

Mesoionische Sechsringheterocyclen, IV [1];

Struktur des 2-Ferrocenyl-3,5-diphenyl-6-oxo-6H-1,3-oxazin-3-i um-4-olats

Mesoionic Six-Membered Heterocycles, IV [1]

Structure of 2-Ferrocenyl-3,5-diphenyl-6-oxo-6H-1,3-oxazine-3-i um-4-olat

Tony Debaerdemaeker^a und Willy Friedrichsen^{*b}

^a Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

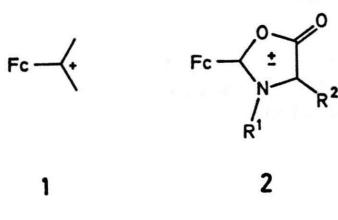
^b Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **37b**, 217-221 (1982); eingegangen am 10. Juli 1981

Mesoionic 4,6-dioxo-1,3-oxazine, X-ray

The structure of the title compound has been determined by X-ray crystallography.

Ferrocenyl-Carbokationen [2] des Typs 1 (Fc = Ferrocenyl) sind – aus offensichtlich im einzelnen noch ungeklärten Gründen [2, 3] – sehr stabil [4]. Es liegt nun nahe, die Stabilität und Reaktivität solcher Verbindungen zu untersuchen, in denen der Ferrocenylrest an einem formal positiv geladenen C-Atom eines neutralen Restes gebunden ist; dies ist bei mesoionischen Fünf- und Sechsringheterocyclen (Beispiele: 2, 3) der Fall. Während mittlerweile eine große Zahl mesoionischer Verbindungen bekannt geworden ist [5-7], wurde bislang nur ein metallocenylsubstituierter Vertreter dieser Substanzklasse, die Verbindung 4, beschrieben [8, 9]. Über die Struktur von 4 wird in dieser Arbeit berichtet.



1 2 3

A. Strukturermittlung

Die rotbraunen Kristalle der Titel-Verbindung kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Die Gitterkonstanten sind: $a = 11,227(4)$, $b = 9,039(4)$, $c = 13,190(5)$ Å, $\alpha = 96,05^\circ$ (7), $\beta = 125,50^\circ$ (7), $\gamma = 105,20^\circ$ (6); 3667 Reflexe ($\theta_{\max} = 25^\circ$) wurden bei Zimmertemperatur gemessen (Mo-K α -Strahlung: 0,7107 Å,

Graphit-Monochromator, θ - 2θ -Abtastung), davon hatten 2340 Reflexe eine Intensität größer als $2,0 \times \sigma(I_{hkl})$ und wurden als beobachtet gekennzeichnet.

Die Strukturbestimmung erfolgte nach den direkten Methoden anhand des MULTAN-Programms

Tab. I. Atomkoordinaten mit Fehler in Klammern, der angegebene Temperaturfaktor U wurde nach $1/3 \sum_i \sum_j u_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$ gerechnet.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
Fe	0,7362(1)	0,4128(1)	0,6880(1)	0,034(0)
N(1)	1,0785(3)	0,7229(4)	0,7172(3)	0,032(3)
C(2)	1,0453(4)	0,6790(4)	0,7925(3)	0,033(3)
O(3)	1,1540(3)	0,6633(3)	0,9033(3)	0,042(2)
C(4)	1,3190(4)	0,7044(5)	0,9561(4)	0,040(4)
O(4)	1,3966(3)	0,6896(4)	1,0632(3)	0,059(3)
C(5)	1,3544(4)	0,7510(5)	0,8762(4)	0,034(3)
C(6)	1,2380(4)	0,7601(5)	0,7529(4)	0,034(3)
O(6)	1,2464(3)	0,7905(4)	0,6699(3)	0,048(3)
C(10)	0,9594(4)	0,7397(5)	0,5928(3)	0,031(3)
C(11)	0,9446(5)	0,8863(5)	0,5929(4)	0,039(3)
C(12)	0,8273(5)	0,8989(6)	0,4752(4)	0,049(4)
C(13)	0,7305(5)	0,7698(6)	0,3629(4)	0,053(5)
C(14)	0,7469(5)	0,6240(6)	0,3634(4)	0,052(4)
C(15)	0,8649(5)	0,6090(5)	0,4813(4)	0,041(4)
C(20)	0,8962(4)	0,6433(5)	0,7693(4)	0,033(3)
C(21)	0,7427(4)	0,6297(5)	0,6565(4)	0,035(3)
C(22)	0,6364(5)	0,5765(5)	0,6821(4)	0,041(4)
C(23)	0,7188(5)	0,5553(5)	0,8063(4)	0,042(4)
C(24)	0,8776(5)	0,5961(5)	0,8610(4)	0,042(4)
C(20')	0,6544(6)	0,2396(5)	0,5239(4)	0,051(4)
C(21')	0,5536(5)	0,1955(5)	0,5543(5)	0,051(4)
C(22')	0,6403(6)	0,1832(5)	0,6811(5)	0,054(5)
C(23')	0,7993(6)	0,2226(6)	0,7298(5)	0,056(5)
C(24')	0,8056(6)	0,2561(5)	0,6311(5)	0,054(5)
C(50)	1,5218(4)	0,8001(5)	0,9272(4)	0,034(3)
C(51)	1,6221(5)	0,7356(5)	1,0168(4)	0,044(4)
C(52)	1,7796(5)	0,7877(6)	1,0691(4)	0,051(4)
C(53)	1,8414(5)	0,9014(6)	1,0338(5)	0,052(4)
C(54)	1,7435(5)	0,9639(6)	0,9439(5)	0,056(5)
C(55)	1,5849(5)	0,9144(5)	0,8901(4)	0,047(4)

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Friedrichsen.
0340-5087/82/0200-0217/\$ 01.00/0

Tab. II. Bindungsabstände in Angström (Standardabweichung in Klammern).

Fe	-C(20)	2,012(3)	C(6) -N(1)	1,488(6)
Fe	-C(21)	2,038(4)	C(10) -N(1)	1,454(5)
Fe	-C(22)	2,060(5)	C(2) -O(3)	1,308(4)
Fe	-C(23)	2,048(6)	C(4) -O(3)	1,463(6)
Fe	-C(24)	2,022(4)	C(4) -O(4)	1,201(5)
Fe	-C(20')	2,050(5)	C(4) -C(5)	1,392(8)
Fe	-C(21')	2,033(3)	C(5) -C(6)	1,406(5)
Fe	-C(22')	2,037(5)	C(5) -C(50)	1,488(6)
Fe	-C(23')	2,036(6)	C(6) -O(6)	1,205(7)
Fe	-C(24')	2,052(7)	C(10) -C(11)	1,379(6)
C(20)	-C(21)	1,440(5)	C(10) -C(15)	1,359(5)
C(20)	-C(24)	1,430(8)	C(11) -C(12)	1,377(6)
C(21)	-C(22)	1,404(9)	C(12) -C(13)	1,356(6)
C(22)	-C(23)	1,405(7)	C(13) -C(14)	1,378(8)
C(23)	-C(24)	1,393(7)	C(14) -C(15)	1,391(6)
C(20')	-C(21')	1,388(10)	C(50) -C(51)	1,395(6)
C(20')	-C(24')	1,392(6)	C(50) -C(55)	1,391(8)
C(21')-C(22')	1,401(8)	C(51) -C(52)	1,380(7)	
C(22')-C(23')	1,418(9)	C(52) -C(53)	1,362(9)	
C(23')-C(24')	1,404(11)	C(53) -C(54)	1,373(7)	
C(2) -C(20)	1,449(7)	C(54) -C(55)	1,386(8)	
C(2) -N(1)	1,311(7)			

von Declercq, Germain, Main und Woolfson [12]. Die Fourier-Synthese, gerechnet mit den Zeichen des wahrscheinlichsten Vorschlags, zeigte das fast vollständige Molekülskelett. Die fehlenden Atome wurden einer anschließenden Fourier-Synthese entnommen. Die Atome des erhaltenen Strukturmodells wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit Hilfe des Programms von G. Sheldrick [13] erst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren so lange verfeinert, bis die Parameterverschiebungen kleiner als die dazugehö-

rigen Standardabweichungen waren. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle Wasserstoffatome. Sie wurden anschließend mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der endgültige *R*-Wert mit allen 2340 Reflexen beträgt 0,037. In Tab. I sind die endgültigen Atomparameter angegeben (ohne Wasserstoffatome). Die intramolekularen Atomabstände und -winkel sind in den Tabn. II und III zusammengefaßt (ohne Wasserstoffatome). Abb. 1 zeigt ein Molekül der Titelverbindung mit

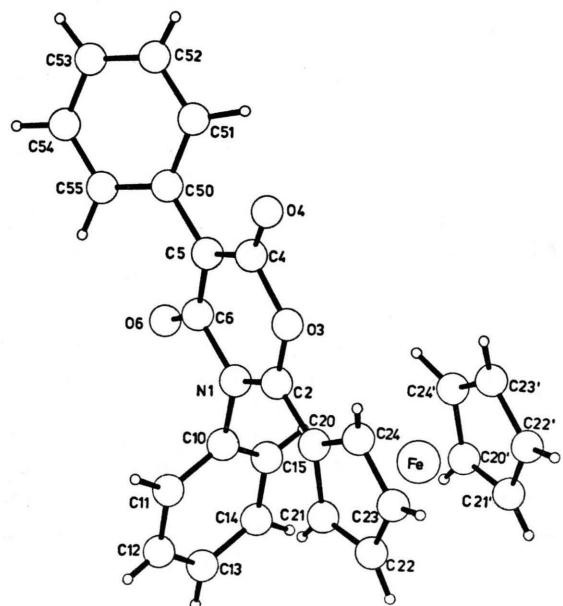


Abb. 1

C(2) -N(1) -C(6)	122,9(3)	C(13) -C(14) -C(15)	119,4(4)
C(2) -N(1) -C(10)	121,1(4)	C(14) -C(15) -C(10)	118,3(4)
C(6) -N(1) -C(10)	116,0(4)	C(2) -C(20) -C(21)	131,2(5)
N(1) -C(2) -O(3)	119,9(4)	C(2) -C(20) -C(24)	121,4(3)
N(1) -C(2) -C(20)	127,8(3)	C(21) -C(20) -C(24)	107,2(4)
O(3) -C(2) -C(20)	112,4(4)	C(20) -C(21) -C(22)	107,1(4)
C(2) -O(3) -C(4)	123,8(4)	C(21) -C(22) -C(23)	109,0(4)
O(3) -C(4) -O(4)	110,4(5)	C(22) -C(23) -C(24)	108,7(5)
O(3) -C(4) -C(5)	116,2(3)	C(23) -C(24) -C(20)	108,1(4)
O(4) -C(4) -C(5)	133,5(5)	C(21) -C(20') -C(24')	108,2(5)
C(4) -C(5) -C(6)	121,5(4)	C(20') -C(21') -C(22')	108,9(5)
C(4) -C(5) -C(50)	118,4(3)	C(21') -C(22') -C(23')	107,0(6)
C(6) -C(5) -C(50)	120,0(5)	C(22') -C(23') -C(24')	107,6(5)
C(5) -C(6) -N(1)	115,5(5)	C(23') -C(24') -C(20')	108,2(6)
C(5) -C(6) -O(6)	129,9(5)	C(5) -C(50) -C(51)	120,9(5)
N(1) -C(6) -O(6)	114,6(3)	C(5) -C(50) -C(55)	121,3(4)
N(1) -C(10) -C(11)	118,8(3)	C(51) -C(50) -C(55)	117,8(4)
N(1) -C(10) -C(15)	118,6(4)	C(50) -C(51) -C(52)	120,6(5)
C(11) -C(10) -C(15)	122,6(4)	C(51) -C(52) -C(53)	121,3(5)
C(10) -C(11) -C(12)	118,2(3)	C(52) -C(53) -C(54)	118,8(5)
C(11) -C(12) -C(13)	120,3(5)	C(53) -C(54) -C(55)	121,2(6)
C(12) -C(13) -C(14)	121,1(4)	C(54) -C(55) -C(50)	120,2(5)

Tab. III. Bindungswinkel in Grad (Standardabweichung in Klammern).

der Atomnumerierung. Abb. 2 und 3 sind stereographische Darstellungen eines Moleküls und einer Einheitszelle.

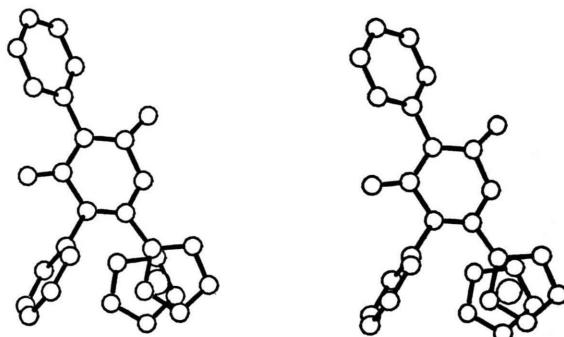


Abb. 2

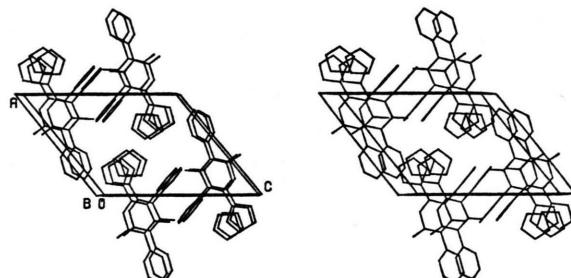


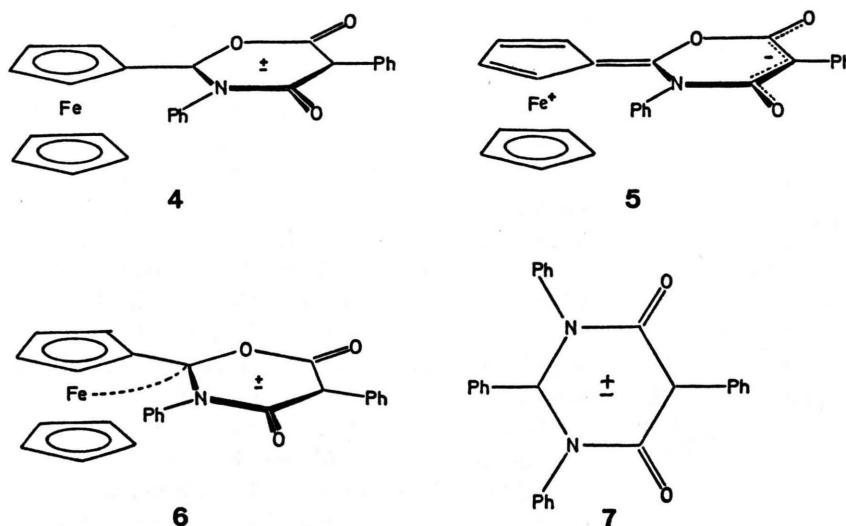
Abb. 3

B. Strukturbeschreibung

Ferrocene sind in der Vergangenheit strukturanalytisch ausführlich untersucht worden [14–19]. Dabei hat sich herausgestellt, daß in einem Ferrocenylkation des Typs 1, dem α,α -Diferrocenylmethyliumtetrafluoroborat, der Bindungsvektor des exocyclischen C-Atoms signifikant aus der Ebene des substituierten Cyclopentadienylrestes zum Fe-Atom hin geneigt ist [3e]; eine ähnliche, wenn auch geringere Abweichung beobachtet man im Ferrocenyldiphenylcyclopropeniumtetrafluoroborat [3e, 19k]. Dieses merkwürdige Phänomen wurde bereits vor längerer Zeit aufgrund von EHT-Rechnungen vorhergesagt [3d]; möglicherweise hat die Stabilität von Ferrocenylkationen ihre Ursache in der Wechselwirkung des exocyclischen 2p-Orbitals mit dem Fünfring einerseits und dem Fe-Atom andererseits [3d, e, 20]. Es war nun interessant zu prüfen, ob bei einer Verbindung des eingangs erwähnten Typs 3 eine ähnliche geometrische Änderung (wie in 5 und/oder 6) gegenüber gewöhnlichen Ferrocenderi-

vaten zu beobachten ist. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten. Die beiden Cyclopentadienylringe in 4 sind – wie man dies auch den Abb. 1 und 2 entnehmen kann – fast parallel; die Neigung zueinander beträgt 3,69°. Zudem sind die beiden Ringe fast ideal ekliptisch angeordnet. Der Abstand des Fe-Atoms zu den beiden Ringebenen beträgt 1,641 Å ($C20 \rightarrow C24$) bzw. 1,647 Å ($C20' \rightarrow C24'$) und zu den einzelnen C-Atomen dieser Ringe 2,039 Å. Diese Werte sowie die mittleren C-C-Abstände (1,408 Å) stimmen mit denen anderer Ferrocenylverbindungen überein und sind als normal zu betrachten. Der heterocyclische Sechsring ist gegenüber dem damit direkt verknüpften Cyclopentadienylring mit 5,47° nur schwach verdrillt (dihedraler Winkel zwischen $C21-C20-C24$ und $N1-C2-O3$), während der an N1 gebundene Benzolring zum Heterocyclus praktisch senkrecht steht (dihedraler Winkel zwischen $C6-N1-C2$ und $C15-C10-C11$: 88,60°). Der mit C5 verknüpfte Benzolring ist – möglicherweise bedingt durch die Wechselwirkung zwischen H51 und H55 mit O4 und O6 – um 28,64° aus der Ebene des Heterocyclus herausgedreht (dihedraler Winkel zwischen $C4-C5-C6$ und $C51-C50-C55$). Von besonderem Interesse im Hinblick auf das eingangs erwähnte Problem ist die Lage von C2. C2 liegt um 0,116 Å unter der Ebene $C20 \rightarrow C24$; der Bindungsvektor $C20 \rightarrow C2$ bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 1,45°. Nimmt man C2 mit in die von den Atomen C20 bis C24 aufgespannte beste Ebene, so sind alle Abstände zu dieser Ebene kleiner als 0,041 Å. Demzufolge läßt sich aus der vorliegenden Struktur keine signifikante Wechselwirkung zwischen dem formal positiven Zentrum an C2 und dem Fe-Atom herleiten. Gleiches gilt für die konjugative Wechselwirkung zwischen dem Heterocyclus und dem Cyclopentadienylring; der Abstand C2–C20 liegt mit 1,449 Å in dem Bereich, wie er auch bei anderen Ferrocenderivaten mit sp^2 -hybridisierten exocyclischen C-Atomen beobachtet wurde.

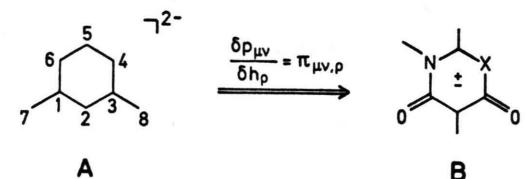
Bemerkenswert ist auch die Geometrie des heterocyclischen Sechsringes. Die C2–N1- und C2–O3-Abstände (1,311 Å, 1,308 Å) sind gegenüber C(sp^2)-N- und C(sp^2)-O-Bindungen geringfügig verkürzt und deuten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin [22]. Erstaunlicherweise sind die Abstände C4–O4 (1,201 Å) und C6–O6 (1,205 Å) gegenüber den für C=O-Gruppen zu erwartenden Werten nicht verändert, so daß – zumindest aus diesen Daten – auf die Beteiligung einer mesomeren



Grenzstruktur vom Typ 5 nicht geschlossen werden kann. Die C4–C5- und C5–C6-Abstände (1,392 Å, 1,406 Å) liegen in dem Bereich, der für Carbanionen von β -Dicarbonylverbindungen beobachtet wurde [23]. Die N1–C6- und O3–C4-Abstände sind extrem lang (1,488 Å, 1,463 Å); sie liegen weit außerhalb des Bereiches, der für cyclische Amide bzw. Lactone angegeben wird und sind in Einklang mit den Werten, die bei der Strukturermittlung eines zu 4 analogen mesoionischen Systems, des 1,2,3,5-Tetraphenyl-4-oxo-4H-1,3-diazin-1-ium-6-olats (7), erhalten wurden [24, 25]. Allerdings ist dieses Ergebnis nicht überraschend. Wie man einfachen HMO-Rechnungen entnehmen kann, sind in dem den beiden Heterocyclen 4 und 7 zugrunde liegenden isokonjuguierten System, dem *m*-Chinodimethan-Dianion (A), die Bindungsanordnungen $p_{\mu\nu}$ zwischen C1 und C6 (bzw. C3 und C4) besonders klein; bestimmt man mit den Bindungs/Atom-Polarisierbarkeiten $\pi_{\mu\nu,\rho}$ die Änderungen der Bindungsordnungen bei der Einführung von Heteroatomen, d. h. für den Übergang A → B, so findet man nochmals eine deutliche Abnahme dieser Werte. Im Rahmen dieses Modells sind also für Moleküle des Typs B ungewöhnlich große C(O)–N- und C(O)–O-Abstände zu erwarten.

- [1] III. Mitteilung: W. Friedrichsen, R. Schmidt, G. J. van Hummel und D. M. W. van den Ham, Liebigs Ann. Chem. 1981, 521.
- [2] a) W. E. Watts, J. Organomet. Chem. Library 7, 399 (1979);
b) G. Ortaggi, P. Riccio und I. Tritto, J. Org. Chem. 44, 2920 (1979).
- [3] a) G. Marr und B. W. Rockett, J. Organomet. Chem. 106, 259 (1976);

Bemerkenswert ist auch die von 7 abweichende Packung der Moleküle 4 [24]; während bei der ersten Verbindung jeweils die N–C–N-Gruppe des einen Moleküls über der O–C–C–O-Gruppe des anderen Moleküls liegt (antiparallele Anordnung), ist es im vorliegenden Fall umgekehrt (Abb. 3): Die Moleküle sind parallel übereinander angeordnet.



$$\begin{aligned}
 p_{16} &= p_{34} = 0,505 & \delta p_{16} = \delta p_{34} &= -0,061 \quad (X=N, \\
 p_{12} &= p_{23} = 0,550 & h_4 = h_6 &= 1,5, h_7 = h_8 = 1,0)^* \\
 p_{45} &= p_{56} = 0,674 & \delta p_{16} = \delta p_{34} &= -0,092 \quad (X=O, \\
 & & h_4 = 2,0, h_6 &= 1,5, h_7 = h_8 = 1,0)^* \\
 \end{aligned}$$

* Exakte Werte: —0,076 (X=N), —0,084 (X=O).

Wir danken Herrn Prof. Dr. Th. Kappe, Graz, für die Vorabmitteilung der in l. c. [24] beschriebenen Ergebnisse; der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – sei für die Bereitstellung von Sachmitteln gedankt.

- b) W. Hanstein, H. J. Berwin und T. G. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 92, 829 (1970);
c) M. Cais, in The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry (E. D. Bergmann und B. Pullman), Vol. III. Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity, Jerusalem 1971;
d) R. Gleiter und R. Seeger, Helv. Chim. Acta 54, 1217 (1971);

- e) M. Cais, S. Dani, F. H. Herbstein und M. Kapon, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5554 (1978).
- [4] Neuere Übersichten über Ferrocene:
 a) G. Marr und B. W. Rockett, *J. Organomet. Chem.* **189**, 163 (1980);
 b) B. W. Rockett und G. Marr, *J. Organomet. Chem.* **211**, 215 (1981).
- [5] Mesoionische Fünfringheterocyclen:
 a) W. D. Ollis und C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19**, 1 (1976);
 b) C. A. Ramsden, in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton und W. D. Ollis), Vol. 4, Pergamon Press, Frankfurt 1979.
- [6] Mesoionische Heteropentalene: C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **33**, 3203 (1977).
- [7] Mesoionische Sechsringheterocyclen: C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **26**, 1 (1980).
- [8] W. Friedrichsen, E. Kujath, G. Liebezeit, R. Schmidt und I. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1655.
- [9] Ferrocenylsubstituierte Heterocyclen [10] und heterocyclische π -Komplexe von Übergangsmetallen [11] sind bekannt.
- [10] F. D. Popp und E. B. Moynahan, *Adv. Heterocycl. Chem.* **18**, 1 (1971).
- [11] a) H. Volz und H. Kowarsch, *Heterocycles* **7**, 1319 (1977);
 b) K. H. Pannell, B. L. Kalsotra und C. Parkanyi, *J. Heterocycl. Chem.* **15**, 1057 (1978).
- [12] J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* **29**, 231 (1973).
- [13] G. Sheldrick, Cambridge, SHELX-System, unveröffentlicht.
- [14] Übersichten:
 a) M. R. Churchill und J. Wormald, *Inorg. Chem.* **8**, 716 (1969);
 b) M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* **196**, 295 (1980).
- [15] a) G. Clec'h, G. Calvarin, J.-F. Berar und R. Kahn, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1978**, 315;
 b) G. Clec'h, G. Calvarin, J.-F. Berar und D. André, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1978**, 523.
- [16] P. Seiler und J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1068 (1979).
- [17] F. Takusagawa und T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1074 (1979).
- [18] P. Seiler und J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* **35**, 2020 (1979).
- [19] a) J. Trotter und A. C. MacDonald, *Acta Crystallogr. B* **21**, 359 (1968);
 b) J. Trotter und C. S. Williston, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1379;
 c) O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 365;
 d) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **8**, 2744 (1969);
 e) F. H. Allan, J. Trotter und C. S. Williston, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 907;
 f) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **9**, 2424 (1970);
 g) L. H. Hall und G. M. Brown, *Acta Crystallogr. B* **27**, 81 (1971);
 h) G. Calvarin und D. Weigel, *Acta Crystallogr. B* **27**, 1253 (1971);
 i) A. P. Krukonis, J. Silverman und N. F. Yamoni, *Acta Crystallogr. B* **28**, 987 (1972);
 j) S. Lupon, M. Capon, M. Cais und F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* **84**, 1104 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1025 (1972);
 k) R. L. Sime und R. J. Sime, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 892 (1974);
 l) E. B. Fleischer und S. W. Hawkinson, *Acta Crystallogr.* **22**, 376 (1976);
 m) M. Hillman und E. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **155**, 87 (1978);
 n) M. Hillman und E. Fujita, *J. Organomet. Chem.* **155**, 99 (1978);
 o) L. D. Spaulding, M. Hillman und G. J. B. Williams, *J. Organomet. Chem.* **155**, 109 (1978);
 p) E. O. Fischer, M. Schluge, J. O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F. R. Kreiße, *Chem. Ber.* **111**, 3530 (1978);
 q) A. Almenningen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, J. L. Robbins und J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **178**, 293 (1979);
 r) A. N. Nesmeyanov, E. I. Klimova, Y. T. Struchkov, V. G. Andrianov, V. N. Postnov und V. A. Sazonova, *J. Organomet. Chem.* **178**, 343 (1979);
 s) U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **182**, 89 (1979);
 t) K. Szulzewsky, I. Seidel, S. Kulpe, E. Höhne, H. Raubach und U. Stoffer, *Kristall und Technik* **14**, 37 (1979);
 u) M. Hisatome, Y. Kawaziri und K. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1777;
 v) K. H. Doetz, R. Dietz und D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **112**, 1486 (1979);
 w) C. J. Cardin, W. Crawford, W. E. Watts und B. J. Harthaway, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 970;
 x) T. Stanley Cameron und R. E. Cordes, *Acta Crystallogr. B* **35**, 748 (1979);
 y) F. W. B. Einstein und A. C. Willis, *Acta Crystallogr. B* **36**, 39 (1980).
- [20] ESCA- und Mößbauer-Daten deuten auf eine positive Partialladung des Eisens im Diferrocenylmethylium-Ion hin [21].
- [21] R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck und M. Cais, *Angew. Chem.* **84**, 1107 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1028 (1972).
- [22] a) R. F. Bryan und K. Tomita, *Acta Crystallogr.* **15**, 1174 (1962);
 b) B. D. Sharma und J. F. McConnell, *Acta Crystallogr.* **19**, 797 (1965);
 c) E. J. O'Brien, *Acta Crystallogr.* **23**, 92 (1967);
 d) C. E. Bugg und R. E. Marsh, *J. Mol. Biol.* **25**, 67 (1967);
 e) D. Voet und A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3069 (1969);
 f) K. Tomita, L. Katz und A. Rich, *J. Mol. Biol.* **80**, 545 (1967);
 g) Y. Yamamoto, Y. Suzuki, S. Fujii, T. Fujiwara und K. Tomita, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1136 (1979);
 h) A. D. Mighell, C. R. Hubbard und A. Cohen, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1280 (1979);
 i) R. C. Haltiwanger, K. J. Kolonko, R. H. Shapiro und R. E. Sievers, *Acta Crystallogr. B* **35**, 1509 (1979).
- [23] a) B. M. Craven, *Acta Crystallogr.* **17**, 282 (1964);
 b) B. N. Matthews, *Acta Crystallogr.* **18**, 151 (1965).
- [24] C. Kratky und Th. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.* **18**, 881 (1981).
- [25] S. auch die dort durchgeführte Diskussion dieser Struktur im Rahmen des von Dähne gegebenen Konzepts [26] gekoppelter Polymethine.
- [26] Übersicht: S. Dähne, *Z. Chem.* **21**, 58 (1981).