nur festgestellt, daß in allen drei Fällen die im Cytoplasma gespeicherten artspezifischen morphogenetischen Substanzen mehr oder weniger zerstört werden. Nur bei Röntgenbestrahlung wird auch ihre kernabhängige Neuproduktion betroffen.

Weiterhin kann in den Ergebnissen eine neue Bestätigung gesehen werden, daß die Hutforn in artverschiedenen Transplantaten vom Mengenverhältnis artverschiedener morphogenetischer Substanzen bestimmt wird.

NOTIZEN

Über Aromatenkomplexe von Metallen LIII¹ Dimeres Cyclopentadienyl-rhodium-di-carbonyl [C₅H₅Rh(CO)₂]₂

VON ERNST OTTO FISCHER UND KNUT BITTLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
und Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Hochschule München

(Z. Naturforsch. **16 b**, 835–836 [1961]; eingegangen am 30. Juni 1961)

Monomeres Cyclopentadienyl-rhodium-di-carbonyl dimerisiert sich in Petroläther leicht an Luft nach

zu kristallinem, rotem, sublimierbarem und luftbeständigem Di-cyclopentadienyl-rhodium-di-carbonyl.

Wir beschrieben kürzlich erstmalig die Darstellung des flüssigen, orangefarbenen C₅H₅Rh(CO)₂² und erwähnten dabei, daß diese Verbindung im Laufe einiger Tage an Luft über die Farben Schwarz und – wie wir seither beobachteten – Grün in eine rote, feste Rhodiumverbindung übergeht. Diese ist nunmehr durch Totalanalyse und IR-Spektrum eindeutig als dimeres Cyclopentadienyl-rhodium-di-carbonyl [C₅H₅Rh(CO)₂]₂ identifiziert worden. Am zweckmäßigsten stellt man das dimere Cyclopentadienyl-rhodium-di-carbonyl aus dem Monomeren in Petroläther an Luft dar. Dazu werden 0,2 g (0,9 mmol) C₅H₅Rh(CO)₂ in 10–15 ml Petroläther (Sdp. 50–70 °C) gelöst und an Luft belassen. Der abdunstende Petroläther wird gegebenenfalls durch weitere Zugabe von Petroläther ersetzt. Nach ca. 3 Wochen haben sich tiefrote Kristalle von [C₅H₅Rh(CO)₂]₂ gebildet. Sie werden durch zweimalige HV-Sublimation bei 100 °C Badtemperatur gereinigt. Die rote, in allen organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindung zeigt keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich unter Schwarzfärbung bei 123 °C, wobei geringe Mengen von monomeren C₅H₅Rh(CO)₂ in Freiheit gesetzt werden.

Ausbeute: 24 mg = 12% der Theorie (bez. auf Monomeres). Analyse:

Ber. C 37,53 H 2,25 Rh 45,94 O 14,28.

Gef. C 37,6 H 2,4 Rh 46,0 O 14,2.

Das IR-Spektrum³ bestätigt die Befunde der Totalanalyse und zugleich die Umlagerung in eindrucksvoller

Weise. Ein Vergleich mit dem Spektrum des [C₅H₅Fe(CO)₂]₂⁴ zeigt fast völlige Übereinstimmung und beweist damit den zweifellos gleichartigen dimeren Bau. So treten im [C₅H₅Rh(CO)₂]₂ eindeutig endständige (1961 cm⁻¹) und „brückenbildende“ (1812 cm⁻¹) CO-Gruppen, jeweils in Transstellung zueinander, auf, entsprechend einer praktisch dipollosen Anordnung. Die C₅H₅-Bande bei 792 cm⁻¹ spaltet wahrscheinlich wegen gleich- und gegenphasiger Schwingungen im zweikernigen Komplex (C–H-Deformation (⊥)) in 2 Banden bei 803 und 782 cm⁻¹ auf. Die übrigen C₅H₅-Banden des einkernigen Komplexes bei 3096, 1403, 1105, 1014/983, 792 cm⁻¹ finden sich im zweikernigen Komplex bei 3096, 1403, 1104, 1016/984, 803 und 782 cm⁻¹ und beweisen den gleichartigen Typ der Metall-C₅H₅-Bindung.

Einige für rein symmetrisierte C₅H₅-Liganden „zu viel“ auftretende Banden könnten auf schwache Störung der C_{5v}-Symmetrie der Rh–C₅H₅-Gruppe zurück-

C ₅ H ₅ Rh(CO) ₂	[C ₅ H ₅ Rh(CO) ₂] ₂	[C ₅ H ₅ Fe(CO) ₂] ₂
3096 m	3096 w	3096 w
	2907 sw	2924 sw
2051 ss	1961 ss	1942 ss
1987 ss	1927 w, sh	1905 w, sh
	1812 ss	1767 ss
	1742 w	
1441 w	1439 w	1433 w
1403 m	1403 m	1416 m
	1341 w	1357 m
1105 w	1104 w	1116 w
	1050 w	1057 w
1014 m	1016 m	1014 m
983 m	984 w	997 m
	917 w	
	833 w	867 w
	825 w	
	812 w	
	803 s	840 s
792 s	782 s	813 s
		724 w
		696 w

Tab. 1. IR-Spektren zwischen 4000 und 650 cm⁻¹.

¹ LII. Mitt.: E. O. FISCHER u. R. D. FISCHER, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

² E. O. FISCHER u. K. BITTLER, Z. Naturforsch. **16 b**, 225 [1961].

³ Dr. H. P. FRITZ sei für Untersuchung und Diskussion des Spektrums herzlichst gedankt.

⁴ F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Z. Naturforsch. **9 b**, 417 [1954]; T. S. PIPER, F. A. COTTON u. G. WILKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 165 [1955]; E. O. FISCHER u. R. BÖTTCHER, Z. Naturforsch. **10 b**, 600 [1955]; B. F. HALLAM, O. S. MILLS u. P. L. PAUSON, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 133 [1955].

zuführen sein. Diese Banden erscheinen jedoch auch bei $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$.

Abschließend seien in einer Tabelle die IR-Spektren des monomeren $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ einander gegenübergestellt.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Mod. 21 an polykristallinen Proben bzw.

das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ in Flüssigkeitsküvetten unter N_2 vermessen. Es bedeuten ferner sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke, ss sehr starke Absorption und sh Schulter.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen mit Geräten seines Institutes. Die Badische Anilin & Sodafabrik A. G. gewährte uns eine großzügige Sachbeihilfe.

Raman- und Infrarotspektren von Phosphornitrilhalogeniden

Von E. STEGER und G. MILDNER

Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

(Z. Naturforsch. **16 b**, 836—837 [1961]; eingegangen am 7. August 1961)

Zu der jetzt stark betriebenen Erforschung der Phosphornitril-Verbindungen¹ glauben wir einen Beitrag leisten zu können, indem wir von pentamerem und hexamerem Phosphornitrilchlorid vollständige IR-Spektren² und Ramanspektren publizieren sowie voll-

ständige IR-Spektren der entsprechenden Phosphornitrilfluoride³.

Wir stellten die Chloride durch thermische Depolymerisation des Hochpolymeren und Isolierung der entsprechenden Fraktionen⁴ dar und aus diesen die Fluoride nach dem für $(\text{PNF}_2)_3$ und $(\text{PNF}_2)_4$ beschriebenen Verfahren⁵. Die IR-Spektren, gemessen an Lösungen in CCl_4 und CS_2 mit dem UR 10, und die Ramanspektren, aufgenommen an den festen Substanzen⁶, finden sich in Tab. 1. Zur Deutung der Phosphornitrilhalogenid-Spektren meinen wir, daß die bisherigen Bearbeiter noch nicht den maximalen Nutzen aus Überlegungen über die Erhaltungsmöglichkeit charakteristischer Schwingungen in den verwandten Molekeln ge-

$(\text{PNCl}_2)_5$		$(\text{PNCl}_2)_6$		$(\text{PNF}_2)_5$	$(\text{PNF}_2)_6$
IR	RE	IR	RE	IR	IR
cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I	cm^{-1} I
	106 4 159 4 173 4		72 2 151 4 178 4		
466 st	458 4	435 m 470 st 510 Sch	461 3	499 m 518 m	532 m 615 ssw
506 m		526 st		623 ssw	689 m
527 Sch		571 Sch		722 st	828 m
535 st		585 st		768 sw	895 sw
567 st	581 2	603 sst	708 ?	790 ssw	958 st
573 Sch		665 m			986 st
607 sst		751 st		869 m	
	758 1	808 sw		963 sst	1401 Sch
	985 2			978 st	
	1187 1	835 m 882 m	901 1 1102 1 1215 ?	1437 st	
1309 sst	1383 2		1427 ? 1569 ? 1692 1 1875 ?		1423 sst
1367 sst	1510 1 1707 1	1291 Sch 1338 sst			

Tab. 1. IR- und Ramanspektren einiger Phosphornitrilhalogenide.

¹ Zsfg. N. L. PADDOCK u. H. T. SEARLE, *Advances inorganic and radiochemistry* **1**, 348 [1959]; R. A. SHAW, *Chem. and Ind.* **1959**, 412; N. L. PADDOCK, *Endeavour*, **14**, 75, 134 [1960].

² Vgl. H. J. KRAUSE, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **59**, 1004 [1955].

³ Vgl. A. C. CHAPMAN, N. L. PADDOCK, D. H. PAINE, H. T. SEARLE u. D. R. SMITH, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 3608.

⁴ H. N. STOKES, *Amer. chem. J.* **19**, 782 [1897].

⁵ F. SEEL u. J. LANGER, *Z. angew. Chem.* **68**, 461 [1956].

⁶ A. SIMON, H. KRIEGSMANN u. E. STEGER, *Z. physik. Chem.* **205**, 181 [1956].