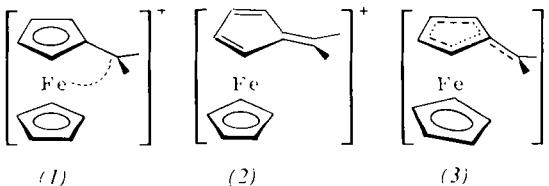


- [6] S. Hünig u. M. Kiessel, Chem. Ber. 91, 380 (1958).
- [7] a) J. H. Osiecki u. E. F. Ullman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1078 (1968); b) V. A. Goluber, E. G. Rozantsev u. M. B. Neiman, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 1927; c) R. I. Zhdanov, V. A. Goluber u. E. G. Rozantsev, ibid. 1970, 186.
- [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 $C_5H_5FeC_5H_4C(C_6H_5) \equiv NC_6H_5$, 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 Letourneau, H. Lemaire u. A. Russat, 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-Tautomeren [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 Sierre (Schweiz), 4. bis 8. September 1972.

Partialladung des Eisens im Diferrocenylmethylium-Ion

Von Rolf Gleiter, Rolf Seeger, Herbert Binder, Ekkehard Fluck und Michael Cais^[1]

Die besondere thermodynamische Stabilität der Ferrocenylmethylium-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.

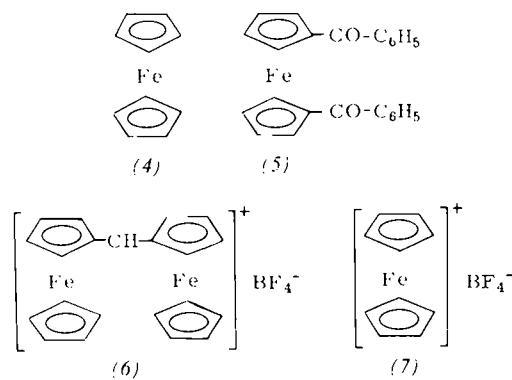
Um über die relative Partialladung des Eisens in einem Ferrocenylmethylium-Ion etwas zu erfahren, wurde die Ionis-

[*] 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 $Fe-2p_{3/2}$ -Niveaus^[**] beim Ferrocen (4), 1,1'-Dibenzoylferrocen (5), Diferrocenylmethylium-



tetrafluoroborat (6) sowie beim Ferrocinium-tetrafluoroborat (7) mit Hilfe der ESCA-Methode^[6] gemessen. (Die Messungen wurden mit einem A. E. I.-ES-100-Photoelektron-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden mit der Al-K $\alpha_{1,2}$ -Linie (1486.6 eV) bestrahlt. Die relativen Lagen der Bänder 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 $Fe-2p_{3/2}$ -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 Partialladungen des Eisens in (5) und (6) erklären, von denen sich die Partialladungen des Eisens in

Tabelle 1. Bindungsenergien E_b und Linienbreiten für $Fe-2p_{3/2}$.

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 Isomeriever-schiebungen^[1,2] 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 $Fe-2p_{3/2}$ -Signale. Rechnungen des UHF-Typs fordern, daß eine Austauschwechselwirkung zwischen unpaartern 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 $Fe-2p_{3/2}$ -Linie läßt sich dieselbe 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^{[***][5]}. Eine bei (6) und (4)^[9] unter-

[**] Das $Fe-2p_{3/2}$ -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.

Tabelle 2. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung bei 25°C.

Verbindung	Isomerieverschiebung (mm·s)	Quadrupolaufsp. (mm ² ·s)
(4)	0.714 ± 0.005	2.396 ± 0.020
(5)	0.702 ± 0.005	2.185 ± 0.020
(6)	0.692 ± 0.005	2.100 ± 0.020
(7)	0.658 ± 0.010	0.609 ± 0.020

schiedliche Elektronenpopulation wäre als Erklärung auch denkbar.

Die in Tabelle 2 angegebenen Mößbauer-Daten^[10, 11] erlauben einen Vergleich zwischen den Halbwertsbreiten der Fe-2p_{3/2}-Bande und den Quadrupolaufspaltungen. Diese kommen durch die Wechselwirkung des Fe-Kerns im angeregten Zustand mit einem elektrischen Feldgradienten zustande^[12]. Ungepaarte Valenzelektronen, die die Ursache dieses elektrischen Feldgradienten sind, verursachen andererseits die Linienvverbreiterung der Ionisationsbanden^[13]. Zwischen beiden Größen sollte also ein Zusammenhang bestehen, der von Cowan et al.^[8] auch beobachtet wurde.

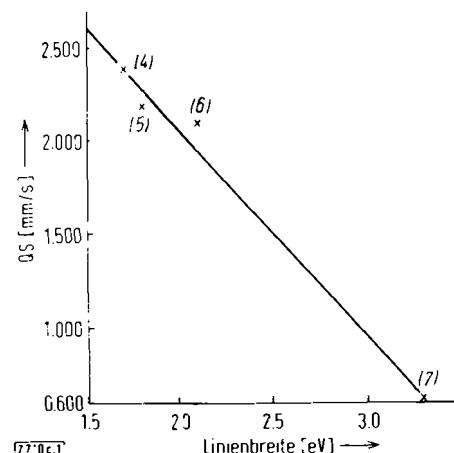


Abb. 1. Korrelation zwischen der gemessenen Quadrupolaufspaltung (QS) und der Linienbreite der Fe-2p_{3/2}-Bande bei Ferrocen (4), 1,1'-Dibenzoylferrrocen (5), Diferrocenylmethylium-tetrafluoroborat (6) und Ferrocinium-tetrafluoroborat (7).

In Abb. 1 ist die Quadrupolaufspaltung gegen die Halbwertsbreite der Fe-2p_{3/2}-Bande aufgetragen. Aus dem Kurvenlauf ist zu entnehmen, daß die Linienbreite mit der Zahl der ungepaarten 3d-Elektronen steigt. Die Quadrupolaufspaltung ist dagegen sehr klein, wenn das 3d-Niveau – wie in (7) – nur halb besetzt ist, da in diesem Fall für das Eisen die Elektronenhülle nahezu kugelsymmetrisch ist.

Aus unseren Ergebnissen geht hervor, daß beide Eisenatome in (6) etwa dieselbe Ladung besitzen und daß sich diese nicht wesentlich von der im Ferrocen unterscheidet. Die Annahme einer positiven Ladung des Eisens in allen Verbindungen ist mit unseren Ergebnissen gut vereinbar.

Eingegangen am 22. August 1972 [Z 710c]

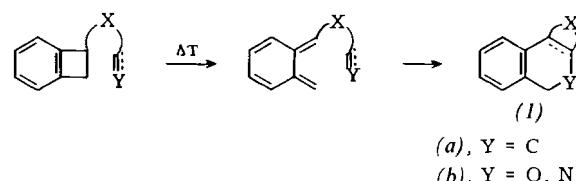
[1] M. Cais, Rec. Chem. Progr. 27, 177 (1966); Organomet. Chem. Rev. I, 435 (1966); M. Rosenblum: Chemistry of the Iron Group Metallocomplexes. Wiley, New York 1965, Teil I, S. 129; Advan. Chem. Ser. 62, 532 (1966).

- [2] E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3840 (1961).
- [3] T. G. Traylor u. J. C. Ware, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2304 (1967); T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton u. R. S. Brown, ibid. 93, 5715 (1971).
- [4] R. Gleiter u. R. Seeger, Helv. Chim. Acta 54, 1217 (1971); Angew. Chem. 83, 903 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 830 (1971).
- [5] S. Lupan, M. Kapon, M. Cais u. F. H. Herbstein, Angew. Chem. 84, 1104 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).
- [6] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).
- [7] J. H. Wood u. G. W. Pratt, Phys. Rev. 107, 995 (1957); T. E. Watson u. A. J. Freeman, ibid. 120, 1134 (1960); P. S. Bagus u. B. Kiu, ibid. 148, 79 (1966).
- [8] D. O. Cowan, J. Park, M. Barber u. P. Swift, Chem. Commun. 1971, 1444.
- [9] A. Eisenstadt u. M. Cais, Chem. Commun. 1972, 216.
- [10] D. O. Cowan, R. L. Collins u. F. Kaufman, J. Phys. Chem. 75, 2025 (1971).
- [11] E. Fluck u. F. Haussler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] Neuere zusammenfassende Literatur: E. Fluck, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 395 (1966); R. L. Mößbauer, Angew. Chem. 83, 524 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 462 (1971); P. Gütlich, Chemie in unserer Zeit 4, 133 (1970), 6, 131 (1972).
- [13] C. S. Fadley u. D. A. Shirley, Phys. Rev. Lett. 21, 980 (1968); J. Hedman, P. F. Heden, C. Nordling u. K. Siegbahn, Phys. Lett. 29 A, 178 (1969); C. S. Fadley, D. A. Shirley, A. J. Freeman, P. S. Bagus u. J. V. Mallow, Phys. Rev. Lett. 23, 1397 (1969); I. W. Drummond u. H. Harker, Nature 232, 71 (1971).

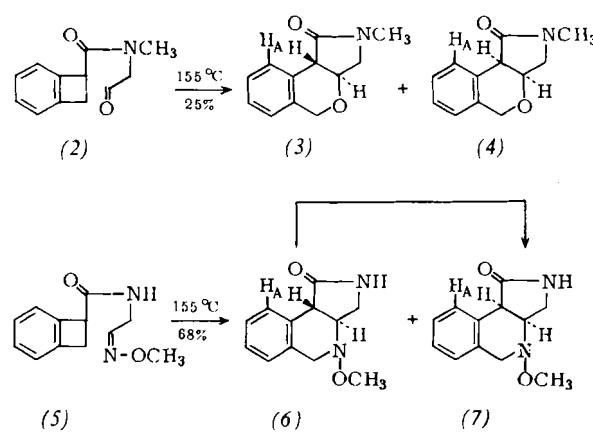
Intramolekulare Cycloadditionen von C,O- und C,N-Mehrfachbindungen an ortho-Chinodimethane^[1]

Von Wolfgang Oppolzer^[1]

Da sich inaktivierte Olefine und Acetylene intramolekular glatt an *o*-Chinodimethane zu (1a) addieren^[2], lag es nahe, die analoge Umsetzung von schwach dienophilen Carbonylverbindungen, Azomethinen und Nitrilen zu (1b)^[3] zu prüfen.



Wurde eine 1-proz. Lösung des Aldehyds (2)^[4] in Brombenzol unter Argon 23 Std. zum Sieden erhitzt, so erhielt



[*] Dr. W. Oppolzer

Pharmazeutisch-Chemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG CH-4002 Basel (Schweiz)