

## ÜBERGANGSMETALL—FULVEN-KOMPLEXE

### XIV \*. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON FERROCENYLDIPHENYLCARBENIUM-TETRAFLUOROBORAT, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+ \text{BF}_4^-$ . EIN FULVEN-EISEN-KOMPLEX?

ULRICH BEHRENS

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. April 1979)

#### Summary

The structure of ferrocenyldiphenylcarbenium tetrafluoroborate has been determined by single crystal X-ray analysis. The compound crystallizes in the orthorhombic space group  $P2_1cn$  with lattice constants  $a$  905.1(3),  $b$  1087.0(7),  $c$  1964.4(9) pm;  $Z = 4$ . The final  $R$  index for 1525 observed reflections of non-zero weight ( $F > 2\sigma$ ) is 0.040. The molecule can be described as a fulvene-cyclopentadienyliron cation with the fulvene exocyclic double bond bent to the iron (angle  $20.7^\circ$ ) and an  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$  distance of 271.5 pm.

#### Zusammenfassung

Die Struktur von Ferrocenyldiphenylcarbenium-tetrafluoroborat wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_1cn$  mit den Gitterkonstanten  $a$  905.1(3),  $b$  1087.0(7),  $c$  1964.4(9) pm;  $Z = 4$ . Der abschliessende  $R$ -Wert für 1525 beobachtete Reflexe ( $F > 2\sigma$ ) beträgt 0.040. Das Molekül kann als Fulven-cyclopentadienyl-eisen-Kation beschrieben werden mit einer dem Eisen zugeneigten exocyclischen Fulvendoppelbindung (Winkel  $20.7^\circ$ ) und einem  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Abstand von 271.5 pm.

#### Einführung

Die Ursache der ungewöhnlich hohen Stabilität von  $\alpha$ -Ferrocenylcarbeniumionen und verwandten Systemen ist seit zwanzig Jahren Gegenstand zahlrei-

\* XIII. Mitteilung s. Lit. 19.

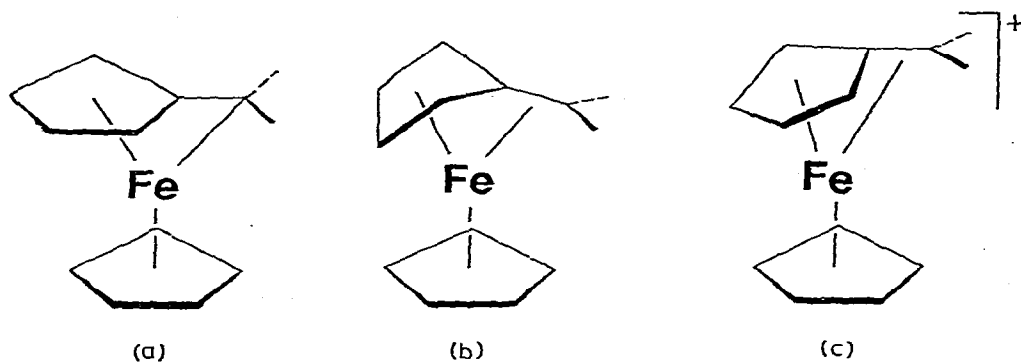


Fig. 1. Denkbare Strukturen für das Ferrocenylcarbenium-ion mit einer  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindung.

cher Publikationen [1–5]. Die Stabilität lässt sich nicht allein durch Resonanzeffekte zwischen dem exocyclischen C-Atom und dem  $\pi$ -Elektronensystem des benachbarten Cyclopentadienylrings erklären, sondern es muss eine Beteiligung von Metallorbitalen an der Stabilisierung des Ionen-zentrums angenommen werden. Im wesentlichen werden zwei Modelle diskutiert:

(a) Eine direkte Wechselwirkung zwischen dem zentralen Eisenatom und dem exocyclischen C-Atom (Strukturen Ia bis Ic). Bei Struktur Ia ist das Metallatom in Richtung auf das exocyclische Kohlenstoffatom verschoben. In den Strukturen Ib und Ic wird durch die Abknickung der exocyclischen C–C-Bindung eine noch bessere Wechselwirkung des Carbenium-ionenzentrums mit dem Zentralatom bewirkt, so dass sich eine Bindung zwischen  $\text{C}_{\text{exo}}$  und dem Eisen ausbilden kann. Eine  $\sigma$ -Bindung zwischen dem Eisen und dem exocyclischen C-Atom wird aufgrund des  $\text{sp}^2$ -Charakters des Kohlenstoffatoms hierbei ausgeschlossen [6].

(b) Eine Übertragung von Elektronendichte vom Zentralatom zum Cyclopentadienylring, der dann seinerseits Elektronendichte zum Carbenium-ion weiterleitet (Struktur II). Es kommt dann zu keiner direkten  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Wechselwirkung [5].

Eine Abwägung des Für und Wider der verschiedenen Modelle kann und soll an dieser Stelle nicht vorgenommen werden (vergl. hierzu [4]). Erwähnt sei lediglich, dass MO-Rechnungen nach einem erweiterten Hückel-Modell [7] für eine starke Wechselwirkung zwischen dem Eisen und dem exocyclischen C-Atom sprechen. Demgegenüber zeigt die Abwesenheit einer Aufspaltung des  $^{13}\text{C}_{\text{exo}}$ -

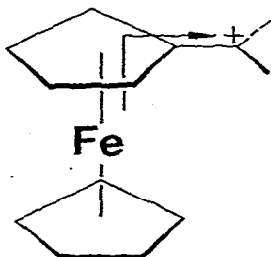


Fig. 2. Denkbare Struktur für das Ferrocenylcarbenium-ion ohne  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindung.

NMR-Signals durch das Eisenisotop  $^{57}\text{Fe}$ , dass keine stärkere  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindung vorliegt [8].

Röntgenstrukturuntersuchungen existieren bisher lediglich für das  $\alpha,\alpha$ -Diferrocenylmethylum-tetrafluorborat [9] und das Ferrocenyldiphenylcyclopropenylum-tetrafluorborat [10]. Im  $\alpha,\alpha$ -Diferrocenylmethylum-ion liegt das exocyclische C-Atom nicht in der Ebene der beiden Cyclopentadienylringe, an die es gebunden ist. Es ist um  $19.9^\circ$  zum ersten Eisenatom (Abstand  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$  271 pm) und um  $17.7^\circ$  zum zweiten Eisenatom (Abstand  $\text{Fe}-\text{C}_{\text{exo}}$  285 pm) geneigt. Da in dieser Verbindung zwei Ferrocenylsysteme an das Ionenzentrum gebunden sind, gestattet diese Struktur nur eine begrenzte Aussage über die Atomanordnung in Ferrocenylcarbenium-ionen. Zudem liess die mangelhafte Qualität des vermessenen Kristalls keine exakte Bestimmung der Bindungslängen und -winkel zu. Das Ferrocenyldiphenyl-cyclopropenylum-tetrafluorborat kann ebenfalls nicht als typisches Beispiel einer Verbindung mit einem Ferrocenylcarbenium-ion dienen, da hier die positive Ladung durch die aromatische Delokalisation im Dreiring stabilisiert wird. Die Abwinkelung des exocyclischen C-Atoms von der Cyclopentadienylringebene in Richtung auf das Eisen beträgt hier  $14.6^\circ$ .

Da somit keine Röntgenstruktur eines einfachen Ferrocenylcarbenium-ions vorliegt, wurde am Beispiel des stabilen und gut kristallisierenden Ferrocenyldiphenyl-carbeniumtetrafluorborats eine solche Strukturbestimmung durchgeführt.

## Röntgenographische Untersuchungen

Kristalldaten:  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BF}_4\text{Fe}$ , Mol.-Gew.: 438.06, orthorhombisch,  $P2_1cn$ ,  $a$  905.1(3),  $b$  1087.0(7),  $c$  1964.4(9) pm;  $V$   $1933 \times 10^6$  pm $^3$ ;  $\rho$  rönt 1.51 g cm $^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha)$  8.5 cm $^{-1}$ . Die Verbindung wurde nach [11] dargestellt. Einkristalle wurden durch vorsichtiges Überschichten einer fast gesättigten Lösung der Substanz in Methylenchlorid mit Ether erhalten. Der Komplex bildet dabei grosse, sehr dünne Plättchen. Ein kleines Stück eines solchen Plättchens mit den Abmessungen  $0.4 \times 0.2 \times 0.03$  mm wurde auf einem Syntex P2 $_1$  Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer mit Mo-Strahlung (Graphitmonochromator, Szintillationszähler) vermessen. Für  $\theta \leq 25^\circ$  konnten 1525 symmetrieunabhängige Reflexe ( $F > 2\sigma$ ) registriert werden.

Die Struktur konnte mittels direkter Methoden (Programmsystem MULTAN 78 [12] und Fourier-Synthesen (Programm SHELX [13]) gelöst werden. Die Verfeinerung der Atomlagen (Programm SHELX [13]) (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome) führte zu einem abschliessenden  $R$ -Wert von 0.040.

## Beschreibung der Molekülstruktur

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 enthält die Atomabstände und Tabelle 3 die LSQ-Ebenen. Fig. 3 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Ferrocenylcarbenium-ions und Fig. 4 eine Projektion des Zellinhalts auf die  $bc$ -Ebene.

Die Cyclopentadienylringe sind eben und nahezu ekliptisch ( $w = 10^\circ$ ) ange-

TABELLE 1

STRUKTURPARAMETER DES  $[C_5H_5FeC_5H_4C(C_6H_5)_2]^+ BF_4^-$  MIT STANDARDABWEICHUNGENDie anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form:  $T = \exp[-2\pi^2(a^*h^2U_{11} + b^*k^2U_{22} + c^*l^2U_{33} + 2b^*c^*hlU_{23} + 2a^*c^*hiU_{13} + 2a^*b^*hkU_{12})]$ 

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Fe	0.75	0.10543(6)	0.31776(4)	0.0382(4)	0.0316(3)	0.0489(4)	0.0041(4)	0.0010(6)	0.0017(6)
C(1)	0.8903(8)	0.2547(7)	0.3173(3)	0.042(4)	0.036(4)	0.044(4)	-0.008(3)	-0.004(3)	-0.001(3)
C(2)	0.7810(9)	0.2739(6)	0.3675(3)	0.064(6)	0.042(3)	0.045(3)	-0.010(3)	0.004(4)	0.005(4)
C(3)	0.6388(8)	0.2700(7)	0.364(4)	0.049(5)	0.033(4)	0.052(4)	-0.003(3)	0.011(4)	0.006(4)
C(4)	0.6588(8)	0.2476(7)	0.2667(4)	0.039(4)	0.034(4)	0.056(5)	-0.006(3)	-0.002(4)	0.007(3)
C(5)	0.8154(8)	0.2384(6)	0.2534(4)	0.050(4)	0.027(3)	0.034(3)	0.007(3)	0.003(3)	0.001(3)
C(6)	0.8649(10)	-0.0462(8)	0.3594(6)	0.056(5)	0.048(5)	0.103(8)	0.040(5)	-0.019(5)	0.004(4)
C(7)	0.7319(16)	-0.0092(7)	0.4000(4)	0.115(8)	0.052(4)	0.062(4)	0.027(3)	0.010(7)	0.000(7)
C(8)	0.6066(11)	-0.0173(8)	0.3596(6)	0.069(6)	0.047(5)	0.110(9)	0.022(5)	0.029(6)	0.002(5)
C(9)	0.6462(10)	-0.0564(7)	0.2936(6)	0.063(6)	0.036(4)	0.100(7)	0.014(4)	-0.013(5)	-0.005(4)
C(10)	0.8020(10)	-0.0769(6)	0.2955(5)	0.082(7)	0.026(3)	0.081(6)	0.009(3)	0.021(5)	0.004(3)
C(11)	0.8700(6)	0.1722(5)	0.1966(3)	0.040(3)	0.023(3)	0.038(3)	0.003(2)	0.001(3)	0.002(2)
C(12)	1.0267(7)	0.1387(5)	0.1878(3)	0.039(4)	0.029(3)	0.043(3)	-0.006(3)	-0.002(3)	-0.001(3)
C(13)	1.1190(7)	0.0953(6)	0.281(3)	0.037(4)	0.046(3)	0.043(3)	-0.002(3)	0.002(3)	0.008(3)
C(14)	1.2670(11)	0.0739(5)	0.2281(3)	0.044(4)	0.049(3)	0.050(3)	-0.003(3)	-0.008(4)	0.001(4)
C(15)	1.3274(7)	0.0929(6)	0.1641(3)	0.033(3)	0.056(4)	0.063(6)	-0.013(3)	-0.001(3)	0.001(3)
C(16)	1.2358(10)	0.1957(6)	0.1127(3)	0.039(4)	0.056(4)	0.045(3)	-0.009(3)	-0.003(4)	-0.001(4)
C(17)	1.0901(7)	0.1561(6)	0.1232(3)	0.043(4)	0.045(3)	0.043(3)	-0.007(3)	0.001(3)	-0.008(3)
C(18)	0.7724(8)	0.1533(5)	0.1377(3)	0.035(4)	0.040(3)	0.035(3)	-0.004(2)	-0.002(3)	0.007(3)
C(19)	0.7545(11)	0.0958(5)	0.1093(3)	0.052(3)	0.042(3)	0.044(3)	-0.009(2)	-0.005(5)	0.012(5)
C(20)	0.6675(8)	0.0179(6)	0.0543(3)	0.053(4)	0.063(4)	0.040(3)	-0.009(3)	-0.006(3)	-0.003(4)

C(21)	0.3951(8)	0.1155(8)	0.0237(3)	0.056(4)	0.089(5)	0.033(3)	-0.011(4)	-0.005(3)	-0.007(5)
C(22)	0.6158(8)	0.2330(7)	0.0499(3)	0.044(3)	0.075(5)	0.045(4)	0.016(4)	-0.006(3)	0.016(4)
C(23)	0.7013(7)	0.2520(6)	0.1064(3)	0.047(4)	0.041(3)	0.047(3)	0.009(3)	0.000(3)	0.012(3)
B(1)	0.7365(7)	0.6655(5)	0.0779(3)	0.072(6)	0.056(4)	0.051(4)	0.011(3)	-0.008(5)	-0.011(6)
F(1)	0.7177(9)	0.6497(4)	0.1000(3)	0.184(7)	0.049(2)	0.117(4)	0.003(2)	0.015(5)	-0.018(4)
F(2)	0.7583(9)	0.7411(4)	0.1317(2)	0.129(4)	0.065(2)	0.080(3)	-0.006(2)	-0.019(4)	-0.012(4)
F(3)	0.6166(7)	0.6991(6)	0.0420(4)	0.127(5)	0.112(5)	0.131(5)	0.011(4)	-0.055(5)	0.013(5)
F(4)	0.8539(8)	0.6892(9)	0.0368(3)	0.118(5)	0.236(9)	0.108(5)	-0.016(6)	0.072(4)	-0.052(6)
H(1)	1.007(6)	0.258(5)	0.323(3)	0.05(2)					
H(2)	0.809(6)	0.283(4)	0.416(2)	0.03(1)					
H(3)	0.541(7)	0.265(6)	0.354(3)	0.05(2)					
H(4)	0.582(6)	0.239(4)	0.235(2)	0.03(1)					
H(6)	0.951(8)	-0.036(6)	0.373(3)	0.06(2)					
H(7)	0.763(12)	0.014(6)	0.446(3)	0.10(2)					
H(8)	0.483(10)	0.003(7)	0.372(4)	0.11(3)					
H(9)	0.568(8)	-0.077(6)	0.260(3)	0.07(2)					
H(10)	0.842(10)	-0.105(8)	0.246(4)	0.12(3)					
H(13)	1.092(6)	0.081(5)	0.280(3)	0.04(1)					
H(14)	1.316(8)	0.045(6)	0.266(5)	0.08(2)					
H(15)	1.444(6)	0.086(4)	0.159(2)	0.04(1)					
H(16)	1.271(9)	0.157(5)	0.068(3)	0.06(2)					
H(17)	1.023(7)	0.178(6)	0.090(3)	0.06(2)					
H(19)	0.831(9)	-0.026(7)	0.131(4)	0.09(3)					
H(20)	0.696(8)	-0.052(7)	0.030(3)	0.10(3)					
H(21)	0.537(7)	0.101(6)	-0.017(3)	0.06(2)					
H(22)	0.563(7)	0.290(5)	0.032(3)	0.05(2)					
H(23)	0.708(8)	0.328(5)	0.126(3)	0.07(2)					

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE IM  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+\text{BF}_4^-$ 

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
<i>(a) Eisen-Ligand-Abstände</i>			
Fe—C(1)	206.0(8)	Fe—C(6)	207.1(9)
Fe—C(2)	209.5(6)	Fe—C(7)	204.7(8)
Fe—C(3)	208.5(8)	Fe—C(8)	203.4(10)
Fe—C(4)	201.8(8)	Fe—C(9)	205.1(9)
Fe—C(5)	200.9(7)	Fe—C(10)	208.3(7)
Fe—C(11)	271.5(6)		
<i>(b) Abstände in den Liganden</i>			
C(1)—C(2)	141.3(10)	C(6)—C(7)	142.8(15)
C(2)—C(3)	142.5(11)	C(7)—C(8)	138.7(17)
C(3)—C(4)	140.2(11)	C(8)—C(9)	141.1(16)
C(4)—C(5)	144.5(10)	C(9)—C(10)	142.9(12)
C(5)—C(1)	143.8(10)	C(10)—C(6)	138.4(14)
C(5)—C(11)	141.6(9)		
C(11)—C(12)	147.4(8)	C(11)—C(18)	147.1(8)
C(12)—C(13)	139.2(9)	C(18)—C(19)	140.3(7)
C(13)—C(14)	137.6(11)	C(19)—C(20)	135.0(10)
C(14)—C(15)	138.7(9)	C(20)—C(21)	138.5(10)
C(15)—C(16)	138.7(10)	C(21)—C(22)	139.0(11)
C(16)—C(17)	135.3(11)	C(22)—C(23)	136.9(9)
C(17)—C(12)	140.5(9)	C(23)—C(18)	139.4(8)
<i>(c) Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände</i>			
C(1)—H(1)	106(6)	C(13)—H(13)	85(5)
C(2)—H(2)	100(5)	C(14)—H(14)	92(7)
C(3)—H(3)	95(6)	C(15)—H(15)	106(5)
C(4)—H(4)	94(5)	C(16)—H(16)	96(6)
C(6)—H(6)	92(7)	C(17)—H(17)	92(6)
C(7)—H(7)	98(7)	C(19)—H(19)	106(8)
C(8)—H(8)	117(9)	C(20)—H(20)	102(7)
C(9)—H(9)	99(7)	C(21)—H(21)	97(6)
C(10)—H(10)	108(9)	C(22)—H(22)	85(6)
		C(23)—H(23)	91(6)
<i>(d) Abstände im Tetrafluoroborat-Anion</i>			
B—F(1)	134.3(7)	B—F(3)	134.4(9)
B—F(2)	135.4(7)	B—F(4)	133.5(9)

ordnet. Die beiden Fünfringebenen bilden miteinander einen Winkel von  $9.3^\circ$ . Damit wird verhindert, dass sich das exocyclische C-Atom C(11) und Wasserstoffatom H(10) zu nahe kommen. C(11) liegt nämlich mit 50.0 pm deutlich ausserhalb der Cyclopentadienylringebene. Es ist in Richtung auf das zentrale Eisenatom verschoben (Abstand Fe—C(11) = 271.5 pm, Abknickung von der Ebene  $20.7^\circ$ ). Die C—C-Abstände in den Cyclopentadienylringen haben einen Mittelwert von 141.4 pm. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit Werten, wie sie in Ferrocenderivaten gefunden werden [14]. Die Fe—C-Abstände des unsubstituierten Fünfrings zeigen einen Mittelwert von 205.6 pm, wie er allgemein in Ferrocenderivaten auftritt. Das Eisenatom liegt nicht zentrisch unter dem substituierten Fünfring. Es ist etwas in Richtung des exocyclischen C-Atoms verschoben (8 pm), so dass ein kürzerer Fe—C(5)-Abstand von 200.9 pm und längere Abstände zu

TABELLE 3

## LSQ-EBENEN

(Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit \* markiert.)

Abweichungen Atome von der Ebene (pm)		Abweichungen Atome von der Ebene (pm)		Abweichungen Atome von der Ebene (pm)	
I		II		III	
C(1)*	0.1	C(6)*	0.6	C(12)*	1.0
C(2)*	0.1	C(7)*	0.2	C(13)*	-0.6
C(3)*	-0.3	C(8)*	-0.9	C(14)*	0.2
C(4)*	0.3	C(9)*	1.3	C(15)*	-0.3
C(5)*	-0.2	C(10)*	-1.2	C(16)*	0.7
				C(17)*	-1.0
H(1)	-6.2	H(6)	15.4	H(13)	-0.8
H(2)	5.7	H(7)	2.5	H(14)	-1.1
H(3)	15.0	H(8)	-2.1	H(15)	12.5
H(4)	1.9	H(9)	-11.3	H(16)	7.7
Fe	165.6	H(10)	3.1		
C(11)	50.0	Fe	167.2	C(11)	9.7
Abweichungen Atome von der Ebene (pm)		Abweichungen Atome von der Ebene (pm)			
IV		V			
C(18)*	-1.0	C(5)*	0.0		
C(19)*	1.1	C(12)*	0.0		
C(20)*	-0.1	C(18)*	0.0		
C(21)*	-1.2				
C(22)*	1.3	C(11)	7.6		
C(23)*	-0.3				
H(19)	20.5	Winkel zwischen den Ebenen in Grad:			
H(20)	35.8	I-II	9.3	II-III	31.7
H(21)	2.7	I-III	26.1	II-IV	65.4
H(22)	-7.0	I-IV	74.2	III-IV	81.2
H(23)	-6.9	I-V	18.3	III-V	38.2
C(11)	3.3			IV-V	56.8

C(2) und C(3) (209.5 bzw. 208.5 pm) resultieren. Der gleiche Effekt wird im Ferrocenyldiphenylcyclopropenylm-tetrafluoroborat beobachtet [10]. Die exocyclische Bindung C(5)-C(11) ist mit 141.6 pm signifikant kürzer als für eine Einfachbindung zwischen  $sp^2$ -hybridisierten C-Atomen (148 pm) zu erwarten ist. Sie zeigt deutlich Doppelbindungsanteile. Diese fehlen völlig in den  $C_{exo}$ - $C_{phenyl}$ -Abständen (147.1 und 147.4 pm), d.h. die positive Ladung an C(11) wird durch eine Wechselwirkung mit den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen stabilisiert und nicht durch Wechselwirkung mit den Phenyl-C-Atomen. Dieser Effekt zeigt sich auch in den Winkeln, die die Ebenen des Cyclopentadienylringes und der Phenylringe mit der Ebene aus C(5), C(12) und C(18) bilden (18.3° gegenüber 38.2° und 56.8°). Im Ferrocenyldiphenylcyclopropenylm-tetrafluoroborat wird der umgekehrte Fall beobachtet [10].

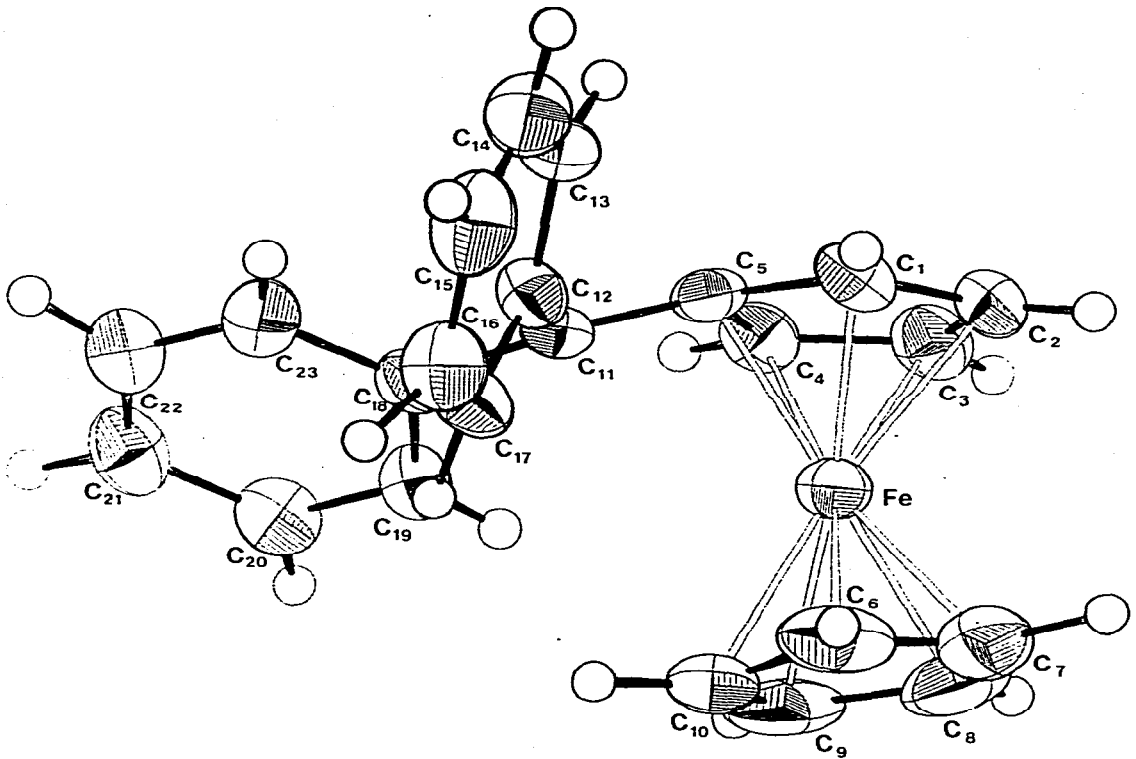


Fig. 3. ORTEP-Zeichnung des Ferrocenyldiphenylcarbenium-ions.

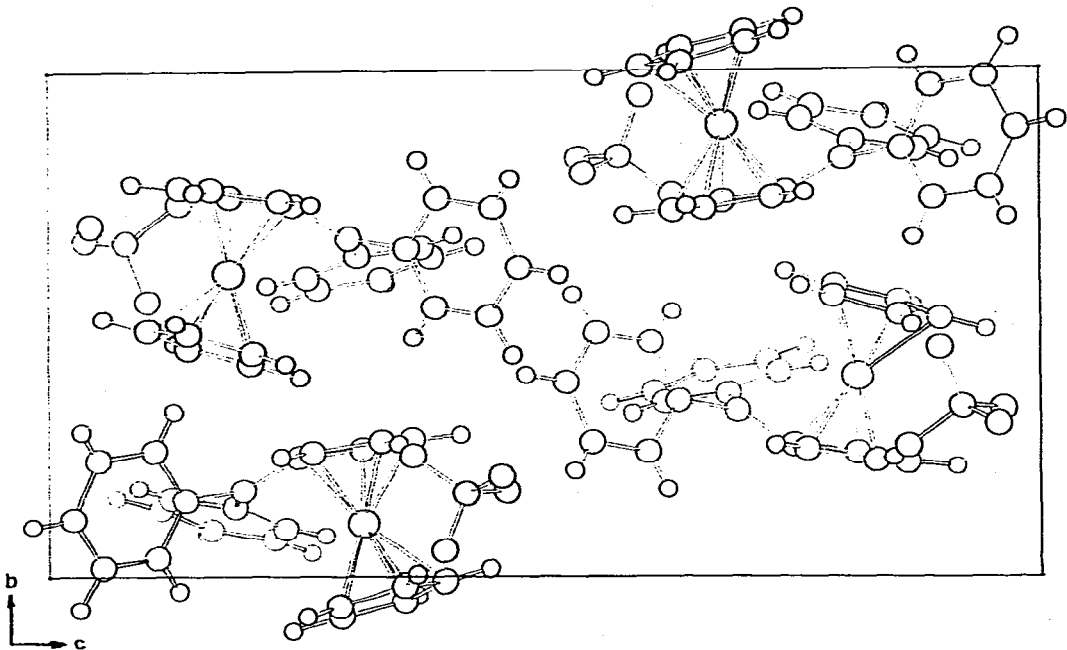


Fig. 4. Projektion des Zellinhalts auf die bc-Ebene.



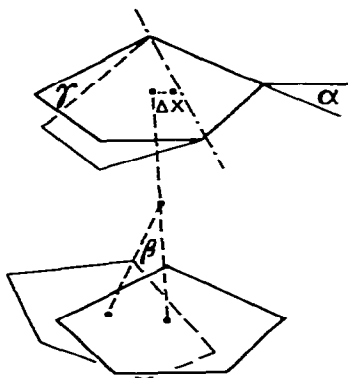


Fig. 5. Darstellung der Abweichungen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\Delta x$  von der idealen Ferrocen-Struktur.

Hier sind die Bindungen des Dreiringes zu den Phenylgruppen kürzer (141.6 bzw. 142.6 pm) als zum Ferrocenylsystem (144.5 pm).

Die hier vorliegende Struktur lässt sich durchaus als Fulvencyclopentadienyl-eisen-Kation beschreiben und wäre damit in Übereinstimmung mit einer Struktur, wie sie von Gleiter und Seeger für das Ferrocenylmethyl-Kation berechnet wurde [7], wenn man davon absieht, dass in ihrem Modell eine gestaffelte Konformation zugrunde gelegt wurde (vergl. Fig. 5). Diese Autoren berechneten die folgenden Werte:

$$\alpha = 40^\circ, \beta = 10^\circ, \gamma = 0^\circ, \Delta x = 10 \text{ pm.}$$

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte betragen:

$$\alpha = 20.7^\circ, \beta = 9.3^\circ, \gamma = 0^\circ, \Delta x = 8 \text{ pm.}$$

Sie weichen, abgesehen von  $\alpha$ , kaum von den berechneten Werten ab. Der "Fulventeil" ist also verschoben, abgewinkelt und der unsubstituierte Cyclopentadienylring angekippt. Ferner beobachtet man im "Fulventeil" leicht alternierende Bindungslängen. In diesem Zusammenhang sei auf die von uns [15,16] und anderen Autoren [17,18] röntgenographisch untersuchten Tricarbonylfulven-chrom-Komplexe hingewiesen, die mit den Ferrocenylcarbenium-ionen isoelektronisch sind. In den Chromverbindungen liegt stets eine starke Metall- $C_{exo}$ -Bindung vor, wenn nicht positive Ladungen stabilisierende Gruppen wie  $N(CH_3)_2$  oder  $SCH=CHS$  an  $C_{exo}$  gebunden sind [15,16]. So betragen die  $Cr-C_{exo}$ -Abstände im Tricarbonyldiphenylfulven-chrom [17,18] 253 pm und im Tricarbonylbis(methylthio)fulven-chrom [16] 256 pm (Abknickung  $31^\circ$  bzw.  $29^\circ$ ). Die Faktoren für die Ausbildung einer solchen Zentralmetall- $C_{exo}$ -Bindung sind hier günstiger als in den Ferrocenylcarbenium-ionen, da ein Metall in der formalen Oxidationsstufe 0 eine Bindung zu einem Carbenium-ion ausbildet, während in den Ferrocenverbindungen ein etwas kleineres Metall in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegt, so dass eine schwächere Metall- $C_{exo}$ -Bindung resultieren muss.

Wir meinen, dass die Stabilisierung des Carbenium-ions sowohl durch eine

\* Hier schreiben die Autoren, dass der Wert etwas zu hoch sein könnte.

Wechselwirkung mit Cyclopentadienylring-Molekülorbitalen als auch durch die Ausbildung einer direkten Eisen—C<sub>exo</sub>-Bindung geschieht.

## Dank

Herrn Dr. J. Kopf sei für die Vermessung des Einkristalls und Herrn Prof. Dr. E. Weiss für Messzeit auf dem Diffraktometer gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Sachmittel.

## Literatur

- 1 J.H. Richards und E.A. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81** (1959) 3484.
- 2 M. Cais, *Organometal. Chem. Rev.*, **1** (1966) 435.
- 3 M. Cais in E.D. Bergmann und B. Pullmann (Hrsg.), *Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity*, Academic Press, New York, 1971, S. 104.
- 4 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur achten Auflage, Band 14. Eisenorganische Verbindungen, Teil A, Ferrocen 1, Springer Berlin-Heidelberg-New York, 1974, S. 348.
- 5 R. Pettit und L.W. Haynes in G.A. Olah und P. von R. Schleyer (Hrsg.), *Carboniumions*, Vol. V, Wiley, New York-London-Sydney-Toronto 1976, S. 2293.
- 6 G.H. Williams, D.D. Traficante und D. Seyferth, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) C53.
- 7 R. Gleiter und R. Seeger, *Helv. Chim. Acta*, **54** (1971) 1217.
- 8 A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, S.P. Gubin und E.I. Fedin, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) C26.
- 9 S. Lupan, M. Kapon, M. Cais und F.H. Herbstein, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 1104.
- 10 R.L. Sime und R.J. Sime, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 892.
- 11 S. Allenmark, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 371.
- 12 P. Main, Multan 78, Department of Physics, York, England.
- 13 G. Sheldrick, *Programms for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1975.
- 14 M.R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 716.
- 15 B. Lubke und U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, **149** (1978) 327.
- 16 B. Lubke und U. Behrens, noch unveröffentlicht.
- 17 V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovich, S.Zh. Zhakaeva und D.N. Kursanov, *Chem. Commun.*, (1975) 117.
- 18 V.G. Andrianov und Y.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **18** (1977) 318.
- 19 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 167.