindungen dieses Typs, da die Coulombterme der Chinone und Olefine variieren können. Dies gilt besonders für die in Klammern zusammengefaßten Zustände. Alle Molekülzustände mit Ausnahme von $[3d_{yz}]$ sind bindend bzw. nichtbindend. Da die Olefine im allgemeinen keine tief liegenden unbesetzten Zustände besitzen, verhalten sie sich in den Komplexen im wesentlichen als Donatoren, während die Elektronenrückgabebindungen vom Nickelatom hauptsächlich zu den Chinonmolekülen ausgeprägt werden. Dies führt zur Ausbildung eines permanenten Dipolmomentes, dessen Größenordnung vier Debye beträgt [10].

Erniedrigt man die Energie des tiefsten unbesetzten Olefinzustandes z. B. durch Einführung einer Carbonylgruppe, so wird die Elektronenrückgabebindung zum olefinischen Liganden verstärkt, wie durch den Vergleich der Komplexe des Cyclooctatriens und Cyclooctatrienons gezeigt werden konnte [11]. Ein

Tabelle 3. Symmetriekorrelation in Komplexen vom Typ Olefin-Nickel(0)-Chinon mit der Symmetrie C_{2v}

Symmetrie	Chinon- und Olefinzustände	Energie (β)	Nickelorbitale
A_1	$1a_1$	+ 3.0000	$4s, 3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 4p_z$
	$2a_1$	+ 1.4142	
	$3a_1$	- 1.4142	
	$4a_1$ (Olefin)	+ (1 + x)	
A_2	$1a_2$	- 1.0000	$3d_{xy}$
	$2a_2$ (Olefin)	- (1 + x)	
B_1	$1b_1$	+ 2.8556	$3d_{xz}, 4p_x$
	$2b_1$	+ 0.3217	
	$3b_1$	- 2.1773	
	$4b_1$ (Olefin)	- (1 - x)	
B_2	$1b_2$	+ 1.0000	$3d_{yz}, 4p_y$
	$2b_2$ (Olefin)	+ (1 - x)	

Die Energien der Olefinzustände wurden unter Berücksichtigung der transannularen Wechselwirkungen angegeben. x ist die Resonanzenergie (in β) zwischen den gegenüberliegenden $2p$ -Orbitalen.

Die Doppelbindungen liegen parallel zur x -Achse.

qualitatives Orbitaldiagramm für einen typischen Olefin-Chinon-Nickelkomplex ist in Fig. 1 b wiedergegeben; auch hier wurde eine Orbitalreihenfolge angenommen, die nicht für alle Vertreter dieses Verbindungstyps gelten muß.

Für die 22 an der Bindung beteiligten Elektronen stehen zehn bindende bzw. nichtbindende Zustände zur Verfügung. Zwei Elektronen müssen wiederum in ein antibindendes, vorwiegend am Nickelatom lokalisiertes Orbital gebracht werden.

C. Elektronenspektren

Die Spektren der Komplexe im sichtbaren und im ultravioletten Bereich sind in Tab. 4 und Fig. 3 wiedergegeben.

Bis-durochinon-nickel(0): Die in den Absorptionsspektren der p -Chinone auftretenden Banden wurden von L. E. ORGEL [7] $n \rightarrow 2b_{2g}$, $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ und $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergängen zugeordnet. Mit Hilfe dieser Zuordnung wurde eine Interpretation des Spektrums von Bis-durochinon-nickel(0) versucht. Dem im freien Durochinon bei $340 \text{ m}\mu$ (3,65 eV) auftretenden $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang entspricht im Nickelkomplex eine Bande bei $305 \text{ m}\mu$ (4,05 eV). Wie erwartet, ist sie durch die Bindungswechselwirkungen nach kürzeren Wellen verschoben. Der im Durochinon bei $269 \text{ m}\mu$ liegende Übergang $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ ändert sich durch die Komplexbildung nur wenig und tritt im Bis-durochinon-nickel(0) bei $266 \text{ m}\mu$ auf. Der $n \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang im Durochinon läßt sich im Komplexspektrum nicht auffinden, da er von dem Anstieg einer bei $398 \text{ m}\mu$ liegenden intensiven Bande verdeckt wird; ähnlich wie bei den Komplexen vom Typ Olefin-Ni(0)-Chinon

(s. unten) dürfte er im Bereich von 440 bis 460 $m\mu$ liegen. Außer diesen eindeutig „Chinonübergängen“ zugeordneten Banden beobachtet man zwei weitere bei 398 und bei 225 $m\mu$. Unter Zuhilfenahme des Orbitaldiagramms für Bisdurochinon-nickel (0) (vgl. Fig. 1a) ist eindeutig zu folgern, daß es sich bei der Bande um 398 $m\mu$ um einen Charge-Transfer (CT-) bzw. Redoxübergang $3d \rightarrow 2b_{2g}$ handelt. Die Bande bei 225 $m\mu$ läßt sich dagegen nicht mehr eindeutig zuordnen; sie könnte aber einem $3d \rightarrow a_{1u}$ oder $3d \rightarrow 4p^*$ -Übergang entsprechen.

Tabelle 4. *Absorptionsmaxima in den Spektren von Durochinonkomplexen des Nickels. Lösungsmittel: Methanol. Wellenlängenangaben in $m\mu$, daneben in Klammern in eV; darunter in Klammern die molaren Extinktionskoeffizienten*

Verbindung	$n \rightarrow 2b_{2g}$	CT ($3d \rightarrow 2b_{2g}$)	$b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$	$3d \rightarrow \pi^*$ des olef. Liganden	$2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ des olef. Liganden	$3d \rightarrow a_{1u}$ od. $4p^*$?
Durochinon	445 (2.78) (30)	—	340 (3.65) (155)	—	269 (4.62) (14400)	—	—
Bis-durochinon-nickel(0)		398 (3.12) (3100)	307 (4.05) (1550)		266 (4.68) (5600)		225 (5.52) (5600)
Cyclooctatetraen-durochinon-nickel(0)	460 (2.70) (800)	361 (3.43) (14000)	303 (4.10) (8400)		265 (4.69) (11200)		233 (5.33) (15600)
Cyclooctatrien-durochinon-nickel(0)	455 (2.73) (850)	365 (3.40) (14400)	298 (4.16) (9200)		268 (4.63) (10600)		228 (5.45) (17300)
Cyclooctadien (1,5)-durochinon-nickel(0)	445 (2.78) (1000)	369 (3.37) (12000)	308 (4.03) (9600)		265 (4.69) (12700)		233 (5.33) (15000)
Bicycloheptadien-durochinon-nickel(0)		390 (3.18) (8200)	309 (4.02) (11200)		267 (4.65) (8500)		234 (5.30) (15300)
Dicyclopentadien-durochinon-nickel(0)	460 (2.70) (900)	375 (3.31) (12000)	322 (3.86) (9400)		268 (4.63) (12800)		227 (5.48) (16600)
Cyclooctatrienon-durochinon-nickel(0)		371 (3.35) (5600)	310 (4.01) (3500)	290 (4.27) (4700)	268 (4.63) (9700)	262 (4.78) (10000)	238 (5.28) (9600)

In Fig. 4a und b sind die experimentellen Termschemata von Durochinon und von Bis-durochinon-nickel (0) wiedergegeben.

Es sollen jetzt noch die Intensitäten der Übergänge betrachtet werden. Das Übergangsmoment $\mu_{mn} = \int \psi_m^* (\sum e_i \vec{r}_i) \psi_n d\tau$ ist nur dann von Null verschieden, wenn das direkte Produkt der Darstellungen von Ausgangs- und Endzustand mindestens eine der Darstellungen enthält, nach denen sich die Komponenten des Vektors \vec{r} transformieren. Bei der Symmetrie D_{2h} transformieren sich die Komponenten des Ortsvektors \vec{r} nach B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} . Es läßt sich zeigen, daß alle

der beobachteten Übergänge bis auf einen bei der Symmetrie D_{2h} des Komplexmoleküls erlaubt sind und mit hoher Intensität auftreten müssen, was den experimentellen Befunden entspricht. Verboten ist der im freien Chinon ebenfalls verbotene Übergang $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$. Die Intensität dieses Übergangs im Bis-durochinon-nickel(0) beträgt $\epsilon = 1,55 \cdot 10^3$, d. h. pro Chinonmolekül nur $7,7 \cdot 10^2$. Es handelt

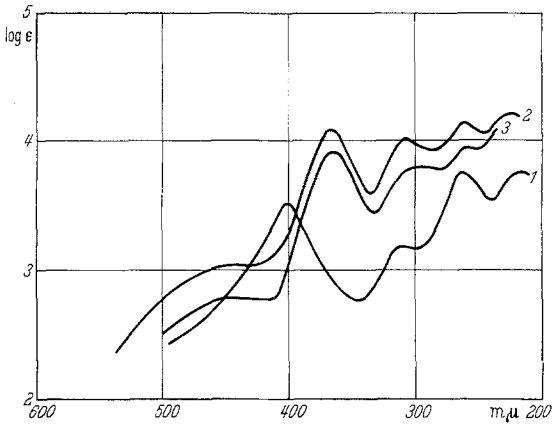


Fig. 3. Absorptionsspektren von drei Chinonkomplexen des Nickels: 1 Bis-durochinon-nickel(0) in Methanol; 2 Cyclooctadien(1,5)-durochinon-nickel(0) in Methanol; 3 Cyclooctadien(1,5)-2,5-dimethylchinon-nickel(0) in Chloroform

sich somit um einen symmetrieverbotenen Übergang. Bei der Symmetrie D_{2d} transformieren sich die Komponenten des Ortsvektors \vec{r} nach E und B_2 . Der gleiche Übergang ist bei dieser Symmetrie erlaubt. Gelöstes Bis-durochinonnickel(0) besitzt demnach die Symmetrie D_{2h} . Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit dieser Symmetriezuordnung folgt aus den Spektren der Komplexe vom Typ Olefin-nickel(0)-chinon (s. unten).

Komplexe vom Typ Olefin-Nickel(0)-Durochinon: Wegen der hohen ersten Anregungs-

energie der olefinischen Zweitliganden sind Übergänge, die diese Liganden betreffen, erst im kurzwelligeren Ultraviolett zu erwarten. Die Spektren der Komplexe sollten daher im allgemeinen keine neuen Banden im Vergleich zum Bis-du-

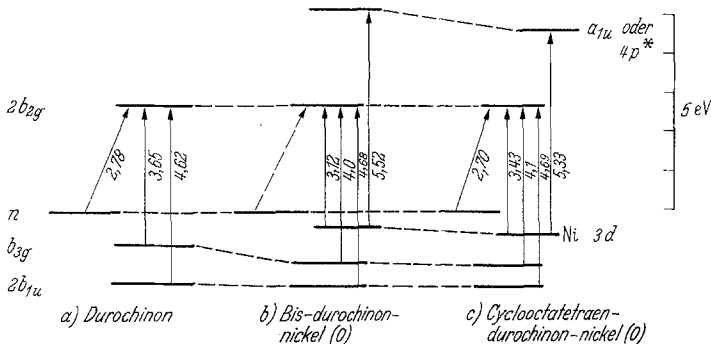


Fig. 4. Termschemata von Durochinon a), Bis-durochinon-nickel(0) b) und von Cyclooctatetraen-durochinon-nickel(0) c)

rochinon-nickel(0) aufweisen. Diese Annahme ließ sich experimentell bestätigen. Eine Ausnahme bildet lediglich das Cyclooctatrienon-nickel(0)-durochinon. Das Cyclooctatrienon besitzt aber, wie bereits erwähnt wurde, ein tiefliegendes unbesetztes Orbital, so daß die Übergänge in das langwellige Spektralgebiet verschoben werden.

Der $n \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang des freien Durochinons tritt in den Komplexen bei etwas längeren Wellen auf. Seine Intensität erhöht sich bei der Komplexbildung

erheblich und nimmt mit steigendem Dipolmoment der Komplexe zu. Es ist möglich, daß die stark polarisierten Sauerstoffatome in den Carbonylgruppen der Komplexe mit zunehmendem Dipolmoment immer stärker aus der Molekülebene abgewinkelt werden, was eine Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit hervorrufen würde (vgl. Tab. 4a)*:

Tabelle 4a. *Frequenz und Intensität (ϵ = molarer Extinktionskoeffizient) der $n \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergänge in Durochinonkomplexen, verglichen mit dem Dipolmoment der Komplexe in Benzol*

Zweitligand	$n \rightarrow 2b_{2g}$ ($m\mu$)	ϵ	Dipolmoment (Debye) [10]
Cyclooctatetraen	460	800	3.47
Cyclooctatrien	455	850	3.77
Dicyclopentadien.....	460	900	4.23
Cyclooctadien.....	445	1000	4.30

Die $n \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergänge in den Komplexen des Bicyclo-(2,2,1)-heptadiens und Cyclooctatrienons konnten nicht aufgefunden werden, da diese ebenso wie im Bis-durochinon-nickel(0) von dem Anstieg der nachfolgenden intensiven $3d \rightarrow 2b_{2g}$ - (CT-)Bande überdeckt werden. Die CT-Übergänge treten bei allen Komplexen mit hoher Intensität auf [$\epsilon = (0,5 \text{ bis } 1,4) \cdot 10^4$]. In Tab. 5 sind die Wellenlängen dieser Banden in Abhängigkeit von den Zweitliganden angegeben. Es ist ersichtlich, daß die CT-Übergänge in den Achtringkomplexen bei kürzeren Wellenlängen auftreten als in den übrigen Komplexen.

Der im Bis-durochinon-nickel(0) bei $307 m\mu$ liegende $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang findet sich in den Olefin-Durochinon-Ni(0)-Komplexen zwischen 292

und $322 m\mu$. Auf Grund der Symmetrie C_{2v} der typischsten Vertreter dieser Komplexe ist er hier symmetrienerlaubt. Tatsächlich ist seine Intensität in den meisten Fällen um rund den Faktor 10 größer als im Bis-durochinon-nickel(0). Dies bestätigt die Symmetriezuordnung für das gelöste Bis-durochinon-nickel-Molekül und schließt niederere Symmetrien mit Sicherheit aus. — Der $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang ändert auch in diesen Komplexen seine Lage nur geringfügig. Die von uns mit Vorbehalt einem $3d \rightarrow a_{1u}$ oder $3d \rightarrow 4p^*$ -Übergang zugeordnete Bande bei $225 m\mu$ im Bis-durochinon-nickel(0) tritt auch in den Durochinon-Olefinkomplexen mit hoher Intensität zwischen 225 und $238 m\mu$ auf. Das Termschema eines typischen Komplexes ist in Fig. 4c angegeben.

Im Spektrum des Cyclooctatrienon-durochinon-nickel(0) treten zwei neue Banden bei 290 und $262 m\mu$ auf, die sich zwanglos $3d \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zuordnen lassen. Die $n \rightarrow 2b_{2g}$ und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge können nicht beobachtet werden, da sie von intensiven Banden überdeckt werden (Fig. 5).

* So ist z. B. auch das Sauerstoffatom im Cyclopentadienyl-Kobalt-Tetramethylcyclopentadienon um 9° aus der Molekülebene abgewinkelt [vgl. L. F. DAHL u. D. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **83**, 752 (1961)]. Es handelt sich hier vermutlich um einen elektrostatischen Abstößungseffekt.

Tabelle 5. *Wellenlängen der CT-Übergänge in Abhängigkeit von den Zweitliganden*

Zweitligand	CT-Übergang ($m\mu$)
Durochinon	398
Bicyclo-(2,2,1)-heptadien ..	390
endo-Dicyclopentadien ...	375
Cyclooctatrienon	371
Cyclooctadien (1,5)	369
Cyclooctatrien (1,3,5)	365
Cyclooctatetraen	361

Cyclooctadien(1,5)-Komplexe des Nickels mit anderen Chinonen. Die Absorptionsspektren der Cyclooctadien(1,5)-Komplexe des Nickels mit Trimethylchinon, *d*, *l*- α -Tocochinon (Vitamin-E-Chinon; vgl. [12]) und mit 2,5- bzw. 2,6-Dimethyl-

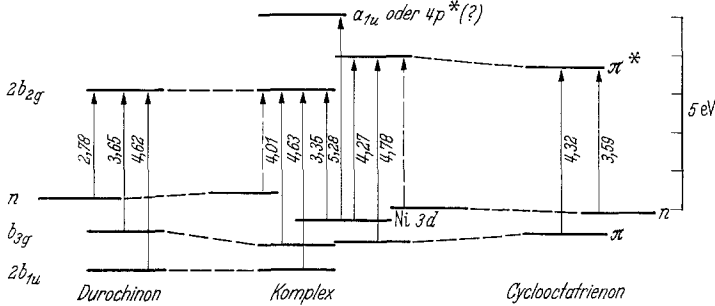


Fig. 5. Termschema von Cyclooctatrienon-durochinon-nickel(0)

chinon sind denen der Durochinonkomplexe sehr ähnlich. Bandenlagen, Intensitäten und Zuordnungen sind in Tab. 6 angegeben. Zur besseren Übersicht werden auch hier wieder die Termsymbole für das isolierte *p*-Chinon verwendet.

Tabelle 6. Absorptionsspektren von Cyclooctadien(1,5)-Ni(0)-Komplexen des Trimethylchinons, Tocochinons und der Xylochinone (in CHCl_3), verglichen mit den Spektren der freien Chinone. Mol. Extinktionskoeffizienten in Klammern

Chinon bzw. Komplex	$n \rightarrow 2b_{2g}$	$CT (3d \rightarrow 2b_{2g})$	$b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$	$2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$
Trimethylchinon	430 (30)		338 (290)	263 (16200)
Komplex	440 (1000)	368 (14500)	300 (10000)	265 (13400)
<i>d</i> , <i>l</i> - α -Tocochinon	425 (30)		340 (310)	270 (19400)
Komplex	432 (840)	368 (11900)	308 (7300)	260 (14200)
2,6-dimethyl- <i>p</i> -chinon	420 (35)		319 (230)	260 (20000)
Komplex	448 (800)	368 (9700)	296 (7500)	264 (9200)
2,5-dimethyl- <i>p</i> -chinon	420 (30)		320 (200)	261 (20000)
Komplex	440 (600)	367 (9000)	296 (7000)	263 (9600)

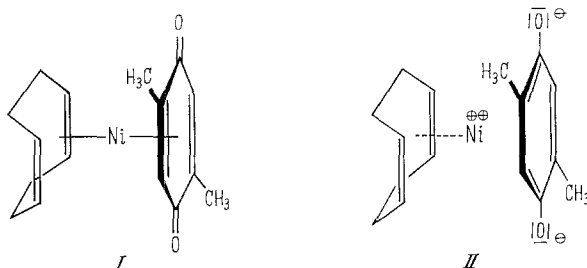
Der $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang ist wiederum etwas nach kürzeren Wellen verschoben (23 bis 38 $m\mu$ im Vergleich zum freien Chinon), während der $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ -Übergang durch die Komplexbildung kaum mehr beeinflußt wird. Die *CT*-Banden liegen ähnlich wie beim Cyclooctadien(1,5)-durochinon-nickel(0). Auffällig ist, daß die Intensitäten der Übergänge in den Komplexen der Dimethylchinone z. T. erheblich geringer sind als in den Durochinon- oder Trimethylchinonkomplexen. So sinkt z. B. die Intensität der $2b_{1u} \rightarrow 2b_{2g}$ -Bande bei den Xylochinonkomplexen bis

auf $\varepsilon = 9200$ ab, obwohl die gleiche Bande in den freien Chinonen ein ε von 20000 (Durochinon: 14400) aufweist. Auf dieses Phänomen kommen wir im Abschnitt **D** zurück.

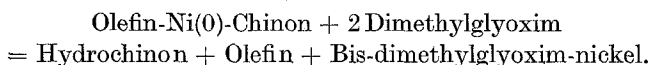
D. Magnetismus

Nach der einfachen Theorie der Molekülzustände sollten alle hier beschriebenen Nickelkomplexe einen Singulett-Grundzustand besitzen. Da der Abstand zum nächsthöheren unbesetzten Orbital wesentlich größer als kT ist, wäre auch eine teilweise thermische Besetzung dieses Zustandes nicht möglich, so daß alle Komplexe diamagnetisch sein müßten. Während dies für Bis-durochinon-nickel (0) und die Nickel-Olefin-Komplexe des Durochinons der Fall ist, ergaben magnetische Messungen an den Komplexen des 2,6- und 2,5-Dimethylchinons Paramagnetismus entsprechend 1,5 und 2,75 B.M. Im Hinblick auf die Größe der gemessenen Momente muß geschlossen werden, daß es sich hier um eine Stoffeigenschaft handelt, die mit der bisherigen Bindungsvorstellung allein nicht erfaßt werden kann. Bei der Behandlung im Rahmen der LCAO-MO-Theorie wurden nur Orbitalwechselwirkungen zwischen neutralen Chinon- und Olefinmolekülen und dem nullwertigen Nickelatom berücksichtigt. Das kovalente Bindungsmodell reicht jedoch zur Deutung des magnetischen Verhaltens der Dimethylchinonkomplexe nicht mehr aus. Diese Komplexe liegen unmittelbar an der Grenze der Existenzmöglichkeit von Ni(0)- und Ni(II)-Verbindungen. Es ist daher anzunehmen, daß die totale Wellenfunktion für den Grundzustand der Komplexe bereits einen starken ionischen Beitrag enthält. Ähnlich wie in bestimmten Elektronendonator-Akzeptorkomplexen muß somit hier eine intermolekulare Mesomerie angenommen werden, die durch die Grenzstrukturen I und II wiedergegeben werden kann:

In II liegt ein Hydrochinondianion neben einem paramagnetischen Ni(II)-Ion vor; zwischen beiden Ionen dürften im wesentlichen nur elektrostatische Anziehungskräfte wirken. Nimmt man für das magnetische Moment des Ni(II)-Ions in II einen plausiblen



Wert an (etwa 3,2 B.M.), so folgt, daß der polare Strukturanteil in den Dimethylchinonkomplexen bereits sehr groß ist. Diese Verbindungen sollten sich daher auch noch in anderer Hinsicht von den überwiegend kovalenten Durochinonkomplexen unterscheiden. In Struktur II liegt ein Ionenpaar vor. Es wäre daher zu fordern, daß die Komplexe über diese Struktur hinweg glatt mit Dimethylglyoxim nach der Gleichung reagieren sollten:



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion könnte somit als Maß für den ionischen Bindungsanteil dienen. In Tab. 7 sind die Ergebnisse von Geschwindigkeitsmessungen (in Äthanol-Tetrahydrofuran, 1:1) wiedergegeben. Die Reaktion des

paramagnetischen Cyclooctadien(1,5)-2,5-dimethylchinon-nickels mit Dimethylglyoxim läuft demnach um den Faktor 7 rascher als die des entsprechenden diamagnetischen Durochinonkomplexes.

Auch das Cyclooctadien(1,5)-trimethylchinon-nickel(0) reagiert relativ rasch mit Dimethylglyoxim. Es erwies sich im festen Zustand zwar als schwach paramagnetisch, doch zögern wir, diesem Wert ($\mu_{\text{gef.}} = 0,95$ B. M.) physikalische Realität zuzubilligen, da er auch durch paramagnetische Verunreinigungen hervorgerufen sein könnte.

Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Dimethylglyoxim hängt nicht nur von der Elektronenaffinität der Chinone, sondern auch noch von den olefinischen Zweitliganden ab, wie ebenfalls aus Tab. 7 ersichtlich ist.

Tabelle 7. *Relative Geschwindigkeit (RG) der Reaktion von Ni(0)-Chinonkomplexen mit Dimethylglyoxim in Äthanol-Tetrahydrofuran (1:1) bei 17° [RG des Cyclooctadien (1,5)-2,5-dimethylchinon-nickels = 100]. Normal-Redoxpotentiale der Chinone*, magnetische Daten und ungef. Zersetzungspunkte der Komplexe zum Vergleich*

Komplex	R. G.	ϵ_N (V)	$\mu_{\text{eff.}}$	Zers. P.
Bis-durochinon-nickel(0)	0		0	205°
Cyclooctadien(1,5)-durochinon-Ni(0)	14		0	205°
Cyclooctatrien(1,3,5)-durochinon-Ni(0)	22	0,48	0	151°
Cyclooctatetraen-durochinon-Ni(0)	30		~0	165°
Dicyclopentadien-durochinon-Ni(0)	33		~0	137°
Cyclooctadien (1,5)-trimethylchinon-Ni(0)	55	0,527	0,95 (?)	120°
Cyclooctadien (1,5)-2,5-dimethylchinon-Ni	100	0,590	2,75	150°

* Werte aus W. MANSFIELD CLARK, „Oxydation-Reduction Potentials of Organic Systems“, Baltimore: The Williams & Wilkins Co. 1960.

Schließlich finden sich Hinweise für die Anwesenheit ionischer Bindungsanteile auch in den Absorptionsspektren. Es ist leicht einzusehen, daß die Intensität der Chinon- und Charge-Transfer-Übergänge in den polaren Komplexen der Xylochinone geringer sein müßten als in den überwiegend „kovalenten“ Durochinonkomplexen. Diese Erwartung wird durch das Experiment voll erfüllt (vgl. Tab. 6).

E. Schlußfolgerungen

Die voranstehenden Ausführungen zeigen, daß man die Absorptionsspektren von π -Komplexen des Nickels mit Chinonen und Olefinen und den Diamagnetismus der Durochinon-Komplexe im Rahmen der einfachen LCAO-MO-Näherung deuten kann. Berücksichtigt man, daß am Grundzustand der Komplexe mit zunehmender Elektronenaffinität der Chinonkomponente auch ionische Strukturen teilnehmen können, so läßt sich auch der aufgefundene Paramagnetismus der Komplexe des 2,6- und 2,5-Dimethylchinons verstehen. Es kann kein Zweifel mehr bestehen, daß das Nickelatom in den Durochinonkomplexen tatsächlich „nullwertig“ ist. In den Dimethylchinonkomplexen ist das Nickelatom zwar nicht mehr nullwertig, auf Grund der magnetischen Momente und der Tatsache, daß immer noch Charge-Transfer-Übergänge beobachtet werden können, aber auch noch nicht „zweiwertig“. Strenggenommen müßten hier Zwischenwertigkeiten angenommen werden. Der ionische Bindungsanteil erreicht im Komplex des 2,5-Dimethylchinons offenbar eine gerade noch eben zulässige Größe. So gelingt es

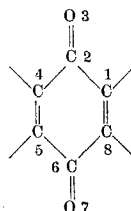
nicht mehr, einen analogen Komplex des 2,3-Dimethylchinons darzustellen, da hier bereits eine vollständige Oxydation des Nickels erfolgt [11]. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Reaktion von Cyanäthylenderivaten mit Nickelcarbonyl. Während Acrylnitril, Dicyan- und Tricyanäthylene noch π -Komplexe mit Nickel bilden, oxydiert Tetracyanäthylen zum Ni(II), so daß nurmehr salzartige Reaktionsprodukte isoliert werden können [13].

Wir möchten an dieser Stelle den Herren Dr. D. A. BROWN (Dublin, Irland) und H. VON HIRSCHHAUSEN (Frankfurt a. M.) für wertvolle Diskussionen und Anregungen und die Kontrolle eines Teiles unserer Rechnungen herzlich danken. Gleichzeitig nehmen wir die Gelegenheit wahr, dem Direktor unseres Instituts, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und deren großzügige Förderung unseren tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Anhang

1. *Energien und Koeffizienten der Molekülzustände von p-Benzochinon.* Die Rechnung wurde mit den im Text (vgl. S. 173) angegebenen Parametern durchgeführt.

Zustand	Energie (β)	MO-Koeffizienten							
		C_1	C_2	C_3	C_4 ($=\pm C_1$)	C_5 ($=\pm C_1$)	C_6 ($=\pm C_2$)	C_7 ($=\pm C_3$)	C_8 ($=\pm C_1$)
$1b_{1u}$	3.0000	0.1890	0.3780	0.5345	+	+	+	+	+
$1b_{2g}$	2.8556	0.1835	0.3405	0.5672	+	-	-	-	-
$2b_{1u}$	1.4142	-0.3970	-0.1644	0.3970	-	-	-	+	-
b_{3g}	1.0000	0.5000	0	0	-	-	0	0	+
$2b_{2g}$	0.3217	-0.3164	-0.4185	0.3526	+	+	+	-	+
a_{1u}	-1.0000	0.5000	0	0	-	+	0	0	-
$3b_{1u}$	-1.4142	0.2380	-0.5746	0.2380	+	+	-	+	+
$3b_{2g}$	-2.1773	0.3770	-0.4412	0.1494	+	-	+	-	-



2. *Überlappungsintegrale.* Die Überlappungsintegrale wurden unter Zuhilfenahme der Tabellen von H. H. JAFFÉ [4, 5], L. LEIFER, F. A. COTTON und J. R. LETO [6] und D. A. BROWN [7] ermittelt, wobei für das Kohlenstoff- und das Nickelatom die Slaterschen Regeln angewendet wurden. Der Einfachheit halber wurden für die Sauerstoffatome die Parameter des Kohlenstoffs verwendet. Zur Illustration geben wir an dieser Stelle nur die Formel (3) zur Berechnung von $S(b_{3g}-3d_{yz})$ an:

$$S(b_{3g}-3d_{yz}) = \sum_{j=1}^8 C_{ij} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 2 \Theta_j \cos \Theta_j S_j(2p_{\sigma} 3d_{\sigma}) - \cos 2 \Theta_j \sin \Theta_j S_j(2p_{\pi} 3d_{\pi}) \right] \cdot \cos \varphi_r$$

Es bedeuten C_{ij} die MO-Koeffizienten des i -ten Chinonorbitals und des j -ten Kohlenstoff- (bzw. Sauerstoff-)atoms, Θ_j den Winkel zwischen der z -Achse und dem j -ten Chinon-Atom. $S_j(2p_{\sigma} 3d_{\sigma})$ und $S_j(2p_{\pi} 3d_{\pi})$ sind die entsprechenden Überlappungsintegrale und φ_r der Winkel zwischen der positiven y -Achse und der Projektion des Strahls vom Ursprung zum j -ten Chinon-Atom in der xy -Ebene. $S(b_{3g}-3d_{yz})$ ist das entsprechende Gruppenüberlappungsintegral.

Die S -Werte für die verschiedenen Orbitale des Chinons und des Nickelatoms sind nachfolgend aufgeführt; zur Ermittlung der entsprechenden Zahlen für die Wechselwirkung von

zwei Chinonorbitalen mit einem Nickelorbital muß mit dem Faktor $\sqrt{2}$ multipliziert werden.
 Metall-C- (bzw. -O-)Abstände: $M-C_1 = M-C_2 = M-C_4 = M-C_5 = M-C_6 = M-C_8 = 2.1 \text{ \AA}$.
 $M-O_3 = M-O_7 = 3.1 \text{ \AA}$.

Atom-Überlappungsintegrale:

i	$\varrho(4s, 4p)$	$\varrho(3d)$	$S(2p, 4s)$	$S(2p\sigma, 3d\sigma)$	$S(2p\pi, 3d\pi)$	$S(2p\sigma, 4p\sigma)$	$S(2p\pi, 4p\pi)$
1, 2, 4, 5, 6, 8	5.4	8.22	0.150	0.123	0.059	0.168	0.186
3, 7	8.0	12.1	0.115	0.021	0.006	0.175	0.064

σ, π bezeichnen Bahnmomentkomponentenbeträge von 0 bzw. 1 bezüglich der Kernverbindungsline.

Die Parameter t betragen für die einzelnen Orbitaltypen:

$$t(2p, 4s) = t(2p, 4p) = 0.195; t(2p, 3d) = -0.2154.$$

Zur Definition von ϱ und t vgl. z. B. [5].

Gruppenüberlappungsintegrale.

$S(1b_{1u}-4s)$	0.230	$S(1b_{2g}-3d_{xz})$	0.0904
$S(2b_{1u}-4s)$	-0.166	$S(2b_{2g}-3d_{xz})$	-0.114
$S(3b_{1u}-4s)$	0.005	$S(3b_{2g}-3d_{xz})$	-0.0124
$S(1b_{1u}-4p_z)$	0.0095	$S(1b_{1u}-3d_{x^2-y^2})$	0.074
$S(2b_{1u}-4p_z)$	-0.020	$S(2b_{1u}-3d_{x^2-y^2})$	0.023
$S(3b_{1u}-4p_z)$	0.002	$S(3b_{1u}-3d_{x^2-y^2})$	-0.029
$S(1b_{1u}-3d_{z^2})$	-0.0085	$S(a_{1u}-3d_{xy})$	0.0912
$S(2b_{1u}-3d_{z^2})$	0.0024	$S(b_{2g}-4p_y)$	0.2106
$S(3b_{1u}-3d_{z^2})$	0.0052	$S(b_{3g}-3d_{yz})$	0.146
$S(1b_{2g}-4p_x)$	0.299		
$S(2b_{2g}-4p_x)$	-0.127		
$S(3b_{2g}-4p_x)$	0.0001		

3. *Auswahlregeln.* Es soll hier nur gezeigt werden, daß der im isolierten Chinonmolekül verbotene Übergang $b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$ bei der Symmetrie D_{2h} von Bis-durochinon-nickel(0) ebenfalls verboten, bei der Symmetrie D_{2d} dagegen erlaubt ist. Das direkte Produkt der Darstellungen der Eigenfunktionen von Grundzustand und angeregtem Zustand muß daher mindestens eine Darstellung enthalten, nach der sich die Ortsvektoren transformieren (d. h. bei der Symmetrie D_{2h} nach B_{1u}, B_{2u} oder B_{3u} und bei Symmetrie D_{2d} nach E und B_2):

Übergang	Symmetrie von		Bemerkung
	Grundzust.	angeregt. Zust.	
a) Symmetrie D_{2h} :			
$1b_{3g} \rightarrow 2b_{2g}$	A_g	B_{1g}	x, y, z verboten
$1b_{3g} \rightarrow 2b_{3u}$	A_g	A_u	x, y, z verboten
$1b_{2u} \rightarrow 2b_{3u}$	A_g	B_{1g}	x, y, z verboten
$1b_{2u} \rightarrow 2b_{2g}$	A_g	A_u	x, y, z verboten
b) Symmetrie D_{2d} :			
$4e \rightarrow 2e$	A_1	A_1	x, y, z verboten
$4e \rightarrow 2e$	A_1	$+A_2$	x, y, z verboten
$4e \rightarrow 2e$	A_1	$+B_1$	x, y, z verboten
$4e \rightarrow 2e$	A_1	$+B_2$	z -erlaubt

4. *Elektronenspektren.* Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer UV-Spektrophotometer vom Typ Spectracord 4000 A aufgenommen. Die Spektren sind z. T.

in Fig. 3, die Bandenlagen und Intensitäten in den Tab. 4 und 6 wiedergegeben. Die Spektren wurden im Falle des Bis-durochinon-nickel(0) und des Cyclooctatrien(1,3,5)-durochinon-nickel(0) auch in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Es wurden dabei nur geringfügige Lösungsmittelleffekte beobachtet.

5. *Magnetische Messungen* (durchgeführt von A. SÆFF und H. MÖDL, Technische Hochschule München). Die magnetischen Daten wurden nach der Methode von GOUY gewonnen; als Eichsubstanz diente $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$. Die Messungen wurden bei drei Temperaturen und, zur Eliminierung möglicher ferromagnetischer Verunreinigungen, bei verschiedenen Feldstärken durchgeführt. Die effektiven Momente wurden aus den korrigierten Suszeptibilitäten unter Anwendung des Curie-Weißschen Gesetzes berechnet; die Ergebnisse sind tabellarisch aufgeführt:

Ergebnisse der magnetischen Messungen an Nickel-Cyclooctadien(1,5)-Komplexen des Trimethylchinons und der Dimethylchinone. $\chi_{\text{kor.}}$ ist die Suszeptibilität (in $cm^3 \cdot g^{-1} \cdot 10^{-6}$) nach Anbringung der diamagnetischen Korrektur

Komplex	T (°Kelvin)	$\chi_{\text{kor.}}$	$\mu_{\text{eff.}}$ (B.M.)
Cyclooctadien(1,5)-trimethylchinon-nickel(0)	293	1.0 ± 0.2	0.95 ± 0.1
	193	1.4 ± 0.2	
	90	2.7 ± 0.4	
Cyclooctadien(1,5)-2,6-dimethylchinon-nickel(0)	291	3.2 ± 0.3	1.52 ± 0.05
	193	4.7 ± 0.4	
	90	9.0 ± 0.5	
Cyclooctadien(1,5)-2,5-dimethylchinon-nickel(0)	291	9.7 ± 0.5	2.75 ± 0.15
	193	13.3 ± 0.7	
	90	26.0 ± 1.0	

6. *Reaktion der Komplexe mit Dimethylglyoxim*. Zur Ermittlung der relativen Geschwindigkeit der Reaktion von Dimethylglyoxim mit den Nickelkomplexen wurden 0.1 mMol der entsprechenden Verbindungen in 2 cm^3 absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde mit 4 cm^3 einer Dimethylglyoxim-Lösung in abs. Tetrahydrofuran versetzt, die 0.772 g des Reagens in 100 cm^3 enthält. In Tetrahydrofuran findet bei Raumtemperatur praktisch keine Umsetzung statt. Erst auf Zusatz von 6 cm^3 absoluten Äthanol begann die Reaktion langsam abzulaufen. Die abgeschiedenen Mengen Bis-dimethylglyoxim-nickel wurden nach 17stündiger Reaktionsdauer durch Wägung bestimmt.

Literatur

- [1] BROWN, D. A.: J. chem. Physics **29**, 1086 (1958).
- [2] — J. inorg. nuclear Chem. **10**, 39, 49 (1959).
- [3] DUNITZ, J. D., and L. E. ORGEL: J. chem. Physics **23**, 954 (1955).
- [4] JAFFÉ, H. H.: J. chem. Physics **21**, 258 (1953).
- [5] —, and G. O. DOAK: J. chem. Physics **21**, 196 (1953).
- [6] LEIFER, L., F. A. COTTON and J. R. LETO: J. chem. Physics **28**, 364 (1958).
- [7] ORGEL, L. E.: Trans: Faraday Soc. **52**, 1172 (1956).
- [8] PAULING, L., and W. G. WHELAND: J. Am. chem. Soc. **57**, 2086 (1935).
- [9] SCHRAUZER, G. N., u. H. THYRET: Z. Naturforsch. **16b**, 353 (1961).
- [10] — — Z. Naturforsch. **17b**, 73 (1962).
- [11] — — Chem. Ber. (Im Erscheinen).
- [12] — — Angew. Chem. **74**, 488 (1962).
- [13] — —, S. EICHLER und D. A. BROWN: Chem. Ber. **95**, 2755 (1962).

(Eingegangen am 13. November 1962)