

den [11]. Dieses hat transoide Konformation, und das eine Eisenatom steht dem exocyclischen C-Atom näher (2.85 Å) als das andere (2.94 Å).

[11] R. L. Davis, H. D. Simpson, N. Grice u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6688 (1971).

[12] M. Hisatome u. K. Yamakawa, Tetrahedron 27, 2101 (1971).

[13] Dieser Effekt kann eine oder beide der folgenden Ursachen haben: (a) zufällige Gleichheit (oder Beinahe-Gleichheit) der chemischen Verschiebungen von H-2 und H-5, was $b_{1,2} > \Delta\nu$ ergibt; (b) Überlagerung der Absorption des Methinprotons H-21 mit den Absorptionen von H-2 und H-5.

[14] Eine ungefähre Bestimmung der Drehgeschwindigkeit bei der Aufspaltungstemperatur ergab zusammen mit der Eyring-Gleichung [15] folgende Werte für die freie Enthalpie der Aktivierung: $\Delta G^\ddagger_{\text{act}}$ \approx 11.1 kcal/mol; $\Delta G^\ddagger_{\text{act}}$ \approx 12.7 kcal/mol. Wir danken Dr. H. Gilboi für seine Hilfe bei der Messung der Tieftemperatur-Spektren.

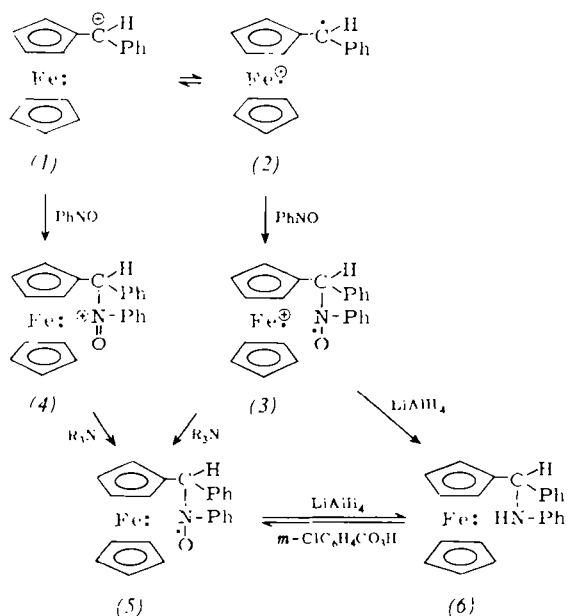
[15] Übersicht: H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).

[16] R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck u. M. Cais, Angew. Chem. 84, 1107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).

Reaktionen von Ferrocenylmethylum-Ionen mit Nitrosobenzol

Von P. Ashkenazi und Michael Cais^[*]

Das Verhalten von Ferrocenylmethylum-Ionen^[1] bei verschiedenen Reaktionen zeigt, daß sie entweder als diamagnetische Spezies (1) oder als Diradikal-Kationen (2) reagieren können^[2,3]. Wir beschreiben hier die Umsetzung von Ferrocenyl-phenyl-methylum-tetrafluoroborat mit Nitrosobenzol, die Ähnlichkeit mit Spinfang-(spin trapping-)Experimenten^[4] hat und damit die Formulierung (1) \rightleftharpoons (2) zu stützen vermag.



Versetzt man eine Lösung von Ferrocenyl-phenyl-methylum-tetrafluoroborat in Dichlormethan mit Nitrosobenzol, so bildet sich ein Nitroxid-Radikal, das im ESR-Spektrum (Abb. 1a) das typische Triplett zeigt. Ein simuliertes ESR-Spektrum (Abb. 1b) stimmt mit diesem gut überein, wenn man für die Simulation folgende Hyperfeinaufspaltungskonstanten verwendet: $a_N = 10.90$ G, $a_H = 2.70$ G,

[*] P. Ashkenazi und Prof. Dr. M. Cais
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa (Israel)

$a_{H(o,p)} = 2.95$ G, $a_{H(m)} = 1.00$ G^[5]. Das Nitroxid ist beständig und verändert sich während der Aufnahme seines ESR-Spektrums nicht. Der Zusatz von Äthyl-diisopropylamin, das keine nucleophilen Reaktionen eingeht^[3,6], zum Gemisch aus Carbenium-Ion und Nitrosobenzol ruft eine Farbänderung von violett nach braun und ein beträchtlich verstärktes Nitroxid-ESR-Signal hervor. Letzteres könnte darauf zurückzuführen sein, daß das Amin das Nitroxid-Kation (3) zur elektrisch neutralen Spezies (5) reduziert und dadurch den linienverbreiternden Effekt eliminiert,

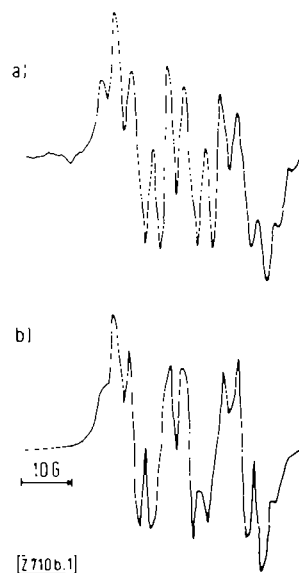


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Nitroxids (5), aufgenommen mit dem Instrument V4502-10A der Firma Varian. b) Mit Hilfe der im Text genannten Hyperfeinaufspaltungskonstanten simuliertes Spektrum.

den das Ferricenium-Ion auf das ESR-Signal von (5) hat. (Wir haben beobachtet, daß Ferricenium-tetrafluoroborat durch Äthyl-diisopropylamin quantitativ zu Ferrocen reduziert wird.) Möglicherweise entsteht die Signalverstärkung auch dadurch, daß das Amin das diamagnetische Kation (4)^[8] zu (5) reduziert^[7b]. Um zu zeigen, daß die Nitroxide tatsächlich vorhanden sind und die beobachteten Effekte nicht durch metallfreie Artefakte verursacht werden, haben wir das Gemisch mit LiAlH_4 zum Amin (6) reduziert, das sich als identisch mit einem authentischen Präparat^[9] erwies. Außerdem ergab die Oxidation des Amins (6) mit 3-Chlorperbenzoesäure^[11] nach dem ESR-Spektrum zu urteilen das gleiche Nitroxid (5) wie unser Spinfang-Experiment.

Analoge Umsetzungen mit zahlreichen anderen organometallischen Kationen^[12] ergaben ähnliche Resultate^[13].

Wir hoffen, daß diese Versuche dazu beitragen, die Ursache der besonderen Stabilität von Ferrocenylmethylum-Ionen zu klären.

Eingegangen am 16. August 1972 [Z. 710b]

[1] M. Cais in E. D. Bergmann u. B. Pullman: Aromaticity, Pseudoaromaticity, Anti-aromaticity. Academic Press, New York 1971, S. 96; M. Cais, Organometal. Chem. Rev. 1, 436 (1966).

[2] A. Eisenstadt u. M. Cais, Chem. Commun. 1972, 217.

[3] P. Ashkenazi, S. Lupan, A. Schwarz u. M. Cais, Tetrahedron Lett. 1969, 817.

[4] Übersicht: E. G. Janzen, Accounts Chem. Res. 4, 31 (1971).

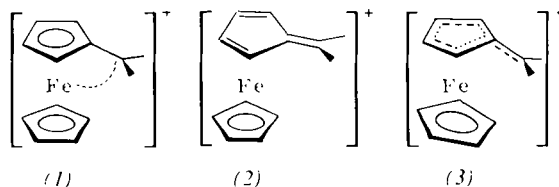
[5] Für das Nitroxid $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3\text{)-O}$ haben S. Terabe u. R. Konaka, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5655 (1969), über ähnliche Hyperfeinaufspaltungskonstanten berichtet: $a_N = 10.75$ G, $a_{H(o,p)} = 2.42$ G, $a_{H(m,p)} = 2.75$ G, $a_{H(m)} = 0.97$ G.

- [6] S. Hünig u. M. Kiessel, Chem. Ber. 91, 380 (1958).
 [7] a) J. H. Osiecki u. E. F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1078 (1968); b) V. A. Golubev, E. G. Rozantsev u. M. B. Neiman, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 1927; c) R. I. Zhdanov, V. A. Golubev u. E. G. Rozantsev, ibid. 1970, 186.
 [8] Das Kation (4) könnte durchaus die Hauptkomponente des Reaktionsgemisches sein, da es sowohl durch nucleophilen Angriff auf das Carbenium-Ion als auch durch intramolekulare Elektronen-Übertragung [(3) \rightleftharpoons (4)] entsteht. Die Fähigkeit von Nitroxyl-Radikalen, Elektronen abzugeben, ist bekannt [7].
 [9] Umsetzung von Anilin mit Benzoylferrocen in Gegenwart von TiCl_4 [10] ergibt das Anil
 $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{NC}_6\text{H}_5$,
 dessen Reduktion mit NaBH_4 zum Amin (6) führt.
 [10] W. A. White u. H. Weingarten, J. Org. Chem. 32, 213 (1967); H. Kono, M. Shiga, I. Motoyama u. K. Hatas, Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 3267 (1969).
 [11] G. Chapelet Letourneaux, H. Lemaire u. A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France 1965, 3283; Y. Yost u. H. R. Gutmann, J. Chem. Soc. C 1970, 2497; R. F. Bridger u. E. T. Strom, J. Org. Chem. 36, 560 (1971).
 [12] Es könnte günstig sein, Gleichgewichte der Art (1) \rightleftharpoons (2) oder (3) \rightleftharpoons (4) als Redox-Tautomerien [13] zu bezeichnen, um den Aspekt der intramolekularen Oxidation-Reduktion zu betonen. Wir haben Grund zu der Annahme, daß ein solches Verhalten, das seine Ursache in der Spin-Orbital-Kopplung haben kann, unter organometallischen Kationen verhältnismäßig weit verbreitet ist.
 [13] M. Cais u. P. Ashkenazi, First IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry, Crans sur Siere (Schweiz), 4. bis 8. September 1972.

Partialladung des Eisens im Diferrocenylmethylum-Ion

Von Rolf Gleiter, Rolf Seeger, Herbert Binder, Ekkehard Fluck und Michael Cais^[*]

Die besondere thermodynamische Stabilität der Ferrocenylmethylum-Ionen wird entweder durch eine Metallbeteiligung (1)^[1,2] oder durch eine konjugative Wechselwirkung zwischen dem 2p-Orbital des Methylen-Kohlenstoffes und dem π -System des fünfgliedrigen Rings erklärt (2)^[1,3]. Mit Hilfe einer iterativen erweiterten Hückel-Rechnung wurde die abgewinkelte Struktur (3) vorausgesagt^[4], die neueste Kristallstrukturuntersuchungen^[5] bestätigt haben. Die Rechnung ergab trotz einer beträchtlichen

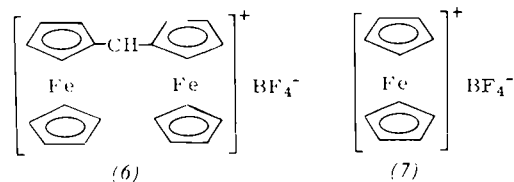
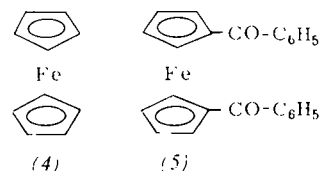


Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Fulven-teil eine Vergrößerung der positiven Ladung des Eisens um nur 0.2 Einheiten gegenüber der im Ferrocen.

Um über die relative Partielladung des Eisens in einem Ferrocenylmethylum-Ion etwas zu erfahren, wurde die Ioni-

[*] Doz. Dr. R. Gleiter und R. Seeger
 Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
 CH-4056 Basel (Schweiz)
 Dr. H. Binder und Prof. Dr. E. Fluck
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 7 Stuttgart
 Prof. Dr. M. Cais
 Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
 Haifa (Israel)

sierungsenergie des $\text{Fe-2p}_{3/2}$ -Niveaus^[**] beim Ferrocen (4), 1,1'-Dibenzoylferrocen (5), Diferrocenylmethylum-



tetrafluoroborat (6) sowie beim Ferrocinium-tetrafluoroborat (7) mit Hilfe der ESCA-Methode^[6] gemessen. (Die Messungen wurden mit einem A. E. I.-ES-100-Photoelektronen-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden mit der $\text{Al-K}\alpha_{1,2}$ -Linie (1486.6 eV) bestrahlt. Die relativen Lagen der Banden beziehen sich auf die C-1 s-Linie, für die eine Energie von 286.6 eV festgelegt wurde.)

In Tabelle 1 sind die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale der $\text{Fe-2p}_{3/2}$ -Bande aufgeführt. Die Ionisationspotentiale von (5) und (6) sind sehr ähnlich; sie unterscheiden sich um nur 0.5 eV vom Wert für (4) aber um 1.3 eV vom Wert für (7). Die Ergebnisse lassen sich am besten durch ähnliche Partielladungen des Eisens in (5) und (6) erklären, von denen sich die Partielladungen des Eisens in

Tabelle 1. Bindungsenergien E_b und Linienbreiten für $\text{Fe-2p}_{3/2}$.

Verbindung	E_b (eV)	Linienbreite (eV)
(4)	709.0	1.7
(5)	709.5	1.8
(6)	709.6	2.1
(7)	710.8	3.3

(7) deutlich unterscheidet. Einen ähnlichen Trend weisen die in Tabelle 2 angegebenen Isomerieverschiebungen^[12] auf. Sie nehmen von (4) nach (7) ab und zeigen ähnliche Werte für (4), (5) und (6).

Eine weitere in Tabelle 1 aufgeführte Meßgröße ist die Halbwertsbreite der $\text{Fe-2p}_{3/2}$ -Signale. Rechnungen des UHF-Typs fordern, daß eine Austauschwechselwirkung zwischen ungepaarten Valenzelektronen (z. B. im Fe^{3+}) und inneren Elektronen desselben Spins zu einer Linienverbreiterung oder zur Aufspaltung der beobachteten Bande führen sollte^[7]. In einigen Fällen wurde dies auch gefunden^[8]. Für die Halbwertsbreite der $\text{Fe-2p}_{3/2}$ -Linie läßt sich derselbe Trend wie beim Ionisationspotential feststellen: Ähnliche Werte für (4), (5) und (6), die sich stark vom Wert für (7) unterscheiden. Die verhältnismäßig große Halbwertsbreite des Signals von (6) könnte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß die Eisenatome in (6) nicht gleichwertig sind^[**]^[9]. Eine bei (6) und (4)^[9] unter-

[**] Das $\text{Fe-2p}_{3/2}$ -Niveau wurde gewählt, weil hier das beste Signal-Rauschverhältnis sowie die beste Auflösung erzielt werden konnten.

[***] Während in (6) der Unterschied zwischen beiden Eisenkernen zu klein ist, um mit Hilfe der ESCA- oder der Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen zu werden, lassen sich mit diesen Methoden im Diferrocen-picrat [8,10] zwei verschiedene Eisenatome nachweisen.