Das Tricarbonyl-eisen-cycloheptatrienid-Anion $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$: η^3 -Allylanion- oder η^4 -Butadienkomplex?

The Tricarbonyl Iron Cycloheptatrienide Anion: η^3 -Allyl Anion or η^4 -Butadiene Complex?

Peter Hofmann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Z. Naturforsch. **33b**, 251–260 (1978); eingegangen am 19. Dezember 1977

Tricarbonyl Iron Cycloheptatrienide, Fluxionality, Ground State Structure, Molecular Orbital Calculations

Molecular orbital calculations for $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ predict a η^3 -allyl anion $\text{Fe}(\text{CO})_3$ complex with un-coordinated diene part of the C_7H_7 ligand to be more stable than the alternative η^4 -butadiene $\text{Fe}(\text{CO})_3$ form, the cyclopolyenyl ligand being nonplanar in either case. The tiny energy difference between both coordination modes accounts for the observed high fluxionality of the anion.

Das instabile, hochreaktive Cycloheptatrienid-Anion C_7H_7^- findet als monocyclisches, potentiell antiaromatisches 8π -System seit langem Interesse in der organischen Chemie [1]. Wie bei zahlreichen anderen Beispielen unbeständiger Moleküle [2] war es kürzlich auch im Falle des C_7H_7^- -Ions möglich, dieses Teilchen in der Ligandensphäre eines Übergangsmetalls zu erzeugen und im relativ beständigen

Tricarbonylkomplex $\text{Na}^+[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ zu stabilisieren [3]. Die Chemie des ungewöhnlichen Cyclopolyenylkomplex-Anions $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ (**1**) wird zur Zeit intensiv untersucht [4], insbesondere seit es Behrens und Mitarbeitern gelang, nicht nur das Natriumsalz in analysenreiner Form leicht zugänglich zu machen, sondern auch stabile, kristalline Salze von **1** mit anderen geeigneten Kationen darzustellen [5].

Anion **1** zeigt NMR-spektroskopisch nachweisbar typisch fluktuierendes Verhalten (Nonrigidity); im Gegensatz zu den bekannten isoelektronischen Fällen des $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [6] und $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ [7] gelang es jedoch bisher nicht, die dynamischen, intramolekularen Prozesse, die hier wie dort für die beobachtete Äquivalenz aller CH-Gruppen einerseits und aller drei Carbonylliganden andererseits verantwortlich sind, bei tiefer Temperatur einzufrieren. In Analogie zum $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ kann man sicherlich davon ausgehen, daß, abgesehen von der extrem leicht möglichen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rotation, haptotrope 1,2-Verschiebungen [8] des Metalltricarbonylrestes relativ zum begleitend relaxierenden Cyclopolyenylligan-

den die Ursache des fluktuierenden Verhaltens von **1** sind. Die Frage nach der energieärmsten Struktur von **1** und somit nach dem Minimum im Energieprofil des entarteten Verschiebungsprozesses blieb aber zunächst offen [9].

Da dem detaillierten Verständnis von Mechanismen und Energetik haptotroper Verschiebungen in Organoübergangsmetallkomplexen, insbesondere in sog. „ring whizzer“-Systemen [10] momentan besonderes Interesse zukommt, wurden im Rahmen einer theoretischen Untersuchung solcher Phänomene auch für **1** MO-Modellrechnungen durchgeführt, die zu interessanten Aussagen über dessen Bindungsverhältnisse führten und über die hier berichtet werden soll.

Im Einklang mit der zu fordernden Kryptonkonfiguration am Eisen stehen dem Ion **1** *a priori*

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

zwei strukturelle Alternativen als Energieminima offen:

- a) Die Struktur eines η^4 -Butadienkomplexes mit unkomplexiertem Allylanion-Teil (Struktur **1A**). Dies entspricht den Verhältnissen im $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ [11] und damit dem üblichen Bindungstyp der Vielzahl bekannter, stabiler Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe und stellt wohl die intuitiv erwartete Grundzustandsgeometrie für **1** dar.
- b) Die Form eines η^3 -Allylanionkomplexes **1B** mit nicht ans Metall gebundenem Butadiensegment im Siebenringliganden. Diese Geometrie entspricht dem in Allyl- $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Komplexen [12] (und wahrscheinlich auch im zu **1** isoelektronischen $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$ [7] vorliegenden Strukturtyp.

Abb. 1 gibt das berechnete Energieprofil für eine willkürlich in 1,8 Å Abstand äquidistant zur Ringebene und in der Spiegelebene des Systems erfolgende haptotrope Verschiebung des Metallrestes wieder, in deren Verlauf sich die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe unterhalb des Rings aus der η^2 - über die η^4 - und aus der η^1 - über die η^3 -Position heraus auf die Ringmitte (η^7 -Struktur) zubewegt. Der Metalltricarbonylrest ist dabei jeweils so orientiert, daß für die Minima in η^4 - und η^3 -Stellung die energetisch günstigere „gestaffelte“ Konformation [13] des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rotors relativ zum gebundenen Butadien- oder Allylteil vorliegt.

Überraschenderweise ist für unser Modell das auf dem Weg $\eta^1 \rightarrow \eta^7$ durchlaufene Minimum, welches dem Allylanionkomplex **1B** entspricht, geringfügig energieärmer als das von der η^2 -Position aus erreichte Minimum entsprechend **1A**. Auch für veränderten Metall-Ring-Abstand bleibt diese Charakteristik des Energieprofils der beschriebenen Modellbewegung des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments bestehen. Annäherung der Geometrie an die η^7 -Struktur (formal über η^6 - bzw. η^5 -Zwischenstationen) führt erwartungsgemäß zu extremem Energieanstieg, worauf später noch kurz eingegangen werden soll.

Der relative Energieinhalt von η^4 - und η^3 -Form **1A** bzw. **1B**, die beide während der entarteten Umlagerung von **1** durchlaufen werden müssen, spielt eine entscheidende Rolle für die Energiebarriere dieses Vorgangs.

Den durchgeführten Molekülorbital-Berechnungen vom Extended Hückel-Typ (siehe Anhang) und einer Analyse der Wechselwirkungen zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment und dem Liganden C_7H_7^- für beide zur Diskussion stehende Alternativstrukturen **1A** und **1B** wurde zunächst ein geometrisch stark vereinfachtes Modell **2** mit planarem C_7H_7^- -Liganden (lokale D_{7h} -Symmetrie) und C_{3v} -symmetrischem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Rest (alle Winkel $\text{CO}-\text{Fe}-\text{CO} = 90^\circ$, Oktaederfragment) zugrunde gelegt.

Die wohlbeschriebenen und ausführlich diskutierten Valenzorbitale eines $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments (d^8) [14] und deren Wechselwirkung mit den π -MO's eines C_7H_7^- -Anions [15] bieten eine einfache Möglichkeit, Elektronenstruktur und geometrische Präferenzen im $[\text{C}_7\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ zu beschreiben.

Abb. 2 zeigt das aus berechneten Konturdiagrammen abgeleitete Aussehen [14] sowie die relativen Energien der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Valenz-MO's sowie die vertrauten π -MO's des C_7H_7^- .

Für das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -System finden sich neben einem bei relativ hoher Energie gelegenen rotationssymmetrischen Akzeptororbital ($2a_1$, Hybridorbital mit hauptsächlich s- und z-Charakter) [16] die 5 nächsttieferen, vorwiegend d-Anteil aufweisenden Niveaus aufgespalten in einen tiefliegenden Satz von 3 MO's ($1a_1$, $1e$), abgeleitet vom t_{2g} -Niveau eines $\text{M}(\text{CO})_6$ -Oktaeders, und in ein höherliegendes, entartetes Orbital ($2e$). Im gewählten Koordinatensystem ist $1a_1$ zu beschreiben als z^2 am Metall, bindend wechselwirkend mit π^* -Niveaus der Carbonylgruppen, während die beiden Komponenten des $1e$ -Satzes, $1e_s$ und $1e_a$, zur Hauptsache x^2-y^2 - bzw. xy -Charakter aufweisen. $1a_1$ und $1e$ können quasi als freie Elektronenpaare am Eisen aufgefaßt werden.

Abb. 1.

Abb. 2.

Im 2e-Niveau hingegen überwiegt für $2e_s$ der xz - bzw. für $2e_a$ der yz -Anteil am Metallzentrum, x - und y -Funktion des Metalls mischt hier bindend ein, Schwächung der Antibindung zu den CO-Liganden und Rehybridisierung hin auf potentielle Partner des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments sind die Folgen. Ein entscheidender Punkt liegt darin, daß in der C_{3v} -Symmetrie des Metalltricarbonylrestes x^2-y^2 und xy einerseits sowie xz und yz andererseits vom gleichen Symmetrietyp sind. Dies führt zur in den Darstellungen für 1e und 2e angedeuteten Rechts-Links-Asymmetrie der Komponenten dieser Valenz-MO's, da infolge bindender Einmischung von xz und yz in 1e und infolge antibindender Einmischung vom x^2-y^2 und xy in 2e eine Intra-Fragment-Polarisierung auftritt, die die π -Bindung zu den Carbonylgruppen für 1e stärkt (d.h. 1e stabilisiert) und die 2e bei relativ hoher Energie erscheinen läßt.

Die π -MO's des planaren C_7H_7^- in Abb. 2 sind in der üblichen Weise dargestellt, die relative Koeffizientendichte in den einzelnen Niveaus ist durch die Größe der Kreise angedeutet und kann im Rahmen üblicher Störungsargumente [15] leicht verstanden

werden, wenn man sich C_7H_7^- z.B. aus Butadien- und Allylteil entstanden denkt.

Sowohl Struktur 1A als auch 1B des Anions 1 sind bezüglich der Wechselwirkungen der beschriebenen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - und C_7H_7^- -MO's dadurch ausgezeichnet, daß das bei η^7 -Geometrie relativ zum Metall pseudo- δ -symmetrische, doppelt besetzte und entartete 3π -Niveau ($3\pi_s$ und $3\pi_a$) des Cyclopolyenylsystems, welches in der „Pianostuhl-Struktur“ von $1e_s$ (x^2-y^2) und $1e_a$ (xy) destabilisiert wird, in der nicht zentrosymmetrischen Geometrie mit dem relativ zum Ring π -symmetrischen, ebenfalls doppelt besetzten 2e-Satz in Wechselwirkung treten kann.

Die charakteristischen Unterschiede zwischen η^7 - und z. B. η^3 -Koordination sind qualitativ anhand der Wechselwirkungsdiagramme in Abb. 3 zu ersehen.

Die bindenden Wechselwirkungen zwischen 3π und 2e, die bei η^3 - und η^4 -Struktur auftreten, gehen bei weiterer Verschiebung des $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Restes auf die Ringmitte hin rasch verloren, die einsetzende Wechselwirkung zwischen 1e und 3π aber destabilisiert die beiden höchsten besetzten Niveaus stark, bis schließlich im „Pianostuhl-Fall“ diese Orbitale

Abb. 3.

als antibindende Kombinationen von 3π mit $1e$ und mit vorwiegend Ring-Charakter bei so hoher Energie erscheinen, daß die in der η^7 -Geometrie mögliche Absenkung von 2π durch $2e$ demgegenüber keine Rolle mehr spielt. Im Einklang mit der Edelgasregel ist ein Umlagerungsmechanismus für Anion **1**, der die η^7 -Koordination einbezieht, energetisch sicherlich unerreichbar. Aber auch für analoge Systeme mit zwei Elektronen weniger, etwa für $C_8H_8Cr(CO)_3$, $C_7H_7Fe(CO)_3^+$ oder $C_7H_7Mn(CO)_3$ dürfte aus theoretischer Sicht wegen der extrem ungünstigen Energie der noch in den praktisch entarteten destabilisierten 3π -Niveaus verbleibenden Elektronen der von Cotton auf Grund von NMR-Daten postulierte „random shift“ über eine „Piano-

stuhl“-Zwischenstufe [17] kaum realistisch sein [18], neuere experimentelle Untersuchungen von Whitesides scheinen dies zu belegen [10].

Für um vier Elektronen ärmere Komplexe wie $C_7H_7Cr(CO)_3^+$ oder $C_7H_7V(CO)_3$ [19] ist die η^7 -Form selbstverständlich Grundzustandsgeometrie.

Die im Energieprofil von Abb. 1 dargestellte schwache Bevorzugung der η^3 -Struktur **1B** über **1A** läßt sich anhand der geringfügig unterschiedlichen Wechselwirkungen der angeführten $Fe(CO)_3$ -Fragmentorbitale mit dem Siebenring verstehen. Abb. 4 zeigt die berechnete Energie der 5 höchsten besetzten Einelektronenniveaus für die bereits bezüglich der Gesamtenergie in Abb. 1 gezeigten $Fe(CO)_3$ -Verschiebungen $\eta^1 \rightarrow \eta^3$ und $\eta^2 \rightarrow \eta^4$.

Abb. 4.

Betrachtet man allein die gezeigten 5 höchsten besetzten MO's, die die dominierenden $\text{Fe}(\text{CO})_3/\text{C}_7\text{H}_7^-$ -Wechselwirkungen wiedergeben, so ist die Energie für das η^3 -Minimum in der Rechnung um 4,2 kcal günstiger, alle tiefer liegenden Niveaus schwächen diese Präferenz gegenüber der η^4 -Geometrie zwar ab, heben sie aber nicht auf. Der Hauptbeitrag zur Ausbildung beider Minima **1A** und **1B** auf dem Weg $\eta^1 \rightarrow \eta^7$ bzw. $\eta^2 \rightarrow \eta^7$ findet sich in der energetischen Absenkung der bindenden Kombination von $2e_s$ mit $3\pi_s$ ($3a'$ in Abb. 3). Die Stabilisierung dieses MO's ist jedoch im η^3 -Fall wesentlich ausgeprägter als auf dem Wege zum η^4 -Zustand, was sich in den $\langle 3\pi_s/2e_s \rangle$ -Gruppenüberlappungen für Form **1A** und **1B** in Tab. I widerspiegelt.

Tab. I. Relevante Gruppenüberlappungen zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - und C_7H_7^- -Fragmentorbitalen für η^3 - und η^4 -Minimum.

	$\langle 3\pi_s/2e_s \rangle$	$\langle 3\pi_a/2e_a \rangle$	$\langle 2\pi_a/2e_a \rangle$	$\langle 2\pi_s/2e_s \rangle$
1A	0,0788	0,1613	0,1690	0,0496
1B	0,1049	0,1462	0,1720	0,0708

Räumliche Ausdehnung und Richtungscharakter von $2e_s$ und das Aussehen des $3\pi_s$ -Orbitals im Ring (nodale Eigenschaften und Koeffizientendichteverteilung) sorgen für die bessere Überlappung bei Geometrie **1B** verglichen mit **1A**. Dies ist in 3 und 4 schematisch wiedergegeben.

Betrachten wir die antisymmetrischen Komponenten von 3π und $2e$, so sind die $\langle 3\pi_a/2e_a \rangle$ -Überlappungen für den η^2 -Startpunkt und das η^4 -Minimum **1A** zwar größer als für die η^1 -Position und das η^3 -Minimum **1B**, die Abnahme der Wechselwirkungen zwischen $3\pi_a$ und $2e_a$ jedoch, d.h. die Destabilisierung des $2a''$ -Niveaus in Abb. 4, ist für die $\eta^2 \rightarrow \eta^4$ -Verschiebung wesentlich drastischer (vgl. 5 und 6), und wirkt hier der an sich schon schwächeren Stabilisierung von $3a'$ entgegen.

Die entscheidenden Unterschiede für die Minima **1A** und **1B** des verwendeten Modells sind in Abb. 5 deutlich herausgestellt.

Abb. 5.

Das im η^3 -Fall energie günstigere $3a'$ -Orbital besitzt sowohl für η^3 - als auch für η^4 -Strukturmodell zu je 44% Cycloheptatrienid-Anteil, ist also in beiden Fällen mehr am $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragment lokalisiert. $3a'$ verursacht zwar zusammen mit der etwas günstigeren Energiebilanz der nächsttieferen MO's, welche die destabilisierenden Vierelektronenwechselwirkungen zwischen Eisen-d-Elektronenpaaren und 1π , 2π sowie σ -MO's des C_7H_7^- repräsentieren, die Bevorzugung des η^3 -Bindungsmodus, es ist jedoch das $2a''$ -Niveau des Komplexes, das bezüglich der Ladungsverteilung und Bindungsverhältnisse in **1A** und **1B** zu Unterschieden führt.

Wie Tab. I zu entnehmen ist, übertrifft nämlich die $\langle 2\pi_a/2e_a \rangle$ -Überlappung (insbesondere für den η^3 -Fall) diejenige zwischen $3\pi_a$ und $2e_a$. Deshalb

muß ins $2a''$ -Orbital auch ein gewisser Anteil an $2\pi_a$ -Charakter *antibindend* einmischen. Diese antibindende Beteiligung von $2\pi_a$, die für die Geometrie **1B** besonders stark ist, hält das $2a''$ -MO bei höherer Energie als es ohne diese Wechselwirkung der Fall wäre und lokalisiert es zum überwiegenden Teil im Liganden C_7H_7^- .

Dabei resultiert für die η^3 -Struktur (kleinere $\langle 3\pi_a/2e_a \rangle$ - und größere $\langle 2\pi_a/2e_a \rangle$ -Überlappung) ein energetisch ungünstigeres und stärker am Ringsystem lokalisiertes $2a''$ -MO als für den η^4 -Fall (bessere $\langle 3\pi_a/2e_a \rangle$ - und geringere $\langle 2\pi_a/2e_a \rangle$ -Überlappungsterme). Zudem führt die jeweils antibindende Einmischung von $2\pi_a$ in $2a''$ zum in 7 und 8 dargestellten Aussehen dieser Wellenfunktionen für η^3 - und η^4 -Geometrie.

Die für **1B** etwas stärkere Konzentration des in 7 dargestellten Niveaus $2a''$ im C_7H_7^- -System (66% gegenüber 59% bei **1A**) führt interessanterweise dazu, daß der formal einem Allylanion-Komplex entsprechende Strukturtyp **1B** nach der Rechnung *weniger* negative Ladung am Eisen aufweist als das Modell **1A** ($-0,199$ gegenüber $-0,241$), oder anders ausgedrückt, mehr Ladung am Ringliganden läßt.

Außerdem hat die Einmischung von $2\pi_a$ ins $2a''$ -Niveau entsprechend 7 und 8 zur Folge, daß die $2a''$ -Wellenfunktion bei η^3 -Koordination überwiegend den Charakter eines Butadien-HOMO's im

nichtkoordinierten C_4 -Teil des Cycloheptatrienid-rings annimmt, während sie für die η^4 -Struktur als HOMO des nicht ans Eisen gebundenen Allyl-segments erscheint. Für die energetisch günstigere η^3 -Form **1B** ergibt sich aus der Besetzung von $2a''$ mit 2 Elektronen die Konsequenz, daß im Butadien-teil des Carbocyclus Bindungsalternanz wie im Butadien vorzufinden sein sollte. Die für **1B** errechneten Mulliken-Überlappungspopulationen in 9 geben diesen Trend wieder. Die Bindungen innerhalb des Allylteils und zwischen Allyl- und Butadien-segment sollten demgegenüber länger sein. Inverse

Verhältnisse, also lange Bindungen im Butadienteil und kurze Bindungsabstände im Allyl- bzw. zwischen Allyl- und Butadiensystem des Siebenrings (vgl. 10) liegen im η^4 -Fall vor.

Das in 7 und 8 gezeigte Aussehen des $2a''$ -Orbitals für 1A und 1B hat weitere Konsequenzen. $2a''$ ist dasjenige Orbital, das überwiegend im $C_7H_7^-$ -Ringliganden lokalisiert ist und somit dessen Ladungsverteilung stark beeinflusst. Für die energieärmere η^3 -Form sind entsprechend 7 die 2 dieses Niveau besetzenden Elektronen hauptsächlich im Butadienteil des Siebenrings zu erwarten, dessen berechnete Gesamtladungsverteilung 11 bestätigt dies. Es ist wichtig, festzuhalten, daß die Delokalisierung von negativer Ladung in das nichtkoordinierte C_4 -Fragment von 1B nicht die Bindungen dort schwächt, weil entsprechend 7 die nodalen Eigenschaften von $2a''$ denen des HOMO's im Butadien selbst gleichkommen. Für Struktur 1A werden laut 8 die beiden $2a''$ -Elektronen das nichtbindende MO des Allylsystems besetzen. Die hierdurch hervorgerufene Gesamtladungsverteilung im Cycloheptatrienidliganden zeigt 12.

Die schematischen Darstellungen der von $2e$ und 3π abgeleiteten Niveaus $3a'$ und $2a''$ in 3, 4, 7 und 8 zeigen ferner deutlich, daß in diesen Niveaus anti-bindende Wechselwirkungen zwischen Eisen und dem jeweils nicht komplexierten Teil des $C_7H_7^-$ -Systems auftreten. Die berechneten Mulliken-Überlappungspopulationen zwischen Fe und „Butadien-Kohlenstoffatomen“ bzw. „Allyl-Kohlenstoffatomen“ in 1B bzw. 1A weisen demgemäß negative Werte auf. Dies zeigt an, daß in der Realität für beide Formen eine Relaxation der Ringgeometrie unter Abwinkelung der Butadien- relativ zur Allyl-ebene zu erwarten ist. Test-Rechnungen bestätigen dies: bei gegenüber den Minima in Abb. 1 unveränderter Lage des $Fe(CO)_3$ -Restes und bei in sich

ebenen Butadien- und Allylsegmenten ergeben sich Abwinkelungen des ungebundenen Ringsegmentes vom Metall weg von ca. 40° . Der Energieunterschied zwischen η^3 -Form 13 und η^4 -System 14 nimmt dabei zugunsten von 13 noch zu. Ein Kippen des ans Eisen gebundenen Ringteils (wie beim Allylkompex $C_3H_5Co(CO)_3$) relativ zur Ebene der 3 Carbonyl-C-Atome (vgl. 13 und 14) erniedrigt die Gesamtenergie weiter, eine vollständige Geometrieoptimierung wurde nicht durchgeführt, da hier einerseits die verwendete Rechenmethode überfordert wäre und da zum anderen die entscheidenden qualitativen Aussagen auch den Berechnungen am planaren Modell 2 zu entnehmen sind.

Es ist selbstverständlich, daß die hier aufgezeigten Modellrechnungen keine quantitativen Aussagen gestatten. Die zur Hauptsache auf Überlappungsdifferenzen und störungstheoretischen Argumenten zur Wechselwirkung geeigneter Fragment-MO's beruhenden Ergebnisse können jedoch qualitativ richtige Trendaussagen liefern.

Es ist befriedigend, feststellen zu können, daß eine durch die hier geschilderte Vorhersage der η^3 -Allylanionstruktur für 1 mitangeregte und inzwischen abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse dieses interessanten Übergangsmetallkomplexes, über die in der nachstehenden Publikation berichtet wird, die gemachten Aussagen bestätigt hat [5].

Das dynamische Verhalten von Anion 1 ist nach den geschilderten Ergebnissen als entlang der Peripherie des $C_7H_7^-$ verlaufende 1.2-Verschiebung des praktisch frei drehbaren $Fe(CO)_3$ -Restes zu verstehen, die mit Geometrieänderungen und Ladungsveränderungen im Ringliganden gekoppelt ist. Wahrscheinlich stellt die energiereichere η^4 -Struktur den Übergangszustand zwischen je 2 η^3 -Spezies dar.

Über die interessanten Konsequenzen der vorstehenden Resultate im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen fluktionellen Verhalten von 1 zu heteroanalogen Systemen 15 [20, 21] und von Cycloheptatrien-eisentricarbonylen 16 [4a, 22] sowie über den Einfluß von Ringsubstituenten R in $[C_7H_5RFe(CO)_3]^-$ -Anionen [3a, b, c] wird getrennt berichtet werden.

15

a : X = O
b : X = NR

16

a : R = R' = H
b : R = H, R' = SiMe₃, GeMe₃ ...

Anhang

Die durchgeführten MO-Berechnungen sind vom Extended Hückel Typ [23]. Die verwendeten Parameter sind Tab. II zu entnehmen, wobei die H_{ii} -Werte für das Übergangsmetall aus einer SCCC-Rechnung mit quadratischer Ladungsiteration [24] an $C_4H_6Fe(CO)_3$ mit experimenteller Geometrie erhalten wurden. Die Parameter für die 4s- und 4p-(single Slater AO's) und die 3d(double- ξ)-Funktionen am Eisen entstammen der Literatur [25, 26]. Zur Ermittlung der Nichtdiagonalelemente H_{ij} wurde eine modifizierte Wolfsberg-Helmholz-Beziehung verwendet [27].

Tab. II. Verwendete EH-Parameter.

Atom/Orbital	H_{ii} [eV]	ξ_1	ξ_2	C_1^a	C_2^a
Fe 3d	— 12,70	5,35	1,80	0,5360	0,6678
4s	— 9,17	1,90			
4p	— 5,37	1,90			
C 2s	— 21,40	1,625			
2p	— 11,40	1,625			
O 2s	— 32,30	2,275			
2p	— 14,80	2,275			
H 1s	— 13,60	1,3			

^a Koeffizienten der double- ξ -Funktionen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1a] H. J. Dauben und M. R. Rifi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3041 (1963).
 [1b] W. v. E. Doering und P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3043 (1963).
 [1c] M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *Tetrahedron* **26**, 4269 (1970).
 [2] A. J. Birch und I. D. Jenkins, in H. Alper (Herausg.): *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, S. 55ff., Vol. I, Academic Press, New York 1976.
 [3a] H. Maltz und B. A. Kelly, *Chem. Commun.* **1971**, 1390 (Li-Salz).
 [3b] H. Knöchel, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
 [3c] R. Kellner, Diss. Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
 [3d] H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, M. Moll und P. Würstl, VII. Internat. Conf. on Organomet. Chem., Abstracts of Papers 1975, 30.
 [3e] M. Moll, H. Behrens, R. Kellner, H. Knöchel und P. Würstl, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1019 (1976).
 [4a] H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, H. Knöchel, M. Moll und E. Sepp, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1021 (1976).
 [4b] G. Deganello, T. Boschi und L. Toniolo, *J. Organomet. Chem.* **97**, C 46 (1975).
 [4c] J. Takats und J. G. Reuvers, 2nd ACS-CIC Joint Conference, Juni 1977, Abstracts of Papers, INORG 090, Montreal, Kanada.
 [4d] M. J. Bennet, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. Li Shing Man und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4810 (1976).
 [5] Siehe nachstehende Abhandlung.
 [6] F. A. Cotton und D. L. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1413 (1976).
 [7] M. A. Bennet, R. Bramley und R. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3089 (1969).
 [8] Zum Ausdruck „haptotrop“ vgl. Nguyen Trong Anh, M. Elian und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 110 (1978).
 [9] G. Deganello *et al.* (s. Lit. 4) postulieren zwar ein Gleichgewicht zwischen 2 möglichen Formen von **1**, gehen aber auf die Problematik nicht weiter ein.
 [10] T. H. Whitesides und R. Budnik, *Inorg. Chem.* **15**, 874 (1976).
 [11] B. Dickens und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **37**, 2084 (1962).
 [12] R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **26**, 1966 (1972).
 [13] T. A. Albright, P. Hofmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7546 (1977).
 [14a] M. Elian und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975).
 [14b] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **15**, 1148 (1976).
 [15] E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
 [16] Es werden der Kürze halber die Bezeichnungen s, x, y, x^2-y^2 , z^2 ... usw. statt 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2} ... usw. verwendet.
 [17] F. A. Cotton, D. L. Hunter und P. Lahuerta, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4723 (1974).
 [18] Theoretische Untersuchungen hierzu sind im Gange, Herrn Prof. R. Hoffmann, Cornell University, USA, danke ich für Informationen hierzu.
 [19] G. Allegra und V. Perego, *Ricerca Sci.* **31** (II-A), 362 (1961).
 [20] R. Aumann, H. Auerbeck und C. Krüger, *Chem. Ber.* **108**, 3336 (1975).
 [21] H. Günther und R. Wenzel, *Tetrahedron Lett.* **42**, 4155 (1967).
 [22a] R. Wenzel, Dissertation, Köln 1969.
 [22b] L. K. K. Li Shing Man und J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **117**, C 104 (1976).

- [23] R. Hoffmann, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **36**, 3179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).
- [24] H. Basch, A. Viste und H. B. Gray, Theor. Chim. Acta **3**, 458 (1965).
- [25] R. H. Summerville und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7240 (1976).
- [26] J. W. Richardson, W. C. Nieuwpoort, R. R. Powell und W. F. Edgell, J. Chem. Phys. **36**, 1057 (1962).
- [27a] J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [27b] R. Hoffmann und P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc. **98**, 598 (1976).