

senkrecht dazu 560 pm angegeben werden^[6]. Am Beispiel der Einlagerung von $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5]_2\text{Fe}$ in FeOCl konnte nachgewiesen werden^[7], daß die Ebenen der eingelagerten Ringe parallel zur b -Achse sind und etwas in die Wirtgitterebenen eindringen^[8], wobei alle Zwischenschichten besetzt werden. Abbildung 1 zeigt schematisch die Einlagerung der Metallocene in FeOCl . Ähnliche Verhältnisse sind bereits bei Einlagerungsverbindungen von Metallocenen in Dichalkogenide angenommen worden^[6].

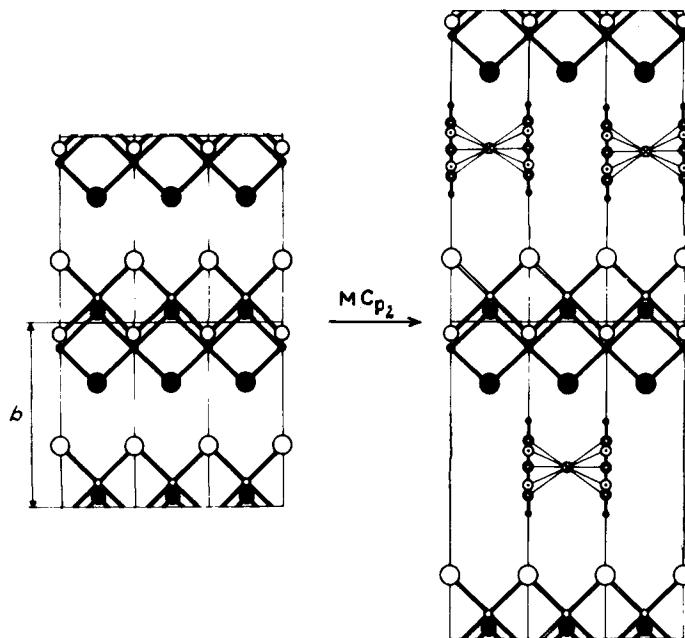


Abb. 1. Einlagerung von Metallocenen in FeOCl , schematisch. • Fe^{3+} , $z=1/2$; ● O^{2-} , $z=1/2$; ● Cl^- , $z=1/2$; ○ Fe^{3+} , $z=0$; ○ O^{2-} , $z=0$; ○ Cl^- , $z=0$; ⊗ M^{2+} , ○ C, • H.

Die Mößbauer-Spektren der Einlagerungskomplexe zeigen ein Dublett. Die Quadrupolaufspaltung ist etwas kleiner als bei FeOCl (Tabelle 1). Aus der fast unveränderten chemischen Verschiebung muß geschlossen werden, daß der high-spin- Fe^{3+} -Zustand des Wirtgitters bei der Einlagerung erhalten bleibt, d. h. daß keine Reduktion zu Fe^{2+} eintritt.

Tabelle 1. Herstellung und Charakterisierung der FeOCl -Einlagerungskomplexe.

Reaktionsbedingungen t [d]/ T [$^\circ\text{C}$]/Solvans	b [pm]	Mößbauer-Kenngrößen δ_{Fe} ΔE^Q [mm/s]
$\text{NiCp}_2 \cdot 6.6 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.49 0.69
$\text{CoCp}_2 \cdot 5.5 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.5 0.67
$\text{FeCp}_2 \cdot 6.3 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.485 0.64
$\text{FeCp}_2 \cdot 7.5 \text{FeOCl}$	5/110/(Vakuum)	1310 0.49 0.66
$\text{FeCp}_2 \cdot 6.4 \text{FeOCl}$	5/80/Glyme	1310 0.49 0.68
$\text{CrCp}_2 \cdot 7.1 \text{FeOCl}$	8/20/Glyme	1310 0.49 0.69
FeOCl	30/350–300/(Vakuum)	792 0.41 0.92

Interessanterweise sind die typischen Mößbauer-Absorptionen (Quadrupolaufspaltung $\Delta E^Q = 2.37$ mm/s) von Ferrocen in $\text{FeCp}_2 \cdot 6 \text{FeOCl}$ vollständig verschwunden. Die Umwandlung von Ferrocen in das Ferrocen-Kation wird dadurch belegt, daß die im Raumtemperatur-Spektrum verdeckte Mößbauer-Absorptionsbande des Gastmoleküls bei 4 K (neben dem 6-Linien-System der vollständig magnetisch geordneten Eisenzentren des Wirtgitters) als Singulett mit

der chemischen Verschiebung $\delta = 0.49$ mm/s auftritt. Dies entspricht dem Singulett von $\text{FeCp}_2^+ \text{Cl}^-$ ^[9].

Die Beobachtung, daß Ferrocen bei der Einlagerung zum FeCp_2^+ -Ion oxidiert wird, das Wirtgitter jedoch unverändert bleibt und nur high-spin- Fe^{3+} -Zentren erkennen läßt, zwingt zu dem Schluß, daß die Einlagerungsverbindung „freie“ Elektronen enthält; wir schlagen die Formulierung $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ \cdot [\text{FeOCl}] \cdot \text{e}$ vor. In Einklang damit ist die Leitfähigkeit der Kristalle etwa 10⁴mal größer als von FeOCl . Ein Pulverpreßling erreicht bei Raumtemperatur mit $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ den Leitfähigkeitsbereich von typischen Halbleitermaterialien (z. B. dotiertem Germanium)^[10].

Eingegangen am 15. Februar 1979,
ergänzt am 7. September 1979 [Z 478]

- [1] P. Hagenmuller, J. Rouxel, J. Portier, C. R. Acad. Sci. 254, 2000 (1962); P. Hagenmuller, J. Portier et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 355, 209 (1967).
- [2] F. Kanamaru, M. Shimada, M. Koizumi, J. Solid State Chem. 7, 297 (1973); Inorg. Chem. 15, 2195 (1976).
- [3] P. Palvadeau, L. Coic, J. Rouxel, J. Portier, Mater. Res. Bull. 13, 221 (1978); A. Weiss, E. Sick, Z. Naturforsch. B 33, 1087 (1978).
- [4] H. Schäfer-Stahl, R. Abele, Z. Anorg. Allg. Chem. 1980, im Druck; Mater. Res. Bull., im Druck.
- [5] M. D. Lind, Acta Crystallogr. B 26, 1058 (1970).
- [6] M. B. Dines, Science 188, 1210 (1975). 560 pm für den doppelten van-der-Waals-Radius des Ringes erscheinen etwas klein. Aus dem C–C- und C–H-Abstand sowie dem van-der-Waals-Radius der Wasserstoffatome (143, 109 bzw. 101 pm) ergeben sich 664 pm.
- [7] H. Stahl, Inorg. Nucl. Chem. Lett., im Druck.
- [8] In Einklang mit dieser Vorstellung nimmt bei der Einlagerung der Metallocene die Intensität der IR-Banden ab; zugleich wird die längstwellige γ -CH-Bande nach kurzen Wellen verschoben (ca. 20 cm^{-1} bezogen auf Metallocen-Kationen, ca. 30–70 cm^{-1} bezogen auf Metallocene); H. P. Fritz, R. Schneider, Chem. Ber. 93, 1171 (1960).
- [9] E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, I. Fischler: The Organic Chemistry of Iron. Vol. 1. Academic Press, New York 1978, S. 197; H. Schäfer-Stahl, noch unveröffentlicht.
- [10] Anmerkung bei der Korrektur: T. R. Halbert, J. Scanlon, Mater. Res. Bull. 14, 415 (1979); T. R. Halbert, D. C. Johnston, L. E. McCandlish, A. T. Thompson, J. C. Scanlon, J. C. Dumescic, Physica 99 B, 128 (1980), haben zwischenzeitlich über die Einlagerung von CoCp_2 und FeCp_2 in FeOCl aus Toluol bei 80–100 °C berichtet. Die erhaltenen Interkalate zeigten jedoch keine erhöhte Leitfähigkeit. Es handelt sich hier auch nach den sonstigen physikalischen Daten zu urteilen offenbar um andere Phasen als wir sie bei Raumtemperatur erhalten haben.

Katalyse der Hydroformylierung durch $\text{Co}_4(\text{CO})_{8-x}(\mu_2\text{-CO})(\text{PPh}_3)_x(\mu_4\text{-PPh})_2$, $x=0$ oder 2: Cluster als Katalysatoren^[**]

Von Charles U. Pittman, Jr., Gary M. Wilemon, W. Dean Wilson und Robert C. Ryan^[*]

Lösliche Verbindungen mit Übergangsmetallclustern interessieren u. a. als Homogenkatalysatoren sowie als Modelle für die Katalyse an Metallocerflächen^[1–3]. Ein Schlüsselproblem ist dabei die Neigung der Cluster, unter den Reaktionsbedingungen in einkernige Gruppen zu zerfallen^[2,4]. Für die Annahme, daß tatsächlich ein Cluster als Katalysator wirkt, gab es bisher keinen schlüssigen Beweis. Um nichtfragmentierende Cluster aufzubauen, haben wir schon früher Elemente der ersten Übergangsperiode verwendet, die sowohl Metall-Metall-Bindungen als auch stabile, nicht fluktuierende Brückenliganden enthalten^[1,2,5]. Wir berichten nun über die Hydroformylierung von 1- und 2-Penten in Gegen-

[*] Prof. Dr. C. U. Pittman, Jr., G. M. Wilemon, W. D. Wilson, Dr. R. C. Ryan
Department of Chemistry, University of Alabama
University, Alabama 35486 (USA)

[**] Metallocer-Katalyse. 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE77-06810) unterstützt. – 3. Mitteilung: [1].

wart der Cobaltcluster (1) und (2), bei der die Wirkung von zugesetzten Phosphanen auf Selektivität und Geschwindigkeit dieser Reaktion den Zerfall der Cluster in katalytisch aktive einkernige Fragmente auszuschließen scheint.

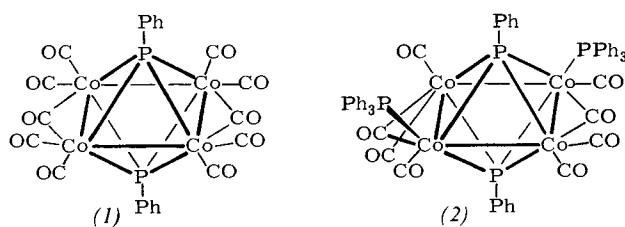
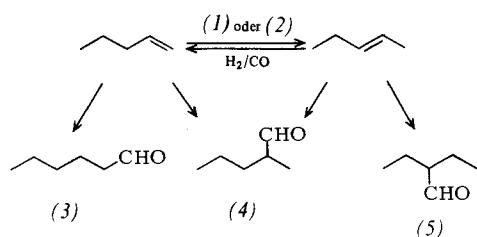


Tabelle 1. Einfluß zugesetzter Phosphane auf die Selektivität bei der Hydroformylierung von 1- und 2-Penten mit H₂/CO (1:1) in Gegenwart der Katalysatoren (*I*) oder (*2*).

Nr.	Kata-lysatör [a]	Sub-strat	Phos-phan [a]	T [°C]	p [b] [bar]	Ausb. [%] [c]	Aldehyde	Alkohole	t [h]	Selektivität [d]
1	(1)	1-Penten	—	130	33.8–28.9	65.0	0	63.5	1.5	
2	(1)	1-Penten	—	130	47.6–43.4	62.5	0	88.0	2.6	
3	(1)	1-Penten	—	130	62.0–55.4	94.8	3.4	23.0	2.7	
4	(1)	1-Penten	—	130	82.6–78.5	49.9	0	30.0	3.9	
5	(1)	1-Penten	—	150	41.4	67.1	0	12.4	1.4	
6	(1)	1-Penten	PPh ₃ (2)	150	41.4	59.8	4.1	30.0	2.9	
7	(1)	1-Penten	PPh ₃ (4)	150	41.4	48.4	3.2	52.0	3.6	
8	(1)	1-Penten	Ph ₂ P–(CH ₂) ₂ PPh ₂	150	41.4	26.2	0	44.5	3.8	
9	(1)	1-Penten	Ph ₂ P–(CH ₂) ₃ PPh ₂	150	41.4	47.7	0	45.0	2.5	
10	(1)	1-Penten	Ph ₂ P–(CH ₂) ₄ PPh ₂	150	41.4	46.1	28.4	47.0	3.8	
11	(2)	1-Penten	—	150	41.4	45.9	1.5	34.0	3.1	
12	(2)	1-Penten	PPh ₃ (2)	150	41.4	51.7	5.4	72.3	3.8	
13	(1)	2-Penten	—	130	35.5–29.6	87.4	0	72.0	1.2	
14	(1)	2-Penten	—	130	64.8–58.6	88.7	1.0	70.5	1.3	
15	(1)	2-Penten	—	150	77.1–68.2	95.2	0	22.5	0.6	
16	(1)	2-Penten	Ph ₂ P–(CH ₂) ₄ PPh ₂	150	41.4	44.4	39.5	75.0	1.5	

[a] „Phosphan“ bedeutet hier das der Katalysatorlösung zugesetzte Phosphan. Die eingeklammerte Zahl gibt an, wieviel mol Phosphan pro mol (1) oder (2) verwendet wurden. Bei den chelatbildenden Phosphanen $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_x\text{Ph}_2$ betrug das Verhältnis 1 mol pro mol (1), d. h. $\text{P}:(1)=2:1$. [b] Druckbereiche beziehen sich auf Anfangs- und Enddruck ($\pm 5\%$) bei der Reaktionstemperatur. [c] Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Pentalen. Hauptprodukte: Hexanal (3), 2-Methylpentanal (4) und 2-Ethylbutanal (5). In allen Versuchen entsteht $\leq 2\%$ Pentan. [d] Selektivität = $(3)/(4+(5))$.

Der Cluster (1) wurde auf bekanntem Weg^[6] hergestellt und durch Rückflußkochen in Toluol/PPh₃ in (2) umgewandelt, das sich durch Chromatographie an neutralem Al₂O₃ und Elution mit sauerstofffreiem Hexan und Hexan/Toluol isolieren ließ. Die Strukturen von (1) und (2) wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie sowie Einkristall-Strukturanalyse gesichert^[7]. (1) und (2) katalysieren die Hydroformylierung von 1- und 2-Penten, die in hohen Ausbeuten und unter milden Bedingungen (120–150 °C, 17–100 bar, CO/H₂ 1:1) hauptsächlich Aldehyde ergibt; Tabelle 1 enthält Beispiele.



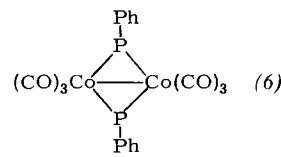
Der Cluster (1) konnte nach Abschluß der Hydroformylierung in 95% Ausbeute wiedergewonnen werden. Durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) ließ sich zeigen, daß die Konzentration an (1) innerhalb der Fehlergrenze (ca. 0.5%) bei Reaktionen bei 145 °C und 68.9 bar nicht abnahm. Durch HPLC oder Dünnschichtchromatographie (TLC) waren keine anderen Metallkomplexe nachzuweisen. Die Selektivität, d. h. das Verhältnis von normalen

(3)) zu verzweigten Aldehyden ((4) + (5)), nahm bei der Reaktion von 1-Penten mit (1) bei 130 °C von 1.5 (31.3 bar) auf 3.8 (80.0 bar) und bei 110 °C von 2.5 (30.3 bar) auf 4.7 (75.0 bar) zu; ähnliche Verhältnisse sind von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_3)_2$ -katalysierten Hydroformylierungen bekannt, bei denen $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$ die aktive Spezies ist^[8]. Zugabe von PPh_3 zu (1) verringert die Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 1, Nr. 5–7). Die Selektivität nimmt von 1.4 auf 2.9 zu (150 °C, 41.4 bar), wenn 2 mol PPh_3 pro mol (1) zugesetzt werden, und auf 3.6 bei Zusatz von 4 mol PPh_3 pro mol (1). Sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von PPh_3 konkurriert die Isomerisierung (1) \rightleftharpoons (2) mit der Hydroformylierung.

Auf einige Resultate sei besonders hingewiesen. Erstens bildet sich bei der Hydroformylierung von 1-Penten mit (1)

und PPh_3 bei 150°C und 34.5–48.3 bar auch bei langen Reaktionszeiten $\leq 5\%$ Alkohol. Im Gegensatz dazu führt bei der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Hydroformylierung der Zusatz von PPh_3 (oder $\text{P}(n\text{Bu})_3$) zu hohen Ausbeuten an Alkoholen^[9]. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ fragmentiert unter diesen Bedingungen zu $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ^[4b]. Demnach kann (1) in Gegenwart von PPh_3 nicht in $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ zerfallen sein. Zweitens wurde bei Hydroformylierungen mit vierfachem PPh_3 -Überschuß nur (1) wiedergewonnen und nachgewiesen (HPLC, TLC). Bei $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten Reaktionen ließ sich dagegen nach PPh_3 -Zusatz nur $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ isolieren. Demnach kann der Cluster (1) nicht während der Hydroformylierung zu $\text{HCo}(\text{CO})_4$ oder $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ fragmentiert sein. Drittens nimmt die Selektivität von 2.9 auf 3.8 zu und die Geschwindigkeit nimmt ab, wenn PPh_3 durch $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ersetzt wird (Tabelle 1, Nr. 6 und 8). $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ verhält sich unter den gleichen Bedingungen gerade umgekehrt: Die Selektivität nimmt ab (von 1.9 auf 1.3), die Geschwindigkeit nimmt zu^[9]. Zusammengenommen belegen diese Befunde, daß (1) nicht in einkernige Spezies zerfällt.

Bei Verwendung von (2) als Katalysator konnte nach Abschluß der Reaktionen nur (1) isoliert werden. Durch HPLC ließ sich zeigen, daß sich (2) bei der Hydroformylierung



(145 °C, 68.9 bar) schnell in $\text{Co}_4(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-PPh}_2)$ und dann in (1) umwandelt.

Da sowohl (1) als auch (2) zwei stabile PPh-Brücken enthalten, können sie nicht leicht in einkernige Spezies dissoziieren. Aber selbst wenn dies möglich wäre, ist schwer vorstellbar, wie solche Fragmente sich bei 100–150 °C und 30–100 bar CO/H₂ wiederum zu (1) vereinigen könnten. Unsere Resultate schließen eine intermediäre Fragmentierung von (1) zu (6) nicht aus; bei der Rückumwandlung von (6) in (1) müßten jedoch zwei CO-Liganden abgespalten werden.

Eingegangen am 8. Oktober 1979 [Z 479]

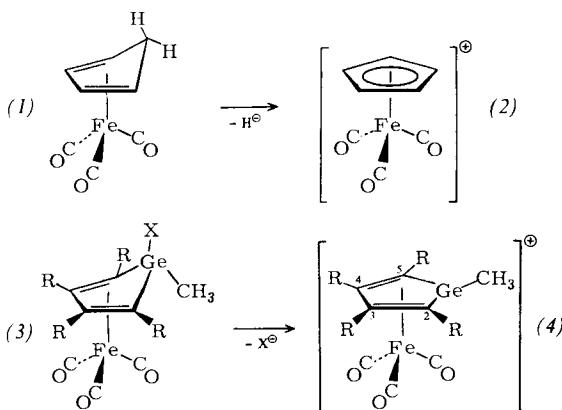
- [1] C. U. Pittman, Jr., R. C. Ryan, J. McGee, J. P. O'Connor, *J. Organomet. Chem.* 178, C43 (1979).
- [2] E. L. Muettterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84, 959 (1975); 85, 451 (1975); C. U. Pittman, Jr., R. C. Ryan, *Chemtech* 1978, 170; A. L. Robinson, *Science* 194, 1150 (1976); E. L. Muettterties, *ibid.* 196, 839 (1977).
- [3] E. L. Muettterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79, 91 (1979).
- [4] a) T. J. Meyer, *Prog. Inorg. Chem.* 19, 1 (1975); b) M. Orchin, W. Rupilius, *Catal. Rev.* 6, 85 (1972); c) E. Ceserotti, A. Fusi, R. Ugo, G. M. Zanderighi, *J. Mol. Catal.* 4, 205 (1978).
- [5] R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1986 (1977).
- [6] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6904 (1975).
- [7] R. C. Ryan, J. P. O'Connor, C. U. Pittman, Jr., noch unveröffentlicht.
- [8] E. R. Tucci, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 7, 32, 125, 227 (1968); 9, 516 (1970).
- [9] L. H. Slaugh, R. D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.* 13, 469 (1968).

Das $(\text{Ph}_4\text{C}_4\text{GeMe})\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Kation: Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse^{**}

Von Peter Jutzi, Alfons Karl und Peter Hofmann^[*]

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Tricarbonyl(η^4 -cyclopentadien)eisen (1) kann durch Hydridabspaltung in das Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen-Kation (2) umgewandelt werden^[1]. Wir haben nun bei den Germanium-haltigen Komplexen (3a) und (3b)^[2] eben-



(3a-c), R = C₆H₅, X = H, Cl bzw. F; (3d), R = H, X = F
 (4a, b), R = C₆H₅, Anion = BF₄[⊖] bzw. SbF₆[⊖]; (4c), R = H

[*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dr. A. Karl
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

Neue Adresse:
 Fakultät für Chemie der Universität
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Doz. Dr. P. Hofmann
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. A. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Wir danken Dr. J. Pebler, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.

falls den anionischen Liganden X abspalten können: Durch Umsetzung von (3a) mit Ph₃CBF₄ in CH₂Cl₂ läßt sich das Hydrid-Ion, durch Reaktion von (3b) mit AgBF₄ oder AgSbF₆ in flüssigem SO₂, das Chlorid-Ion quantitativ entfernen. Die hierbei in röntgenamorpher Form entstehenden gelben Salze (4a) bzw. (4b) sind sehr hydrolyseempfindlich und thermolabil. Beim Erwärmen, bevorzugt im Vakuum, bilden sie die Fluorverbindung (3c) sowie BF₃ bzw. SbF₅. Daß (4a) und (4b) 1:1-Elektrolyte sind, wird durch Leitfähigkeitsmessungen in CH₃NO₂ bestätigt.

Interessanterweise ist das Kation in den Salzen (4a) und (4b) nun nicht – in Analogie zu (2) – als η^5 -Germacyclopentadienyl-, sondern als η^4 -Dien-Komplex aufzufassen, in welchem die positive Ladung hauptsächlich am Germaniumatom lokalisiert ist. Die vorgeschlagene Struktur ergibt sich aus dem Vergleich der spektroskopischen Daten von (4a, b) und (3a-c). Tabelle 1 enthält die wichtigsten Werte für (3c) und (4b).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von (3c) und (4b).

(3c):	¹ H-NMR (CS ₂ , CH ₂ Cl ₂ int.):	$\delta = 1.18$ (d, CH ₃ , $J = 5.1$ Hz); ¹³ C-{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂):	$\delta = -1.2$ (d, CH ₃ , $J = 11.8$ Hz), 75.0 (d, C-2, 5, $J = 14.7$ Hz), 211.1 (d, CO, $J = 52$ Hz); IR (Cyclohexan): $\nu_{\text{CO}} = 2044, 1985 \text{ cm}^{-1}$; ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektrum: $\delta = +0.325$ mm/s bez. auf Na ₂ [Fe(CN) ₃]NO·H ₂ O, $\Delta E^Q = 1.484$ mm/s
(4b):	¹ H-NMR (CD ₃ NO ₂):	$\delta = 2.01$ (CH ₃); ¹³ C-{ ¹ H}-NMR (CD ₃ NO ₂):	$\delta = 0.58$ (CH ₃), 82.8 (C-2, 5), 112.3 (C-3, 4), 209.2 (CO); IR (CH ₃ NO ₂): $\nu_{\text{CO}} = 2049, 1989 \text{ cm}^{-1}$; ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektrum: $\delta = +0.355$ mm/s, $\Delta E^Q = 1.528$ mm/s; ¹²¹ Sb-Mößbauer-Spektrum: $\delta = +10.92$ mm/s, bez. auf SbIn, $\Delta E^Q = <3$ mm/s

Während sich (1) und (2) deutlich in den ¹³C-NMR-, ⁵⁷Fe-Mößbauer- und ν_{CO} -IR-Daten unterscheiden, ist dies bei (3) und (4) nicht der Fall. Wie die ¹³C-NMR-Daten für die Ring-Kohlenstoffatome, die CO-Frequenzen in den IR-Spektren und die ⁵⁷Fe-Mößbauer-Daten belegen, sind die elektronischen Verhältnisse in den Tricarbonyl(dien)eisen-Einheiten der Komplexe (3) und (4) einander sehr ähnlich. Die Tieffeldverschiebung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der Methylgruppe beim Übergang von (3) nach (4) spricht ebenfalls indirekt für die positive Ladung am Germaniumatom; der relativ geringe Effekt legt eine Abschirmung durch die Fe(CO)₃-Einheit oder eine Koordination von Lösungsmittelmolekülen am dreibindigen Germanium nahe.

Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse und der Fe(CO)₃-Koordination im Kation der Salze (4a, b) und in den Dienkomplexen (3a-c) wird durch MO-Modellrechnungen^[3] an (3d), (4c) und (2) bestätigt. Zu einer übersichtlichen vergleichenden Beschreibung führt die störungstheoretische Analyse der Wechselwirkung des Fe(CO)₃-Fragments und seiner Valenzorbitale^[4] mit den relevanten Orbitalen des jeweiligen organischen Liganden. Für (3d) resultiert das typische Bild eines Butadien- oder Cyclopentadien-Fe(CO)₃-Komplexes^[5] mit starker Abwinkelung des nicht an Eisen gebundenen Ringzentrums, wie sie von analogen Molekülen bekannt ist^[6]. Die Rechnungen für das Kation (4c) zeigen, daß der Einbau des elektropositiven Ge-Atoms in den Ringliganden zu Bindungsverhältnissen führt, die denjenigen in Tricarbonyl(dien)eisen-Verbindungen – und damit in (3a-d) – weit ähnlicher sind als den Bindungsverhältnissen in (2). Die Änderungen im π -System des Cyclopentadienyl-Ligan- den beim Ersatz einer CH- durch eine GeCH₃-Gruppe gibt Abbildung 1 wieder.

Die Destabilisierung der Orbitale $1\pi_s$, $3\pi_s$ und $5\pi_s$ im Vergleich zu denen im C₅H₅-Grundgerüst hält den Butadiencharakter des Ringliganden auch für Kationen vom Typ (4) aufrecht. Die nur kleine Koeffizientendichte am Ge in den π -MOs $1\pi_s$ und $3\pi_s$ führt zu starker Lokalisierung der positiven Ladung am elektropositiven Ringatom, welches entsprechend den Regeln der Störungstheorie lediglich im