

2. *Beschreibung der Zersetzungsapparatur:* Die Zersetzungsapparatur bestand aus einem 250 ccm fassenden Rundkolben, der mit einem Tropftrichter zur Aufnahme der Zersetzungsfüssigkeit versehen ist und über einen Tubus mit einer Töpler-Pumpe in Verbindung steht. Nach dem Evakuieren läßt man die Flüssigkeit dem im Kolben vorgelegten Produkt zu tropfen und bringt das entweichende Gas mit der Töpler-Pumpe in eine Gasbürette, die als Sperrflüssigkeit 50-proz. Kalilauge enthält. Die Gasanalysen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen, Modell 154, ausgeführt.

R. DIETER FISCHER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXXIII¹⁾

IR-spektroskopische Untersuchungen der ν -CO-Banden an Metallcarbonylkomplexen mit zentrisch- π -gebundenen organischen Ringsystemen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 27. August 1959)

Die systematische Untersuchung der ν -CO-Banden an Derivaten des $C_6H_6Cr(CO)_3$ und $C_5H_5Mn(CO)_3$ hinsichtlich Zahl und Lage der Absorptionen führt, vor allem in Verbindung mit den Dipolmomenten, zu Einblicken in die Bindungsverhältnisse der Komplexe. Das verschieden tiefen Eingreifen des Ring- π -Elektronensextetts in die Metall-Orbitale, die Polarität der Verbindungen sowie der Metall...C- und C...O-Bindungsgrad stehen in Zusammenhang mit diesen Größen. Selbst funktionelle Gruppen am koordinativ gebundenen Fünf- und Sechsring beeinflussen noch die ν -CO-Frequenz auf charakteristische Weise, so daß eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Ringsubstituenten und den CO-Gruppen über das Zentralatom hinweg anzunehmen ist. Eine Verteilung der negativen Formalladung des Metallatoms auf die Liganden und eine damit zusammenhängende Vorstellung von dem Zustandekommen des Dipolmoments werden erörtert.

Wie eine Reihe von Arbeiten²⁻⁴⁾ zeigt, geben infrarotspektroskopische Untersuchungen an Koordinationsverbindungen unter anderem Aufschluß über die Bindungsfestigkeit der Liganden sowie das elektronische Verhalten des Zentralmetalls. Bei substituierten Carbonylverbindungen ist es nun nicht allzu häufig möglich, die durch einen bestimmten Substituentenaustausch allein bewirkten Frequenzverschiebungen der ν -CO-Banden ohne tiefere geometrische Veränderungen am Molekül zu verfolgen.

¹⁾ XXXII. Mitteil.: E. O. FISCHER, N. KRIEBITZSCH und R. D. FISCHER, Chem. Ber. 92, 3214 [1959].

²⁾ F. A. COTTON, A. D. LIEHR und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 1, 175 [1955].

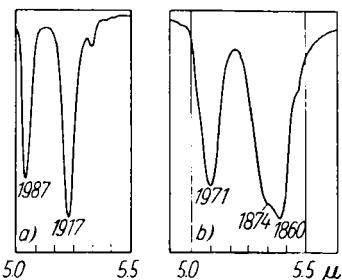
³⁾ J. CHATT, L. A. DUNCANSON und L. M. VENANZI, J. chem. Soc. [London] 1955, 4461; 1958, 3203; J. inorg. nucl. Chem. 8, 67 [1958].

⁴⁾ O. VOHLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1957.

Der rasch vorangeschrittenen präparativen Erschließung zahlreicher Derivate des Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyls $C_5H_5Mn(CO)_3$ ⁵⁾ und Benzol-chrom-tricarbonyls $C_6H_6Cr(CO)_3$ ⁶⁾ verdanken wir indessen seit einiger Zeit eine große Anzahl äußerst ähnlich gebauter Verbindungen, die sich voneinander meist nur durch Zahl und Art der Substituenten am koordinativ gebundenen organischen Ringsystem unterscheiden. Allen in dieser Arbeit untersuchten Komplexen gemeinsam ist ein zentrisch- π -gebundenes organisches Ringsystem mit π -Elektronensextett und die in ihrer Symmetrie wohl wenig veränderliche $Me(CO)_3$ -Gruppierung.

1. BANDENZAHL UND ZUORDNUNG

Die Abbild. 1, a) und b), zeigt den ν -CO-Bereich des $C_6H_6Cr(CO)_3$, aufgenommen in Lösung und als Festkörper in KBr eingebettet. Sein Aussehen ist charakteristisch



Abbild. 1
 ν -CO-Bereich des $C_6H_6Cr(CO)_3$
 a) Lösung in Cyclohexan
 b) KBr-Tablette

für viele Verbindungen des Typs $SM(CO)_3$, wobei S einen koordinativ dreibindigen organischen Ring oder auch drei einzelne, gleiche Liganden bedeutet. Beim $C_6H_6Cr(CO)_3$, seinen Derivaten mit einem oder mehreren Substituenten am Benzolring sowie auch dem $C_5H_5Mn(CO)_3$ und dessen bisher bekannten Substitutionsprodukten $R-C_5H_4Mn(CO)_3$ treten im Lösungsspektrum nur zwei sehr starke Banden auf, die ν -CO-Schwingungen zuzuordnen sind. Die längerwellige ist stets die intensivere der beiden. Sie zeigt in Aufnahmen von KBr-Preßlingen eine beachtliche Verbreiterung und häufig sogar eine Aufspaltung in zwei 10–20/cm voneinander entfernte Absorptionsmaxima (vgl. Abbild. 1b). Deren scharfes Hervortreten ist abhängig vom Zerteilungsgrad der Probe und offensichtlich durch die Präparationsmethode bedingt⁷⁾. Eine sehr ähnliche Aufspaltung tritt bereits im Lösungsspektrum bei solchen Verbindungen auf, deren in das Metallatom eingreifendes Ring- π -Elektronensextett offenbar nicht mehr völlig gleichmäßig ausgebildet ist; eine weitere Veränderung im KBr-Spektrum ist hier nicht festzustellen.

Auch die KBr-Spektren der Carbonylat-Anionen $[C_5H_5Cr(CO)_3]^{2-}$ und $[C_5H_5V(CO)_3]^{2-}$ sowie neutraler Komplexe wie $(NH_3)_3Cr(CO)_3$ zeigen im übrigen gleichfalls wie $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $C_6H_6Cr(CO)_3$ nur zwei ν -CO-Banden von unter-

5) E. O. FISCHER und K. PLESSKE, Chem. Ber. 91, 2719 [1958].

6) E. O. FISCHER, K. ÖFEL, H. ESSLER, W. FRÖHLICH, J. P. MORTENSEN und W. SEMMLINGER, Chem. Ber. 91, 2763 [1958]; B. NICHOLLS und M. C. WHITING, Proc. chem. Soc. [London] 1958, 153; J. chem. Soc. [London] 1959, 551; — G. NATTA, R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und E. SANTAMBROGIO, Chim. e Ind. 40, 1003 [1958].

7) Vgl. A. W. BAKER, J. physic. Chem. 61, 450 [1957], dort weit. Lit.

schiedlicher Breite und Intensität. Es liegt nahe, die erstmals von COTTON auf Cyclopentadienyl-metallcarbonyle des V, Mn und Co angewandte, „local symmetry“-Methode²⁾ auch auf Sechsring-Komplexe zu übertragen: Vernachlässigt man hiernach die Schwingungskopplung zwischen der $\text{Me}(\text{CO})_3$ -Gruppe und dem organischen Ringsystem, so sind für die $\text{Me}(\text{CO})_3$ -Gruppe selbst, die zumindest in den Stammverbindungen C_{3v} -Symmetrie besitzt⁸⁾, zwei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zu erwarten, von denen eine der Rasse A_1 , die andere der Rasse E angehören sollte²⁾.

Welche der beiden beobachteten Banden der A_1 -Schwingung zuzuordnen ist, läßt sich vorerst nicht schlüssig festlegen. Jedoch ordnen sowohl N. J. HAWKINS und Mitarbb.⁹⁾, als auch J. P. MATHIEU¹⁰⁾ der vollsymmetrischen ν -CO-Schwingung des $\text{Cr}(\text{CO})_6$, des Grundkörpers der $\text{SCr}(\text{CO})_3$ -Derivate, die kurzwelligste, hier ramanaktive Bande zu.

Die Tatsache, daß die kurzwelligste Bande der hier untersuchten Verbindungen niemals eine Aufspaltung zeigt, selbst nicht bei stark unsymmetrischen Komplexen wie Naphthalin-, Anthracen- und Fluoren-chrom-tricarbonyl¹¹⁾, deutet demnach wohl darauf hin, daß sie der symmetrischen A_1 -Schwingung angehört. Auch das unterschiedliche Aussehen von KBr - und Lösungsspektrum spricht eher für eine Entartung der längerwelligen Bande.

Diese Entartung scheint in bestimmten Fällen aufgehoben zu sein, wie das schon erwähnte Auftreten einer dritten Bande bei den Komplexen mit kondensierten und heterocyclischen Aromaten¹²⁾, Cycloheptatrien¹³⁾, Cyclooctatrien¹⁴⁾ sowie dem $[\text{C}_7\text{H}_7]^{15,16}$ -Kation andeutet; nicht dagegen überraschenderweise bei Verbindungen mit Substituenten am koordinativ gebundenen C_6H_6 - oder C_5H_5 -Ring, auch nicht bei solchen von größerer Masse und Raumerfüllung wie etwa der $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ oder C_6H_5 -Gruppe (vgl. Tab. 3 *)).

Die Aufspaltung der zweiten, längerwelligen Bande beträgt bei den sieben- und achtgliedrigen Cyclotrienen, die konjugationsunterbrechende Methylengruppen im Ring enthalten, rund $24/\text{cm}$; ähnlich groß ist sie nur noch bei den Komplexen mit Anthracen und Methylpyridin. Die übrigen bisher bekannten Verbindungen mit kondensierten Aromaten und Thiophen, in deren Ringsystemen noch weitgehend unblockierte Mesomerie besteht, zeigen nur eine etwa halb so große Aufspaltung, die vermutlich von der geringen Ungleichmäßigkeit des π -Elektronensextetts herrührt,

8) J. SHERIDAN, A. P. COX und J. K. TYLER, Nature [London] **183**, 1182 [1959]; – P. CORRADINI und G. ALLEGRA, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2271 [1959]; F. C. WILSON und D. P. SHOEMAKER, Int. Union of chrys. 4th Int. Congr. Montreal 1957, Abstr., S. 54.

9) N. J. HAWKINS, H. C. MATTRAW, W. W. SABOL und D. R. CARPENTER, J. chem. Physics **23**, 2422 [1955].

10) J. inorg. nucl. Chem. **8**, 48 [1958].

11) E. O. FISCHER und N. KRIEBITZSCH, noch unveröffentlicht.

12) Vgl. I. c.¹⁾; E. O. FISCHER und K. ÖFEL, Z. Naturforsch. **13b**, 458 [1958]; Chem. Ber. **91**, 2395 [1958]; z. T. noch nicht veröffentlicht.

13) Vgl. E. W. ABEL, M. A. BENNETT, R. BURTON und G. WILKINSON, J. chem. Soc. **1958**, 4559.

14) E. O. FISCHER, C. PALM und H. P. FRITZ, Chem. Ber. **92**, 2695 [1959].

15) H. J. DAUBEN und L. R. HONNEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5570 [1958].

16) E. O. FISCHER und C. PALM, noch unveröffentlicht.

*) Wie neuere Messungen mit LiF-Optik zeigen, scheinen hingegen stärker elektronenliefernde Gruppen wie -NH_2 und $\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ eine schwache Aufspaltung zu bewirken, der Phenylrest jedoch nur noch eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der ursprünglichen Bande.

welche auch die verschiedenen großen C...C-Bindungsabstände in den freien Aromatenringen wirkt.

Auffällig groß ist nach Tab. 6 der Bandenabstand bei den Komplexen mit dem kationischen Siebenring ($C_7H_7^+$), dem $[(C_7H_7)Mo(CO)_3][BF_4]^{15)}$ und $[(C_7H_7)Fe(CO)_2][BF_4]^{16)}$. Handelte es sich bei diesen Verbindungen um das quasiaromatische Tropylium-Ion¹⁷⁾ als Komplexpartner des Zentralmetalls, so sollten, wie in den Verbindungen mit $C_5H_5^+$ und C_6H_6 , nur zwei ν -CO-Banden erscheinen. Außerdem liegt die für C...C-Mehrsachbindungen in π -Komplexen charakteristische, zwischen 1400 und 1475/cm auftretende Absorption in dem schon bekannten, echten Tropyliumkomplex des Platins¹⁸⁾ rund 70/cm höher als in den beiden genannten Verbindungen. Die Möglichkeit einer lokalisierten positiven Ladung des Kationkomplexes, wie sie auch aus der Darstellungsweise der Verbindungen¹⁵⁾ verständlich wäre, bleibt daher noch offen.

2. SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DIE ν -CO-FREQUENZEN

Das aromatische Ringsystem, welches auf die $Me(CO)_3$ -Gruppe als Elektronendonator wirkt, besitzt je nach Ringgröße und Substituenten einen etwas wechselnden π -Donor-Charakter. Unter der Annahme einer elektronischen Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen des Ringsystems und den Valenzelektronen des $Me \dots C \dots O$ -Bindungssystems sollte sich der Substituenteneinfluß daher auch auf den Bindungszustand der Carbonylgruppen und damit auf die ν -CO-Schwingungen auswirken.

Die Tab. 1-4 zeigen, daß sich die CO-Frequenzen tatsächlich mit wechselnden Substituenten am Fünf- und Sechsring charakteristisch verschieben. Insbesondere auch Lösungsaufnahmen in Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff mittels LiF-Optik

Tab. 1. ν -CO-Frequenzen verschiedener Fünfringderivate. Aufnahmen in KBr

Komplex	ν -CO-Frequenzen (cm ⁻¹)				Hammett-Wert
$(C_6H_5)_2(OH)C-C_5H_4Mn(CO)_3$	2013	1927	1912 (sh)		
$CH_3-C_5H_4Mn(CO)_3$	2016	1923 (breit)			-0.170
$C_5H_5Mn(CO)_3$	2030	1946	C_6H_{12} -Lösung		
NOH	2018	1919 (sehr breit)			0.00
$CH_3-\overset{ }{C}-C_5H_4Mn(CO)_3$	2035	1953	C_6H_{12} -Lösung		
$C_6H_5-CH=CH-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	2019	1922 (breit)			
$HO_2C-CH_2-CH_2-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	2023	1937 (breit)			
$CH_3-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	2024	1942	1925		
$C_6H_5-CO-C_5H_4Mn(CO)_3$	2026	1936 (breit)			+0.516
	2027	1940 (breit)			+0.459

Tab. 2. ν -CO-Frequenzen von Sechs-, Sieben- und Achtringderivaten. Aufnahmen in KBr

Komplex	ν -CO-Frequenzen (cm ⁻¹)					Hammett-Wert
Anthracen-Cr(CO) ₃	1988	1947	1873 (sh)	1861	1851	
Benzoesäure-methylester-Cr(CO) ₃	1978		1898			0.522
Cycloheptatrien-Cr(CO) ₃	1978		1873 (sehr breit)			
Chlorbenzol-Cr(CO) ₃	1977		1886	1869 (sh)		0.227
Cyclooctatrien-Cr(CO) ₃	1977		1916	1883 (unaufgelöst)		

¹⁷⁾ W. v. E. DOERING und L. H. KNOX, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3203 [1954].

¹⁸⁾ E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Z. physik. Chem. N. F. **17**, 132 [1958].

Tab. 2 (Fortsetzung)

Komplex	ν-CO-Frequenzen (cm ⁻¹)			Hammett-Wert
Benzoësäure - Cr(CO) ₃	1973	1894		0.265
Cumol - Cr(CO) ₃	1973	1855		-0.15
9,10-Dihydro-anthracen - Cr(CO) ₃	1873	1898	1866	
Biphenyl - Cr(CO) ₃	1971	1887 (breit)		0.01
Fluorbenzol - Cr(CO) ₃	1971	1880 (symm.)		0.062
Benzol - Cr(CO) ₃	1971	1874	1860	0.00
Benzol - Mo(CO) ₃	1965	1866	1845	
Mesitylen - Mo(CO) ₃	1963	1887	1879	
Anisol - Cr(CO) ₃	1963	1873		-0.268
Mesitylen - Cr(CO) ₃	1963	1880	1867	-0.510
Toluol - Cr(CO) ₃	1961	1871		-0.170
Naphthalin - Cr(CO) ₃	1958	1862 (sehr breit)		
Thiophen - Cr(CO) ₃	1957	1855	1841	
Phenanthren - Cr(CO) ₃	1957	1869	(unsymm.)	
Pseudocumol - Cr(CO) ₃	1957	1869		
<i>m</i> -Xylol - Cr(CO) ₃	1955	1869	1855	-0.340
<i>o</i> -Xylol - Cr(CO) ₃	1952	1859	(unsymm.)	-0.340
Durol - Cr(CO) ₃	1952	1855		
<i>p</i> -Xylol - Cr(CO) ₃	1951	1869	1855 (sh)	-0.340
Phenol - Cr(CO) ₃	1946	1855	(breit)	-0.357
Anilin - Cr(CO) ₃	1946	1864	1845 (sh)	-0.660
Hexamethylbenzol - Cr(CO) ₃	1944	1845		-1.020
Hexaäthylbenzol - Cr(CO) ₃	1940	1852		
Dimethylanilin - Cr(CO) ₃	1937	1855	1838	-0.600

Tab.3. Lösungsaufnahmen in C₆H₁₂ mit LiF-Optik von Sechs-, Sieben- und Achtringderivaten

Komplex	ν-CO-Frequenzen (cm ⁻¹)			Hammett-Wert
Cycloheptatrien - Mo(CO) ₃	2002	1935	1911	
Cyclooctatrien - Mo(CO) ₃	2000	1936	1912	
Benzoësäure-methylester - Cr(CO) ₃	1997	1930		+0.522
Fluorbenzol - Cr(CO) ₃	1996	1930	1927 (sh)	+0.062
Benzol - Cr(CO) ₃	1987	1917		0.00
Biphenyl - Cr(CO) ₃	1983	1916		±0.01
Toluol - Cr(CO) ₃	1983	1914		-0.170
Trimethylsilylbenzol - Cr(CO) ₃	1982	1911		-0.072
Cumol - Cr(CO) ₃	1982	1909		-0.15
Anisol - Cr(CO) ₃	1982	1910		-0.268
Naphthalin - Cr(CO) ₃	1981 (sh)			
	1977	1918	1905	
Phenanthren - Cr(CO) ₃	1980	1920	1910	
<i>p</i> -Xylol - Cr(CO) ₃	1979	1908		-0.340
Anthracen - Cr(CO) ₃	1978	1917	1895	
Thiophen - Cr(CO) ₃	1977	1907	1889	
Anilin - Cr(CO) ₃	1977	1906	1901	-0.660
Mesitylen - Cr(CO) ₃	1975	1905		-0.510
Pseudocumol - Cr(CO) ₃	1974	1904		
Fluoren - Cr(CO) ₃ (NaCl-Prisma)	1972	1903		
Durol - Cr(CO) ₃	1970	1998		
Dimethylanilin - Cr(CO) ₃	1969	1897	1892	-0.600
Hexamethylbenzol - Cr(CO) ₃	1962	1888		-1.020
Hexaäthylbenzol - Cr(CO) ₃	1959	1886		
Dodecahydro-triphenylen - Cr(CO) ₃	1958	1883		

Tab. 4. Lösungsaufnahmen in CS_2 mit LiF-Optik von Sechs- und Achtringderivaten

Komplex	ν-CO-Frequenzen (cm^{-1})			
Cyclooctatrien - $\text{Mo}(\text{CO})_3$	1994	1927	1901	
Benzol - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1981	1907	1899 (sh)	
Chrysen - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1974	1910	1896	
Phenanthren - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1974	1909	1900	
Naphthalin - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1973 (sh)	1970	1907 (sh)	1896
p-Xylol - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1972	1898		
Anthracen - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1971	1907	1884	
Thiophen - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1968	1892	1875	
Mesitylen - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1968	1894		
Methylpyridin - $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (NaCl-Prisma)	1963	1885	1859	
Durol - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1963	1885		
Dodecahydro-triphenylen - $\text{Cr}(\text{CO})_3$	1951	1870		

lassen ein Absinken der ν -CO-Frequenzen mit wachsendem Elektronendonorcharakter und demnach negativer werdenden Hammettschen σ -Werten des Substituenten oder Substituenten-Systems klar erkennen. Im Gegensatz hierzu zeigen entsprechende Absorptionsmessungen im ultravioletten Bereich keine regelmäßige Abhängigkeit vom Ringsubstituenten¹⁹⁾.

Wirksam sind funktionelle Gruppen sowohl von vorwiegend mesomerem als auch elektrostatischem Einfluß, wie das Beispiel der verschieden stark alkylierten Benzole beweist. Allerdings bleibt diese Frequenzverschiebung trotz der genauen Messungen nur qualitativ in Einklang mit den σ -Werten. Es ist nicht anzunehmen, daß sich eine lineare Beziehung zwischen ν -CO- und σ -Werten hätte ergeben sollen, wie man sie etwa beim Verfolgen der Keto-Carbonylfrequenz des Acetophenons²⁰⁾ oder der CN-Frequenz des Benzonitrils²¹⁾ in Abhängigkeit para- oder orthoständiger Substituenten gefunden hat. Vielmehr folgt aus der ursprünglichen Bedeutung der Hammett-Werte²²⁾, daß ihr Gültigkeitsbereich wohl nicht ohne weiteres auf das Verhalten von „Substituenten“ ausgedehnt werden darf, die nunmehr wie der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest senkrecht auf der Benzolringebene sitzen. Immerhin ergab sich im Falle der Komplexe mit verschiedenen methylsubstituiertem Benzol ein lineares Absinken der CO-Frequenzen mit abnehmendem Ionisationspotential²³⁾ der freien Kohlenwasserstoffe (Abbild. 2).

Wesentlich ist, daß die Mesitylenverbindung genau zwischen ihren Homologen mit p-Xylol und Durol liegt, so daß demnach Komplexe mit symmetrisch-trisubstituiertem Benzol keine Sonderstellung hinsichtlich ihrer Bindungsfestigkeit zu besitzen scheinen.

Wie ein Vergleich der Tab. 2 und 3 zeigt, sind Lösungsaufnahmen denen an KBr-Preßlingen unbedingt vorzuziehen, wenn auch der charakteristische Frequenzgang bereits aus Tab. 2 hervorgeht.

Daß in der Hauptsache *elektronische Faktoren* für die beobachtete Frequenzverschiebung maßgebend sein müssen, folgt einmal aus dem schon erwähnten Auftreten nur zweier ν -CO-Banden. Ferner sollten im Falle eines merklichen Masseneinflusses

¹⁹⁾ Vgl. R. ERCOLI und A. MANGINI, Ricerca sci. **28**, 2135 [1958].

²⁰⁾ H. W. THOMPSON, R. W. NEEDHAM und D. JAMESON, Spectrochim. Acta [London] **9**, 208 [1957].

²¹⁾ H. W. THOMPSON und G. STEEL, Trans. Faraday Soc. **52**, 1451 [1956].

²²⁾ L. P. HAMMETT, Chem. Reviews **17**, 125 [1935]; H. H. JAFFÉ, ebenda **53**, 122 [1953].

²³⁾ J. L. FRANKLIN, J. chem. Physics **22**, 1209 [1954].

auf die Frequenzlage mit zunehmender Substituentengröße, z. B. bei den Komplexen des Benzoesäure-methylesters und Pseudocumols, gleichsinnige und keine entgegengesetzten Effekte auftreten.

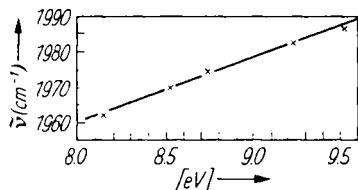


Abbildung. 2

ν -CO-Frequenz in Abhängigkeit vom Ionisationspotential der freien Aromaten

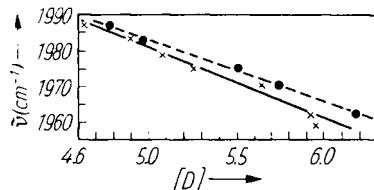


Abbildung. 3

ν -CO-Frequenz in Abhängigkeit vom Dipolmoment des Komplexes
 — Dipolmomente nach SCHREINER und FICHTEL²⁴⁾
 - - - Dipolmomente nach SUTTON²⁵⁾

Vom Benzoesäure-methylester- zum Hexaäthylbenzol-chrom-tricarbonyl-Komplex hin (Tab. 3) sinkt die Frequenz beider Carbonylbanden gleichmäßig um ca. 40/cm ab. Ihr gegenseitiger Abstand bleibt mit rund 70/cm auffällig konstant, was wohl ein weiterer Beweis für die große Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in der Reihe ist. Für die Fünfring-Carbonyl-Komplexe des Mangans ergibt sich eine durchschnittliche Entfernung von 85/cm, für die Verbindung $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ²⁶⁾ sogar ein ν -CO-Abstand von rund 150/cm⁴⁾.

Nimmt man bei den Komplexen vor allem die Frequenz der stets unaufgespaltenen, kurzwelligsten ν -CO-Bande als charakteristisch für die Elektronendonoreigenschaften des Ringsystems an, so fallen die bisher bekannten Verbindungen mit kondensierten und heterocyclischen Aromaten unmittelbar in die Reihe der substituierten Benzolkomplexe. Demnach wirkt der nicht direkt an das Cr-Atom gebundene Teil eines kondensierten Ringsystems mit seinen π -Elektronen wie ein Elektronendonor-Substituent.

3. EINFLUSS DES ZENTRALMETALLS

Wie die Tab. 5 zeigt, ist eine Änderung der ν -CO-Frequenzen bei Ersatz des Zentralmetallatoms durch seine Gruppenhomologen nur sehr geringfügig.

Tab. 5. Einfluß des Zentralmetalls auf die ν -CO-Frequenz (cm⁻¹). Lösungsaufnahmen in Cyclohexan mit LiF-Optik

	Cr(CO) ₃	Mo(CO) ₃	W(CO) ₃
Benzol-	1987 1917	1991 1919	1990 1916
Mesitylen-	1975 1905	1979 1905	1978 1903
Cycloheptatrien-	1992 1930 1907	2002 1935 1911	

²⁴⁾ E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. 92, 938 [1959]; E. O. FISCHER und K. FICHTEL, noch unveröffentlicht.

²⁵⁾ E. W. RANDALL und L. E. SUTTON, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 93.

²⁶⁾ W. HIEBER, W. ABECK und H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 [1955].

Es erscheint immerhin bemerkenswert, daß wie im Falle der drei Hexacarbonyle^{9,10)} eine Frequenzzunahme des Mo- und W-Komplexes gegenüber der Cr-Verbindung eintritt, und daß der mit LiF-Optik gerade noch wahrnehmbare Frequenzgang mit steigendem Atomgewicht des Metallatoms Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Me...C-Bindungsabstände in den Hexacarbonylen aufweist²⁷⁾.

4. CARBONYLFREQUENZ UND LADUNGSVERTEILUNG IM KOMPLEX

Eine Verschiebung der ν -CO-Banden von größeren zu kleineren Wellenzahlen entspricht einer Abnahme der C...O-Kraftkonstante und damit auch des C...O-Bindungsgrades. Somit dürfte die Resonanzformel II gegenüber I im Sinne der angedeuteten Elektronenverteilung laufend an Gewicht zunehmen:



Je größer nun der π -Donorcharakter eines komplex gebundenen Ringsystems ist, desto mehr können offenbar die nichthybridisierten d-Elektronen des Metallatoms zur Vergrößerung des Me...C-Bindungsgrades der CO-Gruppe beitragen, womit unter Wahrung der Vierbindigkeit des Kohlenstoffs eine entsprechende, stete Verringerung des C...O-Bindungsgrades einhergehen sollte. Dieses Verhalten ist wohl auf die geringe Elektronegativität aller Übergangsmetalle²⁸⁾ zurückzuführen und auf das Bestreben, die dem Metallatom nach der Formulierung mit reinen, koordinativen Me-C-Einfachbindungen zukommende negative Aufladung möglichst weit auf die Liganden zu verteilen²⁹⁾.

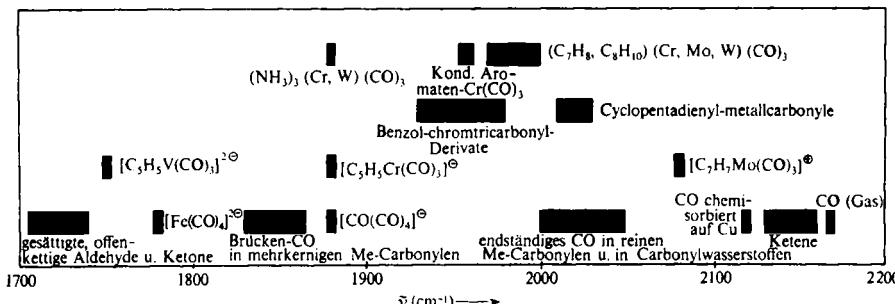


Abbildung 4. ν -CO-Frequenzen der jeweils kurzwelligsten Banden verschiedener Metallcarbonylverbindungen

Abbildung 4 zeigt, welche Rolle die CO-Gruppe allgemein beim Entlasten des Metallatoms von dessen hoher negativer Formalladung spielt^{*)}. Um eine größere Anzahl

^{*)} Anm. b. d. Korr.: Hiermit im wesentlichen in guter Übereinstimmung befindliche Ergebnisse sind kürzlich auch an Me(CO)₃-Komplexen mit nichtaromatischen, nichtcyclischen Liganden erhalten worden. Vgl. E. W. ABEL, M. A. BENNETT und G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] 1959, 2323.

²⁷⁾ L. O. BROCKWAY, R. V. G. EWENS und M. W. LISTER, Trans. Faraday Soc. 34, 1350 [1938].

²⁸⁾ Vgl. N. V. SIDGWICK, The Chemical Elements and Their Compounds, Oxford, New York 1950, Vol. 1, S. 18; — M. HAISSINSKY, J. Physique Radium 7, 7 [1946]; J. Chimie physique 1949, 298.

²⁹⁾ Vgl. L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York 1945, S. 251.

von Carbonylkomplexen annähernd miteinander vergleichen zu können, ist hier nur die jeweils kurzwelligste ν -CO-Bande angegeben, die noch am wenigsten strukturabhängig zu sein scheint. Man sieht recht deutlich, welchen Einfluß das Zusammenwirken von Größe und Ladung des π -gebundenen Ringsystems, der Oxydationsstufe des Zentralmetalls und — im Falle salzartiger Verbindungen — auch der Ladungszahl des Carbonylatanions auf die Lage der ν -CO-Frequenz ausübt. Insbesondere der große Frequenzunterschied zwischen den strukturverwandten Verbindungen $(\text{NH}_3)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ deutet darauf hin, daß das organische Ringsystem im Gegensatz zum NH_3 -Stickstoff ähnlich wie die CO-Gruppen zu einer teilweisen Rückübernahme von negativer Ladung fähig ist.

Das Verhalten der Cyclopentadienyl-metall-carbonylat-Anionen im IR-Spektrum gleicht dem der reinen Metall-Carbonylate (vgl. auch Tab. 6).

Tab. 6. ν -CO-Frequenzen von Carbonylwasserstoff-Derivaten und salzartigen Komplexen

Substanz	Lösungsmittel	Prisma	ν -CO-Frequenzen (cm^{-1})		
$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	Methylenchlorid	NaCl	2081	2026	1972
$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Mo}(\text{CO})_3][\text{BF}_4]$	KBr	NaCl	2076	2007	1959
$[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_2][\text{BF}_4]$	KBr	NaCl	2110	2049	1970
$\text{HC}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	Cyclohexan	LiF	2018	1934	1908 1888
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	KBr	NaCl	2006	1938 (sh)	
$\text{HC}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$	Pyridin	LiF	1779	(erste als ν -CO anzu-sehende Bande)	
$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$	KBr	NaCl	1876	1695	
$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$	KBr	NaCl	1880	1760	1727 (sh)
$[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$	Nujol	NaCl	1890	1881	1767
$\text{Cs}_2[\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3]$	Nujol	NaCl	1748		1645
$\text{HCo}(\text{CO})_4$			2066	2049 ³⁰⁾	
$\text{HCo}(\text{CO})_4$	Pyridin			1883 ³¹⁾	
$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$			2043	2026 ³⁰⁾	
$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$			1780 ³²⁾		

Auf Grund der bemerkenswert niedrigen CO-Frequenzlage der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ ³³⁾ und durch Vergleich mit dem Spektrum des $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ließ sich im übrigen eine Bestätigung für die schon früher vorgeschlagene Konstitution $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]^{\oplus} [\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^{\ominus}$ erbringen.

Das Absinken der ν -CO-Frequenzen läuft etwa parallel mit der negativen Ladungszunahme, die das Metallatom bei alleiniger Berücksichtigung der Resonanzformel I erhielt. Die Tatsache, daß die ν -CO-Frequenzen der verschiedenen Metallcarbonylkomplexe mit organischen Ringsystemen in dem 180/cm breiten Bereich zwischen 1750 und 2030/cm verstreut liegen können, darf als ein Zeichen sowohl für die große Aufnahmebereitschaft der CO-Gruppe für negative Ladung als auch für die beachtliche Hybridisierungselastizität des Zentralmetalls gelten.

³⁰⁾ Vgl. J. W. CABLE und R. K. SHELINE, Chem. Reviews **56**, 1 [1956].

³¹⁾ W. F. EDGE, C. MAGEE und G. GALLUP, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4185 [1956].

³²⁾ O. VÖHLER, Techn. Hochschule München, pers. Mitteilung.

³³⁾ E. O. FISCHER und W. HAFNER, Z. Naturforsch. **10b**, 140 [1955].

5. DIPOLBETRACHTUNGEN

Unter der Voraussetzung einer annähernd konstanten und nur geringen negativen Aufladung des Metallatoms selbst wird das erstaunlich hohe Dipolmoment^{24,25)} des $C_6H_6Cr(CO)_3$ verständlich, wenn man zwei verhältnismäßig weit voneinander entfernte Ladungsschwerpunkte mit relativ kleiner Belegung annimmt. Beide liegen auf der Molekelachse, der positive in der Aromaten-Ringebene und der negative etwa zwischen dem Metallatom und der Resultierenden der drei O-Atome. Gegen eine Lokalisierung der gesamten negativen Ladung auf dem Metallatom³⁴⁾ spricht neben der geringen Elektronegativität der Übergangselemente die gleichlaufende Empfindlichkeit der ν -CO-Frequenz und des Dipolmoments gegen Substituenten-Wechsel am Ringsystem. Besonders aus der Proportionalität zwischen anwachsendem Donorcharakter schrittweise methylierter Benzole³⁵⁾ und dem Absinken der CO-Frequenzen von deren $Me(CO)_3$ -Komplexen um etwa $4/cm$ pro CH_3 -Gruppe (Abbild. 2 und 3) folgt, daß die Gesamtmomentserhöhung von jeweils rund $0.2D$ ²⁵⁾ bei einem Ring-Metall-Abstand von etwa 1.76 \AA ³⁶⁾ kaum durch eine ausschließliche Polarität im Sinne Ring⁽⁸⁺⁾ \rightarrow $Me^{(8-)}$ zu erklären sein dürfte. Ferner läßt auch die Abnahme des $Cr \dots O$ -Abstandes vom $Cr(CO)_6$ zum $C_6H_6Cr(CO)_3$ ³⁶⁾ hin auf einen Beitrag der CO-Gruppen zum elektrischen Gesamtmoment schließen. Im übrigen zeigen ein Vergleich einiger in den Tab. 3 und 4 angegebener Daten mit weiteren Dipolmoments-Angaben²⁴⁾ für am Ring substituierte Komplexe sowie besonders Tab. 7, daß eine

Tab. 7. Gegenüberstellung von Dipolmoment und ν -CO-Frequenzen einiger charakteristischer Komplexe

Komplex	Dipolmoment (D)		ν -CO-Frequenzen (cm^{-1})	
	nach l. c. ²⁴⁾	nach l. c. ²⁵⁾	C_6H_{12} -Lösung	
Cyclopentadienyl-Mn(CO) ₃	3.26		2035	1953
Cyclooctatrien-Mo(CO) ₃	4.15		2000	1936 1912
Cycloheptatrien-Cr(CO) ₃		4.52	1992	1930 1907
Benzol-Cr(CO) ₃	4.92	5.08	1987	1917
Phenanthren-Cr(CO) ₃	5.01		1980	1920 1910
Thiophen-Cr(CO) ₃	5.29		1977	1907 1889
Mesitylen-Cr(CO) ₃	5.56	5.81	1975	1905
Naphthalin-Cr(CO) ₃	6.33		1981/1977	1918 1905
Mesitylen-Mo(CO) ₃		6.36	1979	1905

Erniedrigung der CO-Frequenz allgemein mit einer Dipolmomentzunahme verbunden ist, unabhängig von der ursprünglichen Ladung des Ringsystems. Unter den ungeladenen Ringen scheinen diejenigen zugleich eine festere Bindung der CO-Gruppen an das Zentralmetall zu bewirken, welche ein möglichst mesomeriestabilisiertes π -Elektronensextett besitzen.

Den engen Zusammenhang, in dem CO-Frequenz und elektrisches Moment stehen, drückt auch die Beobachtung aus, daß bei Dipolmoments-Konstanz unter ähnlichen Verbindungen gleichfalls keine wesentliche Frequenzverschiebung vor allem der

³⁴⁾ Vgl.: E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

³⁵⁾ Vgl. H. A. STAAB, Einführung in die theoret. organ. Chemie, Verlag Chemie Weinheim (Bergstr.) 1959, S. 694 ff.; G. BRIEGLER und J. CZEKALLA, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. chem. **63**, 6 [1959].

³⁶⁾ P. CORRADINI und G. ALLEGRA, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2271 [1959].

kurzwelligsten CO-Bande eintritt; so ist dies etwa innerhalb der homologen Reihe $C_5H_5Me(CO)_n$ ²⁾ und bei den C_7H_8 - und C_8H_{10} -Komplexen der Fall.

Die Frequenzverschiebung scheint von Zusatzeffekten unabhängiger als das elektrische Moment zu sein, das bei unsymmetrisch substituierten oder für sich ungleichmäßig gebauten Ringsystemen noch von einem Partialmoment in der Ringebene mit bestimmt wird.

Die von RANDALL und SUTTON²⁵⁾ festgestellte, beachtliche Momenterhöhung beim Übergang vom Cr- zum Mo-Komplex des Mesitylens dürfte hauptsächlich von der Vergrößerung des Zentralmetallradius herrühren, zumal die hier aufgefundenen ν -CO-Verschiebungen von nur 4/cm auf keine wesentliche Änderung der Bindungsverhältnisse hindeuten.

Meßtechnische Einzelheiten: Alle IR-Absorptionsmessungen wurden an dem Modell 21 der Fa. Bodenseewerk PERKIN-ELMER & Co., GmbH, Überlingen/Bodensee, durchgeführt. Verwendet wurden das NaCl-Prisma sowie häufig zur besseren Auflösung ein LiF-Prisma. Die Eichung des Gerätes erfolgte an Hand bekannter Banden des Atmosphäre- und Ammoniak-Spektrums im Einstrahlbetrieb.

Die verschiedenen Proben wurden in Form von KBr-Scheiben, in Lösung oder als Aufschlämmung in Nujol vermessen.

Die Präparation der KBr-Preßlinge geschah nach den bekannten Methoden mit vorher geschmolzenem und feingepulvertem KBr für IR-spektroskopische Zwecke der Fa. MERCK, Darmstadt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen bewährte sich wieder die Verwendung von Mikro-Schlenk-Rohren im N_2 -Gegenstrom⁴⁾. Wegen der sehr starken IR-Absorption der ν -CO-Banden genügte für eine Tablette eine Substanzmenge von weniger als 1 mg/300 mg KBr. Um auch die geringen Frequenzverschiebungen von 5–10/cm genau und reproduzierbar zu erfassen, erwies sich mindestens zweimaliges Zerreiben und Neupressen einer Tablette als erforderlich. Als Lösungsmittel dienten Cyclohexan und Schwefelkohlenstoff, in selteneren Fällen Benzol, Pyridin und Methylenechlorid, die sämtlich absolut wasser- und auch luftfrei sein mußten.

Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER für wertvolle Anregungen und die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln sowie auch Herrn Dr. H. P. FRITZ für viele Ratschläge und Diskussionen. Der BADISCHEN ANILIN- & SODAFABRIK, Ludwigshafen, sei für die Überlassung von Flüssigkeitsküvetten gedankt.