

b) In Chloroform: 70 ccm Chloroform werden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man löst 27 g (0.25 Mol) *p*-Benzochinon und 65 g (0.5 Mol) β -Amino-crotonsäure-äthylester in 50 ccm Chloroform und bringt beide Lösungen durch weiteren Chloroformzusatz auf gleiche Volumina. Im Verlaufe von 5 Stdn. läßt man die Lösungen möglichst gleichmäßig nebeneinander der siedenden Reaktionsmischung zutropfen; das gebildete Reaktionswasser wird abgeschieden. Hernach erhitzt man noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. und läßt dann erkalten. Ausb. 29–32 g (53–58% d. Th.). Schmp. wie oben.

1-Benzyl-2-methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol (II): 11 g (0.1 Mol) *p*-Benzochinon und 22 g (0.1 Mol) β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester werden mit etwa 150 ccm Chloroform als Lösungsmittel, wie soeben beschrieben, zur Reaktion gebracht; der Chinonlösung setzt man noch 0.5–1 ccm 80-proz. Ameisensäure zu. Das Reaktionsprodukt wird aus Äthanol oder Chloroform umkristallisiert. Ausb. 15–18 g (49–58% d. Th.). Schmp. 198–199° (Lit.²: 195°).

$C_{19}H_{19}NO_3$ (309.4) Ber. C 73.77 H 6.19 N 4.53 Gef. C 74.12 H 6.16 N 4.57

HEINZ P. FRITZ, WOLFGANG LÜTTKE, HANS STAMMREICH
und ROBERTO FORNERIS

Notiz über IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur des Di-benzol-chroms und seines Kations

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Universität München,
für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. und dem
Departamento de Física, Universidade de São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 29. Oktober 1959)

Für das von E. O. FISCHER und W. HAFNER¹⁾ erstmals dargestellte Di-benzol-chrom war durch Kristallstrukturuntersuchungen²⁾ und durch Dipolmomentmessungen³⁾ eine zentrosymmetrische Doppelkegel- oder „sandwich“-Struktur gefunden worden. Die theoretische Diskussion hat dann für die Bindungsverhältnisse und die darin begründeten feineren Struktureigenschaften vor allem die beiden folgenden Vorstellungen entwickelt:

Während man einerseits die Verknüpfung des Zentralatoms mit dem einzelnen Benzol-liganden in 3 bevorzugten Richtungen erfolgend annahm, wurde andererseits eine völlig gleichartige Bindung sämtlicher Ring-Kohlenstoff-Atome über ihre π -Elektronen an das Metall postuliert, nachdem die frühere Auffassung der Ein-Elektronenbindung (wie sie auch für Ferrocen vorgeschlagen wurde) heute als überholt gilt⁴⁾.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, zwischen den durch diese Vorstellungen nahegelegten Eigensymmetrien des Gesamtkomplexes und auch der Einzelliganden experimentell durch Aufnahme und Analyse des Schwingungsspektrums zu entscheiden.

1) Z. Naturforsch. **10b**, 665 [1955].

2) E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 142 [1956].

3) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 236 [1956].

4) Vgl. hierzu: E. O. FISCHER und H. P. FRITZ in EMÉLEUS-SHARPE, *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, vol. I, 55–115, Academic Press Inc., New York 1959.

Da demnächst auch R. G. SNYDER⁵⁾ über die Spektren des Di-benzol-chroms berichten wird, teilen wir im folgenden unsere bisherigen Versuche zur Klärung des oben erwähnten Problems mit. Wir untersuchten das Raman- und IR-Spektrum des $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]\text{J}$ sowie die IR-Spektren von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{D}_6)_2$, $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und teilen hier nur die Normalschwingungen der ersten beiden Verbindungen mit; bezüglich aller Einzelheiten, u. a. der Analyse der Kombinationsbanden und experimenteller Daten, sei auf eine umfassende Veröffentlichung verwiesen, die demnächst an anderer Stelle erscheinen wird.

1. ALLGEMEINE AUSWAHLREGELN

Von den für das Gesamtmolekül überhaupt in Betracht zu ziehenden Punktgruppen C_{6v} , D_{6d} , D_{3h} , C_{3v} , S_6 , D_{3d} und D_{6h} müssen alle bis auf die beiden letzten aus der weiteren Diskussion ausgeschlossen werden, da nur diese zwei mit der röntgenographisch²⁾ und jetzt auch spektroskopisch gesicherten Zentro-Symmetrie des Gesamtkomplexes (GK) verträglich sind.

Die Symmetrie D_{3d} könnte bei der eingangs erwähnten Dreizähligkeit der Bindung im GK auftreten; die Symmetrie D_{6h} würde einer Sechszähligkeit in der Verknüpfung des Zentralatoms mit seinen Liganden entsprechen.

Die Struktur des Di-benzol-chrom-Moleküls legt es nahe, die Normalschwingungen aufzuteilen in diejenigen des (als quasi-Drei-Massen-Modell mit starren Benzolringen betrachteten) Gesamtkomplexes einerseits und in die inneren Schwingungen der Benzolliganden andererseits. Die letzteren lassen sich aus den bekannten Normalschwingungen des freien Benzol-Moleküls⁶⁾ herleiten, wenn berücksichtigt wird, daß sie stets zweifach (als Gleich- und Gegentakt-Frequenz) auftreten. In der Numerierung der Ligandenfrequenzen folgen wir WILSON⁷⁾ und bezeichnen die Gleich- bzw. Gegentakt-Frequenzen durch die Indices s bzw. as . Für die sechs GK-Frequenzen ergeben sich anschließend die Nummern ν_{21} bis ν_{26} .

Wegen der Zentrosymmetrie muß für die Schwingungen des Komplexes das Alternativverbot gelten. Da jedoch für die inneren Schwingungen der Benzolliganden nur mit schwacher Kopplung zwischen Gleich- und Gegentakt-Bewegung zu rechnen ist, können für diese (evtl. nur geringe) Frequenzaufspaltungen, d. h. Pseudokoinzidenzen (Ps.K.), erwartet werden. Tab. 1 bietet die allgemeinen Auswahlregeln für D_{6h} - und D_{3d} -Symmetrie, aus denen sich die Unterscheidungsmöglichkeiten ergeben.

Die genauere Betrachtung der hier nicht wiedergegebenen Auswahlregeln zeigt, daß für die Schwingungen des GK nach D_{6h} und D_{3d} die gleichen Auswahlregeln gelten, so daß hierdurch noch keine Unterscheidung zu geben ist. Sie ergibt sich erst durch die Auswahlregeln der Liganden (vgl. Tab. 1), besonders dadurch, daß bei D_{6h} -Symmetrie sechs E_g^+ -Grundschwingungen allein ohne Pseudokoinzidenzen Raman-aktiv zu erwarten sind, während bei D_{3d} alle Ligandenschwingungen als Pseudokoinzidenzen aufgefunden werden müssen.

Tab. 1. Allgemeine Auswahlregeln für die Punktgruppen D_{6h} und D_{3d}

D_{6h}	IR	Ra	ν, ia	Ps.K.	D_{3d}	IR	Ra	ν, ia	Ps.K.
Liganden	7	13	20	7	Liganden	17	17	6	17
GK	3	2	1	—	GK	3	2	1	—
Insgesamt	10	15	21	7	Insgesamt	20	19	7	17

⁵⁾ Erscheint demnächst in *Spectrochimica Acta*.

⁶⁾ C. K. INGOLD und Mitarbb., *J. chem. Soc. [London]*, **1936**, 912, 1210; **1946**, 222; S. BRODERSEN und A. LANGSETH, *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk.* **1**, no. 1 [1956].

⁷⁾ E. B. WILSON JR., *Phys. Rev.* **45**, 106 [1934].

2. DIE SCHWINGUNGSFREQUENZEN DES GK

Tab. 2 gibt zunächst die GK-Eigenschwingungen; eingeklammerte Werte stammen aus der Analyse der Kombinationsbanden.

Tab. 2. GK-Frequenzen von Di-benzol-chrom-Komplexen

Schwingungsform		Klasse	Aktiv.		$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{D}_6)_2$
symm. Valenz	ν_{21}	A_{1g}	p, ia	279	(280)	(255)	
Torsion	ν_{22}	A_{1u}	v, ia	(303)	(305)	(?)	
asymm. Valenz	ν_{23}	A_{2u}	v, M_z	415	459	423	
symm. Ring-Kipp	ν_{24}	E_g	dp, ia	333	(320)	(270?)	
asymm. Ring-Kipp	ν_{25}	E_u	v, M_{\perp}	466	490	479	
Deformation	ν_{26}	E_u	v, M_{\perp}	(144)	(140)	(?)	

Die Daten zeigen, daß für die GK-Schwingungen das Alternativverbot in der Tat streng gültig ist. Die Frequenzwerte liegen im gleichen Bereich, wie sie einerseits bei linearen, dreiatomigen Molekülen, wie etwa HgBr_2 ⁸⁾, und andererseits bei Cyclopentadienyl-Metall-Komplexen^{9,10)} beobachtet werden. Besonderes Interesse verdient der verhältnismäßig hohe Wert der spektral inaktiven, aus der Kombinationsbanden-Analyse gewonnenen Torsionsfrequenz, der auf eine relativ hohe Torsionsstabilität des GK hinweist und auf das Vorliegen mehrerer Bindungen zwischen dem Zentralatom und jedem der Liganden schließen läßt¹¹⁾.

3. DIE SCHWINGUNGSFREQUENZEN DER LIGANDEN

Tab. 3 bringt die Zahlenwerte sämtlicher im IR- und Raman-Spektrum beobachteter und darüber hinaus einiger weniger aus der Kombinationsbanden-Analyse errechneter Grundschwingungen. Die Betrachtung der Zahlenwerte der Tab. 3 zeigt, daß die ebenen Schwingungen der Liganden, wie zu erwarten, nur geringfügig (bis zu 50/cm) von denen des freien Moleküls abweichen. Für die nicht-ebenen Schwingungen werden dagegen stärkere Differenzen gegenüber den entsprechenden Daten des freien Moleküls festgestellt. (Vgl. z. B. ν_{11} : 673 → 795/790); dies erklärt sich zwanglos durch die Wirkung der Bindungskräfte zwischen Zentralatom und Liganden, die zur Stabilisierung des Molekülgerüsts gegenüber Verformungen hinsichtlich der Molekülebene führen. Den Auswahlregeln für die Punktgruppe D_{6h} völlig entsprechend, finden wir insgesamt sieben Pseudokoinzidenzen für Schwingungen der Liganden an den erwarteten Stellen im Spektrum (vgl. Tab. 3).

Die in der ausführlichen Veröffentlichung mitgeteilte Analyse aller beobachteten Banden und ihrer Kombinationsbeziehungen zeigt eindeutig, daß die gefundenen Frequenzen und ihre Aktivität ausschließlich mit den Auswahlregeln der Punktgruppe D_{6h} , nicht aber mit denen der D_{3d} -Symmetrie verträglich sind. Dies geht besonders aus der Anzahl derjenigen IR- und Raman-aktiven Banden hervor, die sich nur als Normalschwingungen, keinesfalls aber als Kombinationsbanden deuten lassen.

Ein weiteres Argument liefert die Betrachtung der sechs Ligandenfrequenzen der Klasse E_g^+ . Diese dürfen bei D_{6h} -Symmetrie keine Pseudokoinzidenzen mit IR-Frequenzen zeigen. Für drei von ihnen, nämlich 616, 1148 und 3074/cm, kann dies eindeutig, für die restlichen

⁸⁾ R. MECKE und F. KERKHOF, in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, I. Band, 2. Teil (Molekeln I), S. 232, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951.

⁹⁾ E. R. LIPPINCOTT und R. D. NELSON, Spectrochim. Acta 10, 307 [1958].

¹⁰⁾ H. P. FRITZ, Chem. Ber. 92, 780 [1959].

¹¹⁾ Zur Frage der inneren Torsion von Molekülen vgl. etwa E. B. WILSON JR., Adv. Chem. Phys. 2, 367 [1959].

drei nur mit allerdings großer Wahrscheinlichkeit aus der Kombinationsbanden-Analyse gefolgert werden.

Aus den vorstehenden Argumenten folgt, daß dem Di-benzol-chrom wie auch seinem Kation, soweit durch die Schwingungsspektren feststellbar, die Symmetrie D_{6h} zukommt. Die C- und H-Atome der Liganden müssen demnach in je einer, — möglicherweise einer gemeinsamen —, Ebene angeordnet sein und jeweils gleiche Abstände vom Zentralatom besitzen.

Tab. 3. Auswahlregeln und Grundschnwingungen des Benzols

Als freies Molekül (Gaszustand) ⁶⁾			Als Ligand mit D _{6h} -Symmetrie in [Cr(C ₆ H ₆) ₂] ⁺ , Spalten 6 und 10 Cr(C ₆ H ₆) ₂ , Spalten 7 und 11								
Symm.-Klasse u. Aktivität	Wilson-Nr.	Frequenzen in cm ⁻¹	Symm.-Klasse u. Aktivität	Gleichtakt (s)		Gegentakt (as)		Symm.-Klasse u. Aktivität	Frequenz-Nr.	Frequenzen in cm ⁻¹	
				Frequenz-Nr.	Frequenzen in cm ⁻¹	Frequenzen in cm ⁻¹	Frequenzen in cm ⁻¹				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
A _{1g}	1	993	A _{1g}	1 s	973	n. u.	A _{2u}	1 as	972	971	
p, ia	2	3073	p, ia	2 s	3095	n. u.	v, M _z	2 as	3040	3037	
A _{2g}	3	1350	A _{2g}	3 s			A _{1u}	3 as			
v, ia			v, ia				v, ia				
A _{2u}	11	673	A _{2u}	11 s	795	794	A _{1g}	11 as	790	n. u.	
v, M _z			v, M _z				p, ia				
B _{1u}	12	1010	B _{1u}	12 s			B _{2g}	12 as			
v, ia	13	3057	v, ia	13 s			v, ia	13 as			
B _{2g}	4	707	B _{2g}	4 s			B _{1u}	4 as			
v, ia	5	990	v, ia	5 s			v, ia	5 as	(950)		
B _{2u}	15	1146	B _{2u}	15 s			B _{1g}	15 as			
v, ia	14	1309	v, ia	14 s			v, ia	14 as			
E _g ⁺	6	606	E _g ⁺	6 s	616	n. u.	E _u ⁺	6 as	(630)		
dp, ia	9	1178	dp, ia	9 s	1148	n. u.	v, ia	9 as			
	8	1599		8 s	1620	n. u.		8 as	(1592)		
	7	3056		7 s	3074	n. u.		7 as			
E _u ⁺	16	398	E _u ⁺	16 s	(543)		E _g ⁺	16 as	420	n. u.	
v, ia	17	967	v, ia	17 s			dp, ia	17 as	940	n. u.	
E _g ⁻	10	846	E _g ⁻	10 s	805	n. u.	E _u ⁻	10 as	857	833	
dp, ia			dp, ia				v, M _⊥				
E _u ⁻	18	1037	E _u ⁻	18 s	1000	999	E _g ⁻	18 as	1004	n. u.	
v, M _⊥	19	1482	v, M _⊥	19 s	1430	1426	dp, ia	19 as	1440	n. u.	
	20	3064		20 s	3040	3037		20 as	3095	n. u.	

n. u. = nicht untersucht, eingeklammerte Werte wurden aus der Kombinationsbanden-Analyse errechnet.

Bei Untersuchungen der Substanzen in KBr-Preßlingen muß mit den Einflüssen des Kristallfeldes und mit einer Modifikation der Auswahlregeln gerechnet werden. Hierdurch

können verbotene Schwingungen aktiv werden. Um diesen Einflüssen zu begegnen, wurden die Raman-Messungen am $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{J}$ in Methanol-Lösung und die IR-Messungen am ungeladenen Komplex auch in CS_2 - und C_2Cl_4 -Lösung sowie als Dampf bei 210° vorgenommen. Die Messung des Raman-Spektrums des $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist beabsichtigt.

Unser Dank gebührt besonders Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER für sein stets förderndes Interesse an unserer Arbeit, die auf seine Anregung hin begonnen wurde. Herrn Prof. Dr. R. MECKE sind wir für seine fördernde Kritik sehr dankbar; ihm und Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danken wir für die Gelegenheit, an ihren Instituten Messungen durchführen zu können. Den Herren Dozent Dr. E. RUCH, München, Prof. Dr. H. C. LONGUET-HIGGINS und Dr. L. E. ORGEL, Cambridge, möchten wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen unseren besten Dank sagen.

Herrn Dr. R. G. SNYDER, Emeryville, Calif. USA, haben wir für die Möglichkeit zur Kenntnisnahme seines Manuskripts vor der Publikation sehr zu danken.

Eine wesentliche Förderung erfuhr unsere Arbeit durch die Beschaffung des Hexadeutero-benzols mit Mitteln der DR. KARL-MERCK-STIFTUNG, Darmstadt, der wir hierfür zu danken haben.

Endlich sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für ihre nachhaltige Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit Unterstützung des CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS, Rio de Janeiro, durchgeführt, dem wir für seine Hilfe verpflichtet sind.

© Verlag Chemie, GmbH. 1959

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte, auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 74 30, Wien 108750, Zürich VIII 470 55, Stockholm 741 37. Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.