

Mesoionische Sechsringheterocyclen, IV [1];

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

Mesoionic Six-Membered Heterocycles, IV [1]

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

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

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

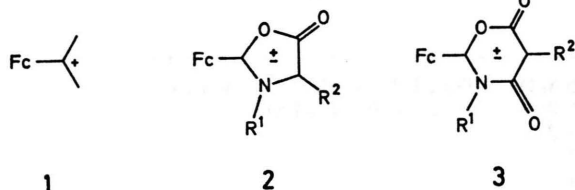
^b Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

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.



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 $2,0 \times \sigma(I_{hk\ell})$ 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	x	y	z	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

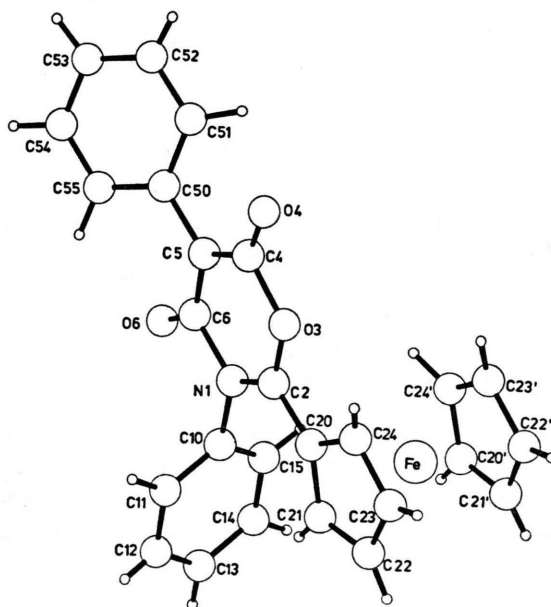


Abb. 1

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.

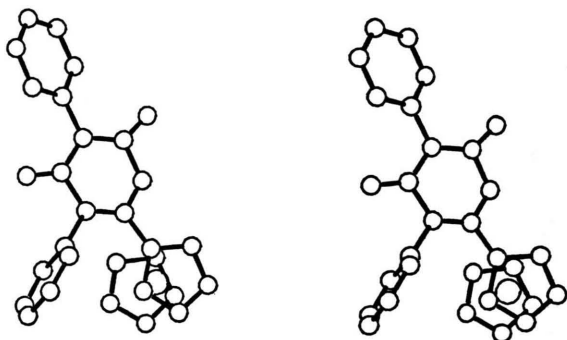


Abb. 2

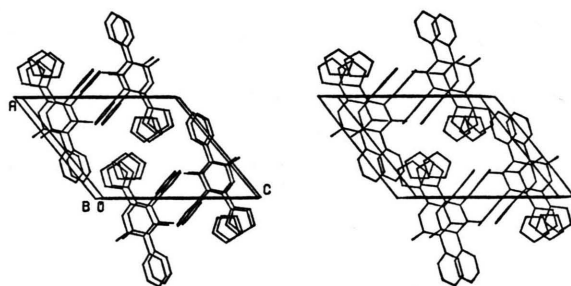


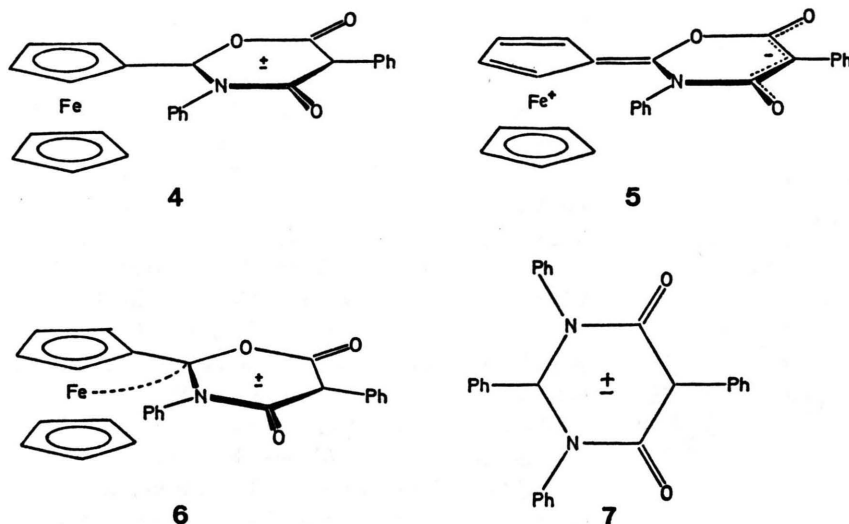
Abb. 3

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 -Diferrocenylmethylumtetrafluoroborat, 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-

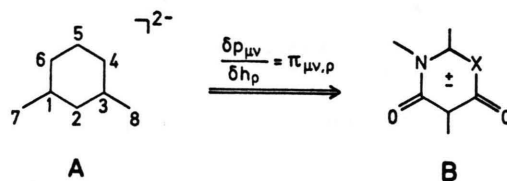
vaten zu beobachten ist. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten. Die beiden Cyclopentadienylringe in 4 sind – wie man dies auch den Abbn. 1 und 2 entnehmen kann – fast parallel; die Neigung zueinander beträgt $3,69^\circ$. Zudem sind die beiden Ringe fast ideal ekliptisch angeordnet. Der Abstand des Fe-Atoms zu den beiden Ringebenen beträgt $1,641 \text{ \AA}$ ($\text{C}20 \rightarrow \text{C}24$) bzw. $1,647 \text{ \AA}$ ($\text{C}20' \rightarrow \text{C}24'$) und zu den einzelnen C-Atomen dieser Ringe $2,039 \text{ \AA}$. Diese Werte sowie die mittleren C–C-Abstände ($1,408 \text{ \AA}$) stimmen mit denen anderer Ferrocenylverbindungen überein und sind als normal zu betrachten. Der heterocyclische Sechsring ist gegenüber dem damit direkt verknüpften Cyclopentadienylring mit $5,47^\circ$ nur schwach verdreht (dihedraler Winkel zwischen $\text{C}21\text{--}\text{C}20\text{--}\text{C}24$ und $\text{N}1\text{--}\text{C}2\text{--}\text{O}3$), während der an N1 gebundene Benzolring zum Heterocyclus praktisch senkrecht steht (dihedraler Winkel zwischen $\text{C}6\text{--}\text{N}1\text{--}\text{C}2$ und $\text{C}15\text{--}\text{C}10\text{--}\text{C}11$: $88,60^\circ$). Der mit C5 verknüpfte Benzolring ist – möglicherweise bedingt durch die Wechselwirkung zwischen H51 und H55 mit O4 und O6 – um $28,64^\circ$ aus der Ebene des Heterocyclus herausgedreht (dihedraler Winkel zwischen $\text{C}4\text{--}\text{C}5\text{--}\text{C}6$ und $\text{C}51\text{--}\text{C}50\text{--}\text{C}55$). Von besonderem Interesse im Hinblick auf das eingangs erwähnte Problem ist die Lage von C2. C2 liegt um $0,116 \text{ \AA}$ unter der Ebene $\text{C}20 \rightarrow \text{C}24$; der Bindungsvektor $\text{C}20 \rightarrow \text{C}2$ bildet mit dieser Ebene einen Winkel von $1,45^\circ$. Nimmt man C2 mit in die von den Atomen C20 bis C24 aufgespannte beste Ebene, so sind alle Abstände zu dieser Ebene kleiner als $0,041 \text{ \AA}$. 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 $\text{C}2\text{--}\text{C}20$ liegt mit $1,449 \text{ \AA}$ 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 Sechsrings. Die $\text{C}2\text{--}\text{N}1$ - und $\text{C}2\text{--}\text{O}3$ -Abstände ($1,311 \text{ \AA}$, $1,308 \text{ \AA}$) sind gegenüber $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--}\text{N}$ - und $\text{C}(\text{sp}^2)\text{--}\text{O}$ -Bindungen geringfügig verkürzt und deuten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hin [22]. Erstaunlicherweise sind die Abstände $\text{C}4\text{--}\text{O}4$ ($1,201 \text{ \AA}$) und $\text{C}6\text{--}\text{O}6$ ($1,205 \text{ \AA}$) gegenüber den für $\text{C}=\text{O}$ -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 Heterocyclus 4 und 7 zugrunde liegenden isokonjugierten 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 $\pi_{\mu\nu,p}$ die Änderungen der Bindungsanordnungen bei der Einführung von Heteroatomen, d. h. für den Übergang A \rightarrow 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.

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.



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

* 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.

- [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);

- 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. Herbststein 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.* **13**, 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.* **21**, 359 (1966);
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. Lupan, M. Capon, M. Cais und F. H. Herbststein, *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.* **173**, 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 Diferrocenylmethylion 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.* **30**, 545 (1967);
g) Y. Yamamata, 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).