

Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Liganden, II<sup>1)</sup>**Synthese und Struktur von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen**

Jun Okuda\* und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 28. April 1988

Die Umsetzung von Eisen(II)-halogeniden  $\text{FeX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) mit Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]$  bei  $-40^\circ\text{C}$  ergibt 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen,  $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]_2$  (**2**). Die gezielte Darstellung der Ferrocene  $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3][\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\text{R} = \text{H}$ , **3**;  $\text{R} = \text{Me}$ , **4**) mit einem Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden gelingt ebenfalls. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** bestätigt die Sandwichstruktur mit vergleichsweise langen mittleren Fe–C(Ring)-Abständen von 2.082(1) Å, praktisch auf Deckung stehenden Fünfring-Liganden und einer angenähert  $\text{C}_2$ -symmetrischen Konformation. In Lösung beobachtet man laut temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Analyse eine gehinderte Rotation der beiden Cyclopentadienyl-Ringe relativ zueinander ( $\Delta G^\ddagger = 11.0$  kcal/mol).

Die strukturchemische sowie bindungstheoretische Deutung von Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen (Ferrocen)<sup>2)</sup>, durch die Münchener Gruppe um Fischer<sup>3)</sup> einerseits und durch die Harvard-Gruppe um Wilkinson und Woodward<sup>4)</sup> andererseits leitete eine rasche und expansive Entwicklung der metallorganischen Komplexchemie ein. Dennoch blieben die Ermittlung der genauen Struktur<sup>5,6)</sup> und die Aufklärung der Ursachen für die konformative Beweglichkeit der beiden Cyclopentadienyl-Liganden<sup>7)</sup> in diesem Prototyp aller Metallocene weiterhin Gegenstand intensiver Studien. Während sich selbst in den hochsubstituierten Ferrocen-Abkömmlingen Decamethylferrocen<sup>8)</sup> und Octaphenylferrocen<sup>9)</sup> keinerlei Hinweise auf eine merklich verstärkte Behinderung der Rotation um die Metall–Ring-Bindung finden, ist für 1,1',3,3'-Tetra-*tert*-butylferrocen in Lösung  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch eine Barriere für die Rotation der beiden Fünfring-Liganden bestimmt worden<sup>10)</sup>. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zum Koordinationsverhalten sterisch anspruchsvoller Liganden an Übergangsmetallzentren interessiert uns die Frage, welche Auswirkungen in struktureller und komplexchemischer Hinsicht die Einführung einer möglichst großen Anzahl ausgesprochen raumerfüllender Substituenten an der Peripherie des Fünfring-systems in einem Metallocen hat. Wir berichten nachfolgend über Synthese, Struktur und dynamisches Verhalten von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen sowie einiger verwandter Derivate, die den sperrigen 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden<sup>11)</sup> aufweisen.

In einer Notiz berichteten Tolstikov und Miftakov 1976 über die Darstellung von 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen (**2**) aus  $\text{FeBr}_2$  und Tris(trimethylsilyl)cyclopenta-

**Complexes with Sterically Demanding Ligands, II<sup>1)</sup>. – Synthesis and Structure of 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocene**

Reaction of iron(II) halides  $\text{FeX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) with tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]$  at  $-40^\circ\text{C}$  yields 1,1',2,2',4,4'-hexakis(trimethylsilyl)ferrocene,  $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]_2$  (**2**). Preparation of two mixed ferrocene derivatives  $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3][\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\text{R} = \text{H}$ , **3**;  $\text{R} = \text{Me}$ , **4**) bearing one tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl ligand is also reported. An X-ray structure determination of **2** confirms the sandwich structure with significantly long Fe–C(ring) distances of average 2.082(1) Å and virtually eclipsed five-membered rings. According to variable-temperature  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopic analysis, **2** shows in solution a hindered rotation of the two cyclopentadienyl rings around the metal-ligand vector ( $\Delta G^\ddagger = 11.0$  kcal/mol).

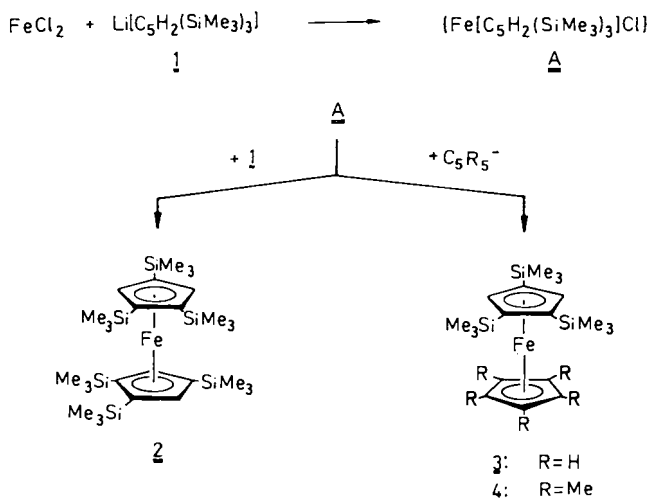
dienyllithium,  $\text{Li}[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]$  (**1**)<sup>12)</sup>. Da detaillierte Angaben fehlten, haben wir uns eingehender mit der Darstellung und Charakterisierung dieser Verbindung beschäftigt. Tropft man oberhalb  $0^\circ\text{C}$  eine THF-Lösung von **2** Äquivalenten des Lithium-Derivates **1** zu einer Suspension der Eisen(II)-halogenide  $\text{FeX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) in Form ihrer THF- bzw. DME-Addukte zu, so entsteht sofort eine schwarze Reaktionsmischung, aus der sich völlig unreproduzierbar nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nur Spuren des gewünschten sechsfach trimethylsilyl-substituierten Ferrocens **2** und in einigen Fällen des Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocens<sup>13)</sup> isolieren läßt. Wird hingegen die Umsetzung bei  $-95^\circ\text{C}$  durchgeführt, so entsteht im Falle des Eisen(II)-chlorids zunächst eine grünliche Lösung, die bei langsamem Erwärmen ab  $-50^\circ\text{C}$  allmählich eine orangerote Farbe annimmt. Nach Rühren bei  $-40^\circ\text{C}$  kann man aus dem Reaktionsgemisch **2** reproduzierbar in Ausbeuten von 30 bis 40% als leuchtend rote, in Pentan extrem gut lösliche, sublimierbare Plättchen isolieren. Die Konstitution von **2** ergibt sich eindeutig aus den  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR-, IR- und EI-Massenspektren, die das Vorliegen von zwei 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden beweisen.

Zum Zwecke der Ausbeute-Optimierung wurden sowohl das Gegen-Ion des Eisen(II)-Salzes als auch die Lösungsmittel variiert, ohne daß jedoch ein signifikanter Einfluß festgestellt werden konnte. Die zunächst bei tiefer Temperatur aus Eisen(II)-halogenid und dem Lithium-Derivat entstehende Reaktionsmischung enthält vermutlich eine koordinativ ungesättigte, reaktive Zwischenstufe A, die nur einen Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden aufweist und,

wie wir unlängst gezeigt haben, glatt durch Zweielektronen-Liganden wie beispielsweise Kohlenmonoxid als stabile Halbsandwich-Komplexe des Typs  $\text{Fe}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{-}(\text{CO})_2\text{X}$  abgefangen werden kann<sup>11</sup>. Die Bildung von **2** vollzieht sich demnach in zwei Stufen, so daß bei sukzessiver Verwendung eines Äquivalentes  $\text{M}(\text{C}_5\text{R}_5)$  ( $\text{M} = \text{Na}$ ,  $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{M} = \text{Li}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ) anstelle des zweiten Äquivalentes **1** die Darstellung gemischter Ferrocene mit nur einem Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden möglich erschien<sup>14</sup>.

Tatsächlich erhält man in mäßigen Ausbeuten die neuen Ferrocen-Derivate  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]$  ( $\text{R} = \text{H}$ , **3**;  $\text{R} = \text{Me}$ , **4**) durch vorsichtige Zugabe einer Lösung von  $\text{M}(\text{C}_5\text{R}_5)$  zu einer Lösung von **A** bei tiefen Temperaturen, wobei jeweils als Nebenprodukte die symmetrischen Ferrocene  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2$  entstehen. Die Komplexe **3** und **4** sind ebenfalls in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr gut löslich und nach Abtrennung der symmetrischen Ferrocene in analysenreiner Form als orangefarbene Kristalle isolierbar. Das Pentamethylcyclopentadienyl-Derivat **4** läßt sich auch durch die Reaktion des Lithium-Derivates **1** mit dem jüngst von Manriquez et al. beschriebenen Acetylacetonato-Komplex  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{acac})(\text{THF})$ <sup>15</sup> darstellen. Die Charakterisierung von **3** und **4** erfolgt eindeutig mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-, IR- und EI-Massenspektren, die das Vorhandensein sowohl des 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl-Liganden als auch des Cyclopentadienyl- bzw. Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden belegen. Die präparativen Befunde sind in Schema 1 zusammengefaßt. Über die Elektronen- und Mößbauer-spektroskopischen sowie elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe **2**, **3** und **4** wollen wir an anderer Stelle berichten<sup>16</sup>.

#### Schema 1



#### Molekülstruktur von **2**

Die Titelverbindung **2** kristallisiert aus Acetonitril/Ether bei Raumtemperatur in einem monoklinen Gitter der Raumgruppe  $P2_1/c$ , in dem keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen. Atomkoordinaten und ther-

mische Parameter sind in Tab. 1 sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 aufgeführt. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen die Struktur des Moleküls im Kristall.

Tab. 1. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **2**

Atom	x	y	z	Bequiv
Fe	0.24196 (2)	0.49717 (3)	0.20142 (3)	2.188 (7)
Si (1)	0.26609 (6)	0.44603 (6)	0.48920 (7)	3.91 (2)
Si (2)	0.40194 (5)	0.36409 (6)	0.29191 (8)	3.39 (2)
Si (3)	0.11874 (5)	0.34120 (6)	0.07441 (8)	3.21 (2)
Si (4)	0.39515 (5)	0.63707 (6)	0.16846 (8)	3.43 (2)
Si (5)	0.26277 (6)	0.55328 (6)	-0.07881 (7)	3.80 (2)
Si (6)	0.10881 (5)	0.64393 (6)	0.28266 (8)	3.51 (2)
C (1)	0.2559 (2)	0.4229 (2)	0.3390 (2)	2.53 (6)
C (2)	0.3075 (2)	0.4014 (2)	0.2651 (2)	2.58 (6)
C (3)	0.2667 (2)	0.3804 (2)	0.1636 (2)	2.55 (6)
C (4)	0.1918 (2)	0.3866 (2)	0.1702 (2)	2.41 (6)
C (5)	0.1864 (2)	0.4134 (2)	0.2793 (2)	2.67 (7)
C (6)	0.3014 (2)	0.5978 (2)	0.1605 (2)	2.68 (6)
C (7)	0.2510 (2)	0.5726 (2)	0.0683 (2)	2.56 (6)
C (8)	0.1809 (2)	0.5764 (2)	0.1031 (2)	2.69 (7)
C (9)	0.1850 (2)	0.6040 (2)	0.2137 (2)	2.57 (6)
C (10)	0.2593 (2)	0.6154 (2)	0.2470 (2)	2.77 (7)
C (11)	0.3187 (2)	0.5384 (2)	0.5306 (3)	5.3 (1)
C (12)	0.1739 (2)	0.4568 (3)	0.5305 (3)	6.0 (1)
C (13)	0.3093 (3)	0.3602 (3)	0.5690 (3)	6.4 (1)
C (21)	0.3942 (2)	0.2607 (2)	0.3482 (3)	4.8 (1)
C (22)	0.4643 (2)	0.4250 (2)	0.3877 (4)	5.8 (1)
C (23)	0.4403 (2)	0.3529 (2)	0.1591 (3)	5.1 (1)
C (31)	0.1495 (2)	0.3205 (3)	-0.0607 (3)	6.1 (1)
C (32)	0.0364 (2)	0.4032 (3)	0.0600 (4)	6.7 (1)
C (33)	0.0978 (2)	0.2433 (2)	0.1352 (3)	4.9 (1)
C (41)	0.3872 (2)	0.7409 (2)	0.1108 (3)	4.8 (1)
C (42)	0.4579 (2)	0.5770 (2)	0.0956 (4)	5.5 (1)
C (43)	0.4329 (2)	0.6476 (2)	0.3156 (3)	5.0 (1)
C (51)	0.1713 (2)	0.5466 (3)	-0.1560 (3)	6.5 (1)
C (52)	0.3156 (2)	0.4617 (2)	-0.1037 (3)	5.3 (1)
C (53)	0.3075 (3)	0.6406 (3)	-0.1389 (3)	6.6 (1)
C (61)	0.1416 (2)	0.6790 (2)	0.4228 (3)	5.5 (1)
C (62)	0.0760 (2)	0.7340 (2)	0.1999 (3)	5.2 (1)
C (63)	0.0335 (2)	0.5713 (2)	0.2846 (3)	5.0 (1)

Abgesehen von den sechs sperrigen Trimethylsilyl-Gruppen weicht die Struktur von **2** im Grundgerüst nicht wesentlich von der des Ferrocens in der (metastabilen) triklinen Tieftemperatur-Modifikation<sup>6a</sup>) ab. So nehmen die beiden an das Eisen-Atom pentahapto-koordinierten, planaren Fünfringe eine nur geringfügig von der idealen ekliptischen Konformation abweichende Anordnung ein [Mittelwert der 5 Torsionswinkel:  $9.9(2)^\circ$ ]. Wie auch in den von Jutzi et al. strukturell charakterisierten Bis[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]element-Verbindungen des Magnesiums<sup>17</sup>, Germaniums<sup>18</sup>) und Zinns<sup>19</sup>) bereits vorgefunden worden ist, sind die sechs Trimethylsilyl-Substituenten so angeordnet, daß das Paar an den Kohlenstoff-Atomen C(2) und C(6) auf Deckung stehen, während die restlichen zwei Paare auf Lücke angeordnet sind. Weiter unten erörtern wir, daß diese Konformation einem globalen Minimum in solchen Sy-

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 2

Fe - C(1)	2.094(1)	Si(1) - C(1)	1.882(1)
Fe - C(2)	2.113(1)	Si(2) - C(2)	1.874(1)
Fe - C(3)	2.067(1)	Si(3) - C(4)	1.866(1)
Fe - C(4)	2.086(1)	Si(4) - C(6)	1.873(2)
Fe - C(5)	2.050(1)	Si(5) - C(7)	1.883(1)
Fe - C(6)	2.109(1)	Si(6) - C(9)	1.872(1)
Fe - C(7)	2.092(1)	C(1) - C(2)	1.453(2)
Fe - C(8)	2.053(1)	C(1) - C(5)	1.433(2)
Fe - C(9)	2.092(1)	C(2) - C(3)	1.435(2)
Fe - C(10)	2.065(1)	C(3) - C(4)	1.424(2)
Fe - Cp(1)	1.686	C(4) - C(5)	1.435(2)
Fe - Cp(2)	1.686	C(6) - C(7)	1.456(2)
		C(6) - C(10)	1.432(2)
		C(7) - C(8)	1.435(2)
		C(8) - C(9)	1.435(2)
		C(9) - C(10)	1.424(2)
Si(1) - C(1) - C(2)	132.1(1)	C(1) - C(2) - C(3)	106.2(1)
Si(1) - C(1) - C(5)	120.8(1)	C(1) - C(5) - C(4)	110.9(1)
Si(2) - C(2) - C(1)	131.3(1)	C(2) - C(3) - C(4)	111.4(1)
Si(2) - C(2) - C(3)	118.3(1)	C(2) - C(1) - C(5)	106.6(1)
Si(3) - C(4) - C(3)	126.5(1)	C(3) - C(4) - C(5)	104.8(1)
Si(3) - C(4) - C(5)	126.5(1)	C(6) - C(7) - C(8)	106.9(1)
Si(4) - C(6) - C(7)	131.7(1)	C(6) - C(10) - C(9)	111.5(1)
Si(4) - C(6) - C(10)	119.2(1)	C(7) - C(8) - C(9)	110.4(1)
Si(5) - C(7) - C(6)	131.7(1)	C(7) - C(6) - C(10)	106.1(1)
Si(5) - C(7) - C(8)	120.7(1)	C(8) - C(9) - C(10)	105.1(1)
Si(6) - C(9) - C(8)	126.0(1)		
Si(6) - C(9) - C(10)	105.1(1)		

sen - Kohlenstoff-Bindungslängen in Ferrocenen<sup>20</sup>). Im Mittel betragen die Eisen - Ringkohlenstoff-Abstände 2.082(1) Å und sind verglichen mit anderen Ferrocen-Derivaten immer noch signifikant groß [triklines Ferrocen<sup>6a</sup>) 2.052(2), orthorhombisches Ferrocen<sup>6b</sup>) 2.045(1), Decamethylferrocen<sup>8</sup>) 2.050(2), Octaphenylferrocen<sup>9</sup>) 2.086(3) Å]. Die Silicium-Atome sämtlicher Trimethylsilyl-Gruppen sind vom Eisen-Zentrum weggebogen, wobei erwartungsgemäß die Silicium-Atome Si(2) und Si(4) von der Ebene der Fünfring-Liganden am weitesten entfernt sind. Der durchschnittliche Wert für die Abwinkelung der 6 Silicium-Atome beträgt 12.5(1)° und ist deutlich größer als der entsprechende Wert in Mg-[C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> von 8°<sup>17</sup>).

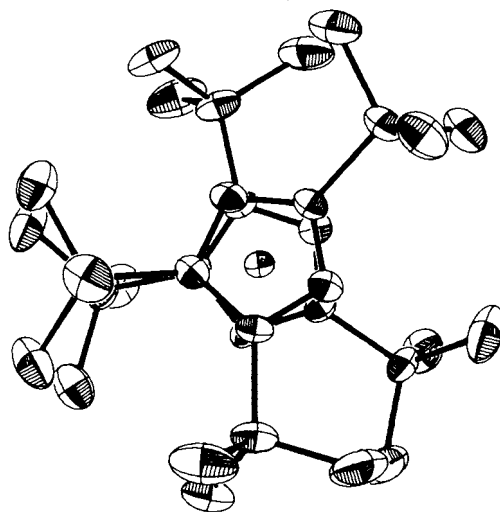


Abb. 2. Projektionszeichnung der Molekülstruktur von 2 in Richtung auf einen Fünfring-Liganden

### Dynamisches Verhalten von 2

Bei Raumtemperatur registriert man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 2 (400 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol) zwei Singulets bei δ = 0.37 und 0.41 im Intensitätsverhältnis 1:2 für die Trimethylsilyl-Gruppen sowie ein weiteres Singulett bei δ = 4.56, das von den beiden äquivalenten Methin-Protonen des Fünfring-Liganden herrührt. Dieses Spektrum wäre vereinbar mit einer Struktur mit scheinbarer C<sub>2v</sub>- bzw. C<sub>2h</sub>-Symmetrie. Bei Erniedrigung der Meßtemperatur werden jedoch sowohl das Singulett der Ring-Protonen als auch das intensivere Singulett der Trimethylsilyl-Gruppen breiter. Beide Signale spalten schließlich bei -80°C jeweils in zwei scharfe Singulets auf, so daß das Tieftemperatur-Spektrum aus drei Singulets bei δ = 0.37, 0.41 und 0.44 für die Trimethylsilyl-Gruppen und zwei Singulets bei δ = 4.50 und 4.76 für die Ring-Protonen besteht und mit einer C<sub>2</sub>-symmetrischen Konformation vereinbar ist (Abb. 3, Tab. 3). Aus den beiden Koaleszenz-Temperaturen (-37.5°C für die Ring-Protonen H(3,5) und H(8,10) bzw. -56°C für die Methyl-Protonen der Trimethylsilyl-Gruppen) läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für den dynamischen Prozeß übereinstimmend zu 11.1 ± 0.3 kcal/mol ermitteln<sup>21</sup>).

Für das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 2 (100.6 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol) kann ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit

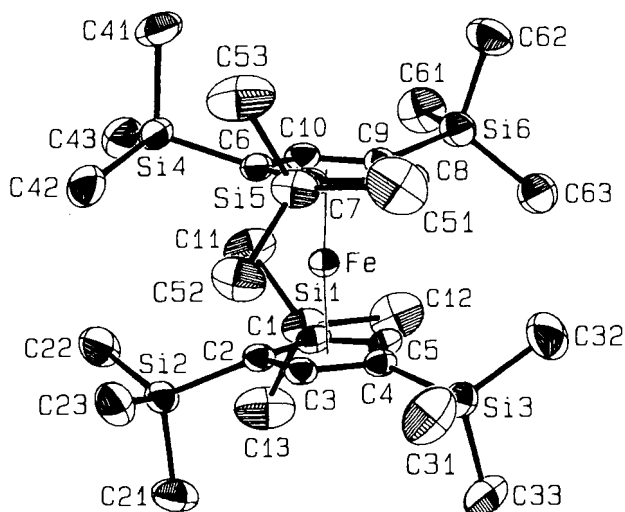


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall mit Atomnumerierung

stemem entspricht. Die beiden Fünfring-Liganden sind praktisch parallel angeordnet, wobei die geringe Abwinkelung von 6.1° von der interannularen Abstoßung der beiden zueinander ekliptisch stehenden Trimethylsilyl-Substituenten herrühren muß. Zusätzlich macht sich dieser Effekt an den deutlich verlängerten Fe - C-Bindungen bemerkbar. Insbesondere gehören die Fe - C(2) und Fe - C(6)-Abstände mit 2.113(1) bzw. 2.109(1) Å mit zu den längsten Ei-

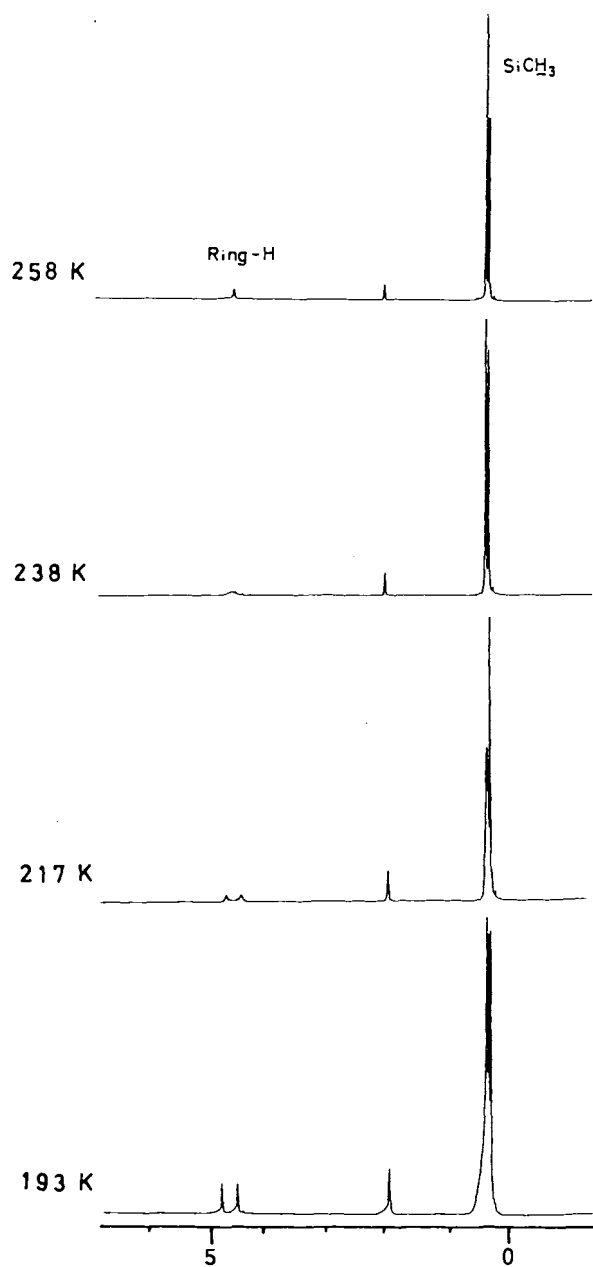


Abb. 3. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2** (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol)

Tab. 3.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten von **2** (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol)

$T = 25^\circ\text{C}$	$\delta$ [ppm] $T = -80^\circ\text{C}$	Zuordnung	$T_c$ [ $^\circ\text{C}$ ]
0.37	0.37	Si(3,6)CH <sub>3</sub>	
0.41	0.41	Si(1,5)CH <sub>3</sub>	-56
	0.44	Si(2,4)CH <sub>3</sub>	
4.56	4.50	H(3,10)	-37.5
	4.76	H(5,8)	

nachgewiesen werden (Abb. 4, Tab. 4). Während das Spektrum bei Raumtemperatur zwei Signale für die Methyl-Kohlenstoff-Atome der Trimethylsilyl-Gruppen sowie drei

Resonanzen für die Ring-Kohlenstoff-Atome aufweist und somit ebenfalls eine  $C_{2v}$ - bzw.  $C_{2h}$ -Molekülsymmetrie vorspiegelt, erscheinen bei  $-90^\circ\text{C}$  drei Signale für die Koh-

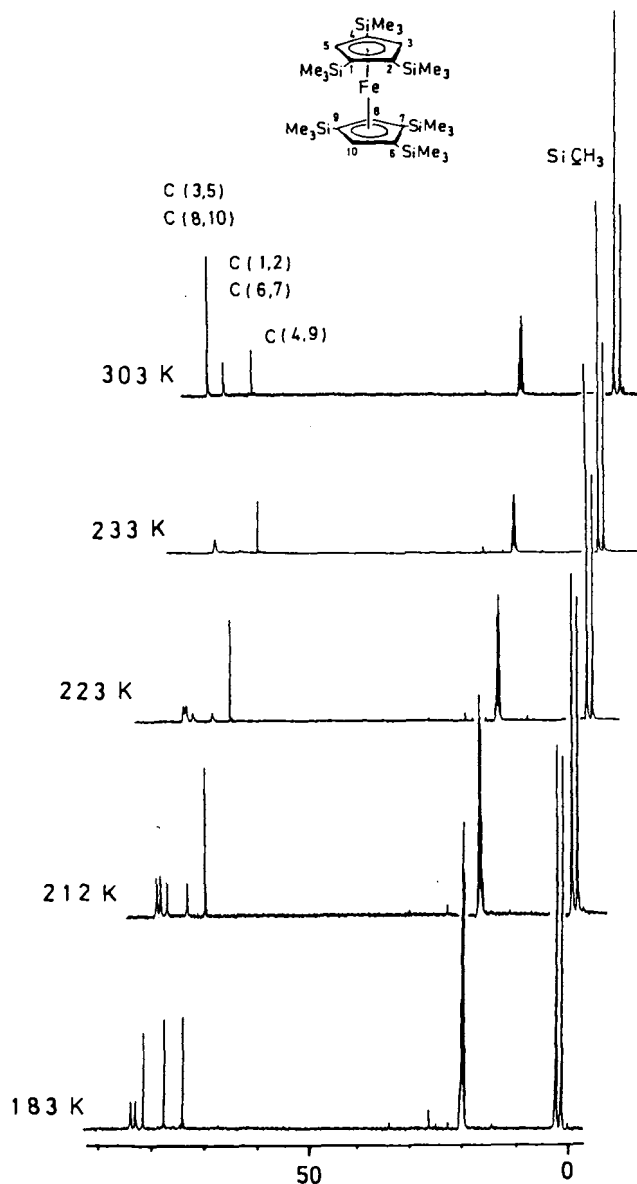


Abb. 4. Temperaturabhängige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2** (100.6 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol)

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von **2** (100.6 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol)

$T = 30^\circ\text{C}$	$\delta$ [ppm] $T = -90^\circ\text{C}$	Zuordnung	$T_c$ [ $^\circ\text{C}$ ]
1.26	1.13	Si(3,6)CH <sub>3</sub>	
2.51	2.12	Si(1,5)CH <sub>3</sub>	-58
	2.28	Si(2,4)CH <sub>3</sub>	
75.58	74.38	C(4,9)	
80.92	77.93	C(1,7)	-30
	81.90	C(2,6)	
83.92	83.37	C(3,10)	-43
	84.31	C(5,8)	

lenstoff-Atome der Trimethylsilyl-Gruppen ( $\delta = 1.13, 2.12, 2.28$ ) und fünf Signale für die Kohlenstoff-Atome des Fünfring-Liganden ( $\delta = 74.38, 77.93, 81.90, 83.37, 84.31$ ). Die Signale bei  $\delta = 2.12$  und  $2.28$  verschmelzen bei  $-58^\circ\text{C}$  zu einem Signal. Die Peaks bei  $\delta = 77.93$  und  $81.90$  bzw.  $83.37$  und  $84.31$  zeigen paarweise ein Koaleszenz-Verhalten bei  $-30$  bzw.  $-43^\circ\text{C}$ , während das Signal bei  $\delta = 74.38$  praktisch temperaturunabhängig bleibt und somit den Atomen C(4) und C(9) zugeordnet werden kann. Das Paar mit der größeren Aufspaltung im Bereich des langsamen Austausches gehört zu den  $\text{SiMe}_3$ -substituierten C-Atomen C(1) und C(2) bzw. C(6) und C(7). Das Paar mit der kleineren Aufspaltung bei tieferem Feld ordnen wir den C-Atomen C(3) und C(5) bzw. C(8) und C(10) zu. Diese Zuordnung wird bestätigt durch die Aufspaltung des Signals bei tieferem Feld im gekoppelten Spektrum [ $^1J(\text{CH}) = 170, ^3J(\text{CH}) = 9 \text{ Hz}$ ]; es fehlen diesem Signal außerdem  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten. Aus den drei Koaleszenztemperaturen können wiederum übereinstimmend die freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^\ddagger$  zu  $10.9 \pm 0.5 \text{ kcal/mol}$  ermittelt werden.

Der hier vorgefundene dynamische Prozeß führt offensichtlich zwei chirale Konformere der Punktgruppe  $C_2$  reversibel ineinander über. Der Grundzustand entspricht mit einiger Wahrscheinlichkeit der im Festkörper vorliegenden Struktur. Bei der Äquilibration, die einer Racemisierung entspricht und durch eine Torsion der beiden Fünfring-Liganden um die Metall-Ligand-Achse bewirkt wird, müssen  $C_{2v}$ - oder  $C_{2h}$ -symmetrische Konformationen durchlaufen werden. Wir haben in Anlehnung an die von Jutzi, Hursthouse et al. an  $\text{Ge}[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]_2$  durchgeführte Konformationsanalyse<sup>18)</sup> für alle denkbaren Konformere von **2** eine qualitative Abschätzung ihrer Energie-Inhalte vorgenommen. Hierbei nehmen wir an, daß die Metall-Ligand-Bindung als eine ideale pentahapto-Koordination mit einem starren  $C_{2v}$ -symmetrischen  $\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3$ -Liganden aufzufassen ist und die interannularen abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Trimethylsilyl-Substituenten allein für die Behinderung der Rotation der Fünfringe um die

Eisen-Ligand-Achse verantwortlich sind. Im qualitativen Energieprofil (Abb. 5) kennzeichnen wir eine Konformation je nachdem ob die Cyclopentadienyl-Ringe in ihr ekliptisch (e) oder gestaffelt (s) angeordnet sind und wieviel interannulare Wechselwirkungen zwischen den sechs Trimethylsilyl-Gruppen vorliegen. Hierbei setzen wir willkürlich für eine ekliptische Wechselwirkung pauschal den Wert 1.0 und für eine gestaffelte den Wert 0.5. Ferner nehmen wir der Einfachheit halber eine Additivität der einzelnen Abstoßungen an und kennzeichnen den Gesamtenergie-Inhalt als Suffix.

Ausgehend von der energiereichsten Konformation  $e_3$  mit  $C_{2v}$ -Symmetrie, bei der alle sechs Ring-Substituenten auf Deckung stehen, ergeben sich beim Drehen eines Fünfrings im Uhrzeigersinn dann zwei globale Minima bei  $72^\circ$  und  $288^\circ$  ( $e_1$  und  $e_1'$ ), die dem  $C_2$ -symmetrischen Grundzustand von **2** mit nur einer abstoßenden Wechselwirkung zwischen zwei Trimethylsilyl-Gruppen entsprechen. Der NMR-spektroskopisch beobachtete Prozeß läßt sich demnach als eine reversible Umwandlung  $e_1 \rightleftharpoons e_1'$  (Schema 2) über eine Torsion um  $216^\circ$  interpretieren, bei der die energiereicheren Konformationen  $s_{3/2}, e_2, s_2, e_2'$  und  $s_{3/2}'$  durchlaufen werden. Der gefundene Wert der freien Aktivierungsenthalpie entspricht der Energiedifferenz  $E(e_2) - E(e_1)$  oder  $E(s_2) - E(e_1)$ . Daß die Konformation  $e_3$  thermisch nicht nennenswert besetzt wird, also die Äquilibration nicht über eine  $144^\circ$ -Torsion abläuft, leiten wir indirekt aus der Plausibilitätsannahme ab, daß ein Übergangszustand mit sechs sperrigen Trimethylsilyl-Gruppen in ekliptischer Anordnung äußerst ungünstig sein sollte<sup>22)</sup>. Ferner finden wir für das 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch praktisch denselben Wert der freien Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger = 11.0 \text{ kcal/mol}$ ) für die gehinderte Rotation<sup>13)</sup>.

Schema 2

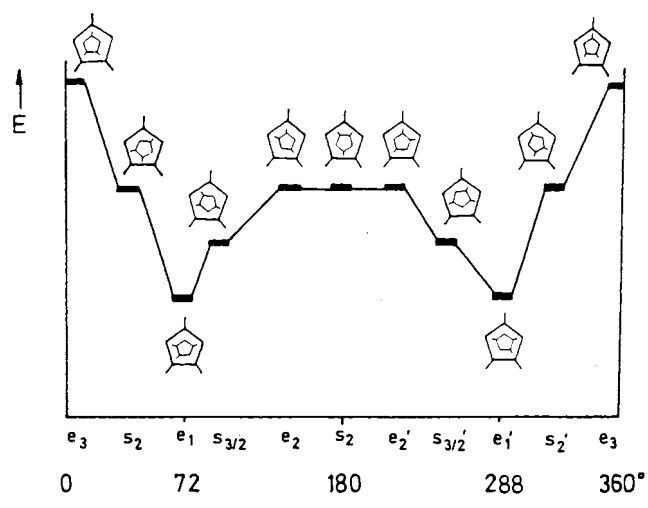
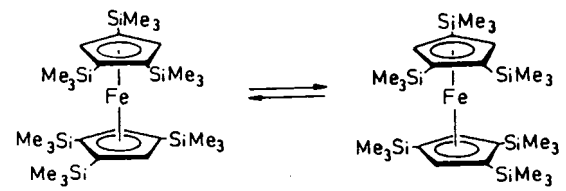


Abb. 5. Qualitatives Energieprofil der gehinderten Rotation um die Metall-Ligand-Bindung in **2** (zur Bezeichnung der einzelnen Konformationen vgl. Text)

Die Aktivierungsbarrieren für die Rotation um die Metall-Ring-Bindung in Ferrocenen liegen, wie das umfangreiche Datenmaterial lehrt, im Bereich von 1 bis 2 kcal/mol<sup>7)</sup>. Dabei wird die ekliptische Konformation gegenüber der gestaffelten sowohl im Festkörper<sup>5,6)</sup> als auch im isolierten Molekül<sup>7,23)</sup> bevorzugt. Erwartungsgemäß wird zwar in ring-substituierten Ferrocen-Derivaten die Aktivierungsenergie für die interne Rotation erhöht<sup>24,25)</sup>, aber erst die Einführung raumerfüllender Reste wie *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Gruppen an der Peripherie des Fünfring-Liganden bewirkt eine wesentliche Erhöhung der Rotationsbarriere. So läßt sich in Lösung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch für 1,1',3,3'-Tetratert-butylferrocen<sup>10)</sup> und 1,1',3,3'-Tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen<sup>13)</sup> eine merkliche Hinderung der Rotation feststellen, die in den interannularen Abstoßungen der sperrigen Substituenten ihren Ursprung hat. Obwohl die Substitution

durch sechs Trimethylsilyl-Gruppen im Ferrocen-Molekül noch zu keiner völlig starren Konformation bei Raumtemperatur führt, erfährt die Rotationsbewegung eine weitere Einschränkung. Ähnliche Effekte interannularer Abstoßungen sperriger Substituenten in Sandwich-Komplexen ist an Bis( $\eta^6$ -*p*-*tert*-butylmethylbenzol)chrom eingehend studiert worden<sup>26</sup>). Werner et al. hatten bereits früher durch geeignete Substitution des Cyclopentadienyl-Liganden mit sperrigen Resten in Halbsandwich-Komplexen des Cobalts vom Typ  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R}_2)(\text{PMe}_3)_2$  und  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{R}_2)(\text{PMe}_3)_2\text{X}]^+$  ( $\text{R} = \text{CHMe}_2, \text{CMe}_3, \text{SiMe}_3$ ;  $\text{X} = \text{H, Me}$ ) die Existenz starrer Rotamerer nachgewiesen<sup>27</sup>). In Butadien-Komplexen des Zirconocens und Hafnocens mit *tert*-Butyl-Gruppen haben Erker et al. auch für gewinkelte Metallocene eine gehinderte Rotation um den Metall-Ring-Vektor gefunden<sup>28</sup>). In diesen Komplexen verursachen die Wechselwirkungen von substituierten Cyclopentadienyl-Ringen mit den restlichen Liganden des Komplexes die NMR-spektroskopisch beobachtbare Rotationsbarriere.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann für die überaus großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Herrn Prof. Dr. W. Kläui, Aachen, sind wir für eine hilfreiche Diskussion sehr verbunden. Herrn M. Barth und Frau U. Graf vom Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter  $\text{N}_2$  mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden wie üblich gereinigt, getrocknet und unter  $\text{N}_2$  destilliert. Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium wurde nach Lit.<sup>11</sup>), Cyclopentadienylsodium aus Natrium-Pulver und Cyclopentadien und Pentamethylcyclopentadienyllithium aus *n*-Butyllithium und Pentamethylcyclopentadien hergestellt. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Jeol JNM-GX 270 bzw. 400. — IR-Spektren: Nicolet 5-DX. — Massenspektren: Varian 311 A. — Die Schmelzpunkte wurden in verschlossenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

**1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen (2):** Zu einer gut gerührten Suspension von 590 mg (2.5 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  in 50 ml THF werden 50 ml einer 0.1 M Lösung von **1** in THF (5.0 mmol) bei  $-95^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min zugetropft. Die klare, grüne Lösung wird im Verlauf von 2 h auf  $-40^\circ\text{C}$  erwärmt und 24 h bei dieser Temp. gerührt. Die orangerote Lösung wird bis zur Trockne eingengt, der Rückstand dreimal mit 15 ml Pentan extrahiert und durch eine mit Kieselgur oder Kieselgel belegte Glasfritte filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert man den öligen Rückstand aus Acetonitril/Ether oder Methanol bei  $-40^\circ\text{C}$  zu leuchtend roten Plättchen um. Ausb. 460–600 mg (30–39%), Schmp.  $205^\circ\text{C}$  [Lit.<sup>12</sup>) 205–207°C]. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.37$  (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.41 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.56 (s, 2H, Ring-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.28$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 2.50 ( $\text{SiCH}_3$ ), 75.56 [C(4,9)], 80.97 [C(1,2), C(6,7)], 83.96 [C(3,5), C(8,10)]. — IR (KBr):  $\nu = 3080 \text{ cm}^{-1}$  mw, 2955 s, 2896 m, 1425 m, 1403 w, 1383 vw, 1316 vw, 1255 vs, 1247 sh, 1202 s, 1082 s, 1040 w, 931 vw, 922 m, 911 m, 832 vs, 705 s, 692 m, 638 m, 530 vw, 488 vw, 468 w, 455 w, 403 m, 355 w. — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 618 (100) [ $\text{M}^+$ ], 545 (10) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ ], 530 (5) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3 - \text{Me}$ ].

$\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{FeSi}_6$  (619.1) Ber. C 54.32 H 9.44 Fe 9.02  
Gef. C 54.10 H 9.54 Fe 9.16

**1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen (3):** Man tropft bei  $-95^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min 20 ml einer 0.1 M THF-Lösung von **1** (2 mmol) zu einer gut gerührten Suspension von 470 mg (2 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  in 50 ml THF zu und läßt die Mischung bei  $-80^\circ\text{C}$  30 min rühren. Anschließend wird bei  $-80^\circ\text{C}$  eine Lösung von 176 mg (2 mmol) Cyclopentadienylsodium in 20 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und 16 h gerührt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand dreimal mit 10 ml Pentan extrahiert und die Extrakte werden über eine mit Kieselgur belegte Glasfritte filtriert. Nach Einengen wird das Reaktionsgemisch an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Stufe II–III, Säule  $1.5 \times 40 \text{ cm}$ ) chromatographiert. Mit Pentan wird eine gelbe Zone eluiert, die 45 mg (13%) Ferrocen enthält. Mit Pentan/Methanol (1:3) trennt sich eine rote Zone, die nach Entfernen des Eluens und Umkristallisation aus Methanol orangefarbene Kristalle liefert. Ausb. 240 mg (30%), Schmp.  $56^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.24$  (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.31 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 4.09 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 4.36 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.08$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 1.71 ( $\text{SiCH}_3$ ), 68.79 ( $\text{C}_5\text{H}_3$ ), 76.64 (CSi), 79.47 (CSi), 83.78 (CH). — IR (KBr):  $\nu = 3110 \text{ cm}^{-1}$  vw, 3080 w, 2955 s, 2896 m, 1445 br, 1415 br, 1248 vs, 1241 vs, 1190 m, 1140 w, 1103 m, 1092 s, 1005 m, 993 ms, 930 s, 885 sh, 837 vs, 811 s, 750 s, 688 m, 645 w, 630 w, 444 ms, 422 m, 358 w, 350 vw. — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 402 (100) [ $\text{M}^+$ ], 313 (5) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3 - \text{Me}$ ], 299 (15) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3 - \text{Me} - \text{Me}$ ], 282 (5) [ $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_3$ ], 194 (20) [ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3)\text{SiMe}_3^+$ ], 179 (12) [ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3)\text{SiMe}^+$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{FeSi}_3$  (402.6) Ber. C 56.69 H 8.51  
Gef. C 56.60 H 8.64

**(Pentamethylcyclopentadienyl)[1,2,4-tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]eisen (4):** Eine Suspension von 470 mg (2 mmol)  $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$  in 30 ml THF wird bei  $-95^\circ\text{C}$  mit 20 ml einer 0.1 M THF-Lösung von **1** (2 mmol) langsam versetzt und bei dieser Temperatur 30 min gerührt. Anschließend wird 280 mg (2 mmol) festes Pentamethylcyclopentadienyllithium zugegeben, und man erwärmt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. Nach 16stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 15 ml Pentan extrahiert und die Extrakte werden über eine mit Kieselgur belegte Glasfritte filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert das viskose Öl an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II–III, Säule  $1.5 \times 30 \text{ cm}$ ). Bei Elution mit Pentan erhält man zwei gelbe Zonen. Die langsamere wandernde Zone enthält 134 mg (20%) Decamethylferrocen, während die erste Zone nach Abziehen des Eluens und Umkristallisation aus Acetonitril orangefarbene Kristalle des Produktes liefert. Ausb. 400 mg (42%), Schmp.  $196^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 0.29 (s, 9H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.36 (s, 18H,  $\text{SiCH}_3$ ), 1.84 (s, 15H,  $\text{CCH}_3$ ), 3.89 (s, 2H,  $\text{C}_5\text{H}_2$ ). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 0.80 ( $\text{SiCH}_3$ ), 2.24 ( $\text{SiCH}_3$ ), 12.65 ( $\text{CCH}_3$ ), 79.45 ( $\text{C}_5\text{H}_2$ ), 79.84 (CSi), 80.42 (CSi), 85.28 ( $\text{CCH}_3$ ). — IR (KBr):  $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$  w, 2950 m, 2900 m, 2865 sh, 1478 w, 1412 w, 1372 w, 1252 s, 1178 mw, 1130 w, 1089 m, 1028 m, 988 mw, 930 m, 830 vs, 755 m, 690 m, 632 w, 440 w, 400 w, 355 w. — EI-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 472 (100) [ $\text{M}^+$ ], 399 (3) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$ ], 384 (3) [ $\text{M}^+ - \text{SiMe}_3 - \text{Me}$ ], 326 (20) [ $\text{M}^+ - 2 \text{SiMe}_3$ ].

$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{FeSi}_3$  (472.7) Ber. C 60.98 H 9.38  
Gef. C 60.88 H 9.40

Durch Umsetzung von **1** mit einer Lösung von (Acetylacetonato)-(pentamethylcyclopentadienyl)eisen<sup>15</sup>) in THF erhält man in 30-proz. Ausb. ebenfalls den Komplex **4**.

**Röntgenstrukturanalyse von 2:** Durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung von **2** in Acetonitril/Ether bei Raumtemp. wurden geeignete Kristalle erhalten. Die Ermittlung der Zellkonstanten und die Sammlung der Reflexe erfolgte auf einem CAD-4-Diffrakto-

meter der Firma Enraf-Nonius mit folgenden Parametern: Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ,  $2.0^{\circ} < \Theta < 25.0^{\circ}$ ,  $T = -50^{\circ}\text{C}$ . Ein rotes Plättchen der Größe 0.03, 0.3, 0.1 mm wurde vermessen; monoklin,  $P2_1/c$  (IT.-Nr. 14);  $a = 18.809(2)$ ,  $b = 16.669(2)$ ,  $c = 12.348(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.66(1)^{\circ}$ ,  $V = 3845 \text{ \AA}^3$ ,  $d(\text{röntg.}) = 1.069 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $M = 619.1$ ,  $F(000) = 1344$ . 7324 gemessene Reflexe, 6721 unabhängige Reflexe, davon 6100 beobachtet mit  $I > 0.0\sigma(I)$ . Die Strukturlösung erfolgte nach der Patterson-Methode sowie mittels Differenz-Fourier-Synthesen, alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoff-Atome wurden auf idealen Positionen berechnet und in die Strukturfaktorenberechnung einbezogen. Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem STRUX II<sup>29)</sup>.  $R = 0.050$  [ $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ ],  $R_w = 0.044$  [ $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2}$ ]<sup>30)</sup>.

## CAS-Registry-Nummern

1: 97535-99-4 / 2: 59520-47-7 / 3: 115141-17-8 / 4: 115141-18-9 /  $\text{FeCl}_2 \cdot 1.5 \text{ THF}$ : 12562-70-8 /  $\text{NaC}_5\text{H}_5$ : 4984-82-1 /  $\text{LiC}_5\text{Me}_5$ : 51905-34-1 /  $\text{Fe}(\eta^3\text{-C}_5\text{Me}_5)_2(\text{acac})(\text{THF})$ : 115141-19-0 / Ferrocen: 102-54-5 / Decamethylferrocen: 12126-50-0

- <sup>1)</sup> I. Mitteilung: J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **333** (1987) C41.  
<sup>2)</sup> T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **168** (1951) 1039; S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.  
<sup>3)</sup> E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch., Teil B*, **7** (1952) 377; E. Ruch, E. O. Fischer, *ibid.* **7** (1952) 632.  
<sup>4)</sup> G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 2125; R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *ibid.* **74** (1952) 3458.  
<sup>5)</sup> P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1068; F. Takusagawa, T. F. Koetzle, *ibid.* **35** (1979) 1074.  
<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 2020. — <sup>6b)</sup> P. Seiler, J. D. Dunitz, *ibid.* **38** (1982) 1741.  
<sup>7)</sup> A. Haaland, *Top. Curr. Chem.* **53** (1975) 1 und dort zit. Lit.; F. Rocquet, L. Berreby, J. P. Marsault, *Spectrochim. Acta, Part A*, **29** (1973) 1101; L. N. Mulay, A. Attalla, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 702; C. H. Holm, J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **30** (1969) 885; A. J. Campbell, C. A. Fyfe, D. Harold-Smith, K. R. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36** (1976) 1.  
<sup>8)</sup> D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 892; A. Almendingen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, J. L. Robbins, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **173** (1979) 293.  
<sup>9)</sup> M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Organometallics* **5** (1986) 1116.  
<sup>10)</sup> W. D. Luke, A. Streitwieser jr., *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3241.  
<sup>11)</sup> P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **50** (1973) C29; P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **26** (1986) 217.  
<sup>12)</sup> M. S. Miftakhov, G. A. Tolstikov, *Zh. Obshch. Khim.* **46** (1976) 930.  
<sup>13)</sup> J. Okuda und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck. G. A. Tolstikov, M. S. Miftakhov, Y. B. Monakov, *Zh. Obshch. Khim.* **46** (1976) 1778.  
<sup>14)</sup> U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 77.  
<sup>15)</sup> E. E. Bunel, L. Valle, J. M. Manriquez, *Organometallics* **4** (1985) 1680.  
<sup>16)</sup> J. Okuda, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.  
<sup>17)</sup> C. P. Morley, P. Jutzi, C. Krüger, J. M. Wallis, *Organometallics* **6** (1987) 1084.  
<sup>18)</sup> P. Jutzi, E. Schlüter, M. B. Hursthouse, A. M. Arif, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) 285.  
<sup>19)</sup> A. H. Cowley, P. Jutzi, F. X. Kohl, J. G. Lasch, N. C. Norman, E. Schlüter, *Angew. Chem.* **96** (1984) 603; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **23** (1984) 616.  
<sup>20)</sup> Die Abstände vom Eisen-Atom zu den Kohlenstoff-Atomen, die Aryl-Gruppen tragen, sind besonders groß: 2.094(3) in Octaphenylferrocen<sup>9)</sup>, 2.113(2) in 2,2'-Dimesityl-1,1',3,3'-tetramethylferrocen [U. Eberhardt, B. Deppisch, H. Musso, *Chem. Ber.* **116** (1983) 119], 2.118(4) Å in 2,2'-Bis(2-ethyl-4,6-dimethylphenyl)-1,1',3,3'-tetramethylferrocen [B. Fuchs, R. Fröhlich, H. Musso, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1968].  
<sup>21)</sup> J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London 1982.  
<sup>22)</sup> Das Vorhandensein von sperrigen Substituenten an der Ring-Peripherie ist eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Beobachtbarkeit von Rotationsbehinderung der Ring-Liganden in Sandwich-Komplexen, vgl. X. Hu, J. Duchowski, R. K. Pomeroy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 362, und dort zit. Lit.  
<sup>23)</sup> S. Carter, J. N. Murell, *J. Organomet. Chem.* **192** (1980) 399.  
<sup>24)</sup> S. Sorriso, G. Cardaci, S. M. Murgia, *J. Organomet. Chem.* **44** (1970) 181; S. Sorriso, H. Lumbroso, *Tetrahedron* **26** (1970) 2695; B. E. Mann, C. M. Spencer, B. F. Taylor, P. Yavari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2027.  
<sup>25)</sup> M. K. Makova, E. V. Leonova, Y. S. Karimov, N. S. Kochetkova, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) 185.  
<sup>26)</sup> U. Zenneck, C. Elschenbroich, R. Möckel, *J. Organomet. Chem.* **219** (1981) 177.  
<sup>27)</sup> W. Hofmann, W. Buchner, H. Werner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 795; H. Werner, W. Hofmann, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2681.  
<sup>28)</sup> G. Erker, T. Mühlenbernd, R. Benn, A. Rufinska, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **97** (1985) 336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 321; G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 507.  
<sup>29)</sup> R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck, *STRUX II, Programmsystem für die Röntgenstrukturanalyse*, Univ. Marburg 1980, Technische Univ. München 1985.  
<sup>30)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53181, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[109/88]