

# [m.m]Metallocenophane: Synthese, Struktur, Eigenschaften

Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff\*

Metallocenophane sind Metallocene, in denen die Cyclopentadienyl-Liganden intramolekular durch  $C_mH_n$ - oder  $C_mH_nX$ -Einheiten ( $X$ =Heteroatom) verbrückt sind. Zwei Hauptklassen von Metallocenophanen sind bekannt: In [m]Metallocenophanen sind die Liganden eines Metallocens durch eine oder mehrere Brücken miteinander verbunden; in [m.n]Metallocenophanen sind zwei (oder mehrere) Metalloceneinheiten durch Verbrückung zu einem Molekül vereinigt. Dieser Beitrag geht kurz auf die erste Klasse (einkernige Komplexe) ein und behandelt dann die zweite (mehrkernige Komplexe), wobei die [1.1]Metallocenophane im Vordergrund stehen. Sie kommen durch Verknüpfung zweier Metallocene durch zwei  $C_1$ -Brücken zustande und zeichnen sich durch eine Vielfalt ungewöhnlicher und nützlicher Eigenschaften aus: [1.1]Metallocenophane sind konformativ sehr beweglich; Hydridabstraktion aus den  $CH_2$ -Brücken ergibt Carbenium-Ionen mit starker Stabilisierung durch die benachbarten Metalloceneinheiten; Deprotonierung aus einer der  $CH_2$ -Brücken gelingt überraschend leicht und führt zu der ungewöhnlichen Situation, daß ein Carbanion durch eine intramolekulare  $C-H \cdots C$ -Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert wird; durch Protonierung beider Metalloceneinheiten kann ein Mol Wasserstoff pro Mol Metallocenophan freigesetzt werden. [1.1]Metallocenophane eignen sich als Katalysatoren für die Wasserstoff-Erzeugung aus sauren wäßrigen Lösungen.

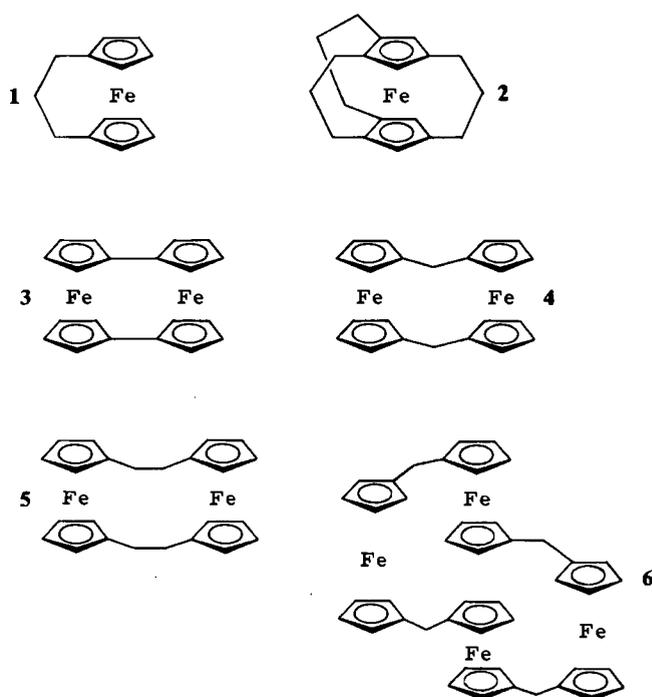
## 1. Einleitung

### 1.1. Allgemeines

Obwohl man einige Metallocenophane schon seit etwa zwanzig Jahren kennt, ist diese Verbindungsklasse doch erst in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen geworden. Die Ausarbeitung gezielter Synthesen und die damit verbundene Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungen standen anfangs im Vordergrund, aber schnell widmete man sich dem Studium komplexer Phänomene, wie z. B. der Metallbasizität, dem Einfluß struktureller Deformationen auf die Eigenschaften von Metallocenophanen, dem „Intervalence Transfer“ von Elektronen in zweikernigen Spezies und der elektrischen Leitfähigkeit. Für die Organische Chemie von Interesse ist der Nachweis intramolekularer  $C-H \cdots C$ -Wasserstoffbrückenbindungen.

Am Beispiel von Derivaten des Metallocen-Klassikers Ferrocen lassen sich zwei Hauptklassen von Metallocenophanen erkennen: Einkernige Komplexe mit einer (1) oder mehreren (2) Brücken und mehrkernige Komplexe wie 3-6, von denen das Bisfulvalen-dieisen 3 ein interessanter Spezialfall ist, weil es keine Brückengruppen enthält. Daneben gibt es eine Vielzahl von Metallocenophanen mit Heteroatomen in den Brücken; diese Verbindungen bleiben in diesem Beitrag unberücksichtigt.

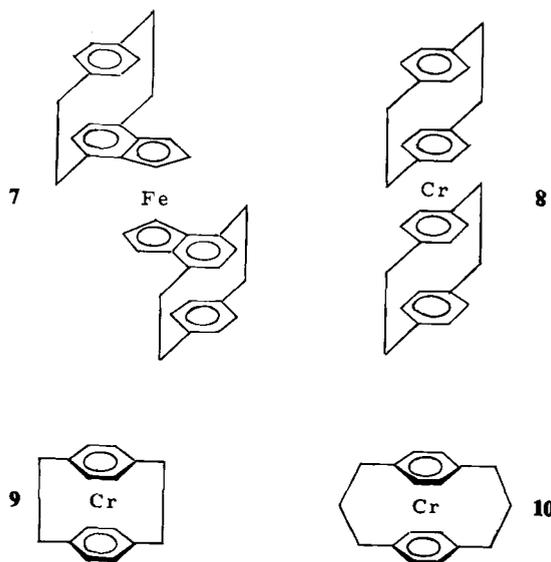
Weitläufig verwandt mit den Metallocenophanen im Sinne dieser Definition sind Systeme, die cyclische Strukturen eines anderen Typs enthalten: So sind z. B. die Verbindungen 7 und 8 hergestellt worden<sup>[1,2]</sup>, in denen je zwei Cyclophaneinheiten ein Metallatom koordinieren, so daß substituierte Ferrocen- oder Bisaren-chrom-Komplexe entstehen, in denen der Metallocenteil jedoch nicht überbrückt ist. Sehr viel direkteren Bezug haben Systeme wie 9



und 10, in denen Paracyclophane in ihren Hohlräumen Metallatome koordinieren<sup>[2,3]</sup>. Diese Systeme sind isoelektronisch mit entsprechend überbrückten Ferrocenophanen, doch sollen auch sie hier nur beiläufig erwähnt werden.

In diesem Beitrag wird das Augenmerk vor allem auf die zweikernigen Metallocene und ihre ungewöhnlichen Eigenschaften gerichtet; verwandte Systeme werden nur mit ihren typischsten Merkmalen, sofern diese im Zusammenhang mit denen der zweikernigen Metallocenophane stehen, diskutiert. Die Faszination der Organometall-Verbindungen mit mehr als einem Übergangsmetallatom geht von der Aussicht aus, daß sich kooperative Effekte zwischen den Metallatomen zeigen könnten; die Metallzentren

[\*] Prof. Dr. U. T. Mueller-Westerhoff  
Department of Chemistry, University of Connecticut  
Storrs, CT 06268 (USA)



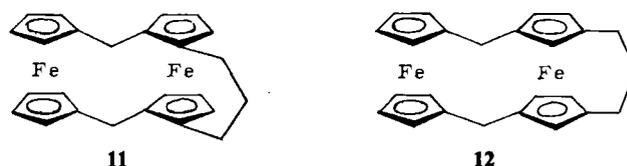
könnten sich, unabhängig davon, ob direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen vorhanden sind oder nicht, in Redoxprozessen und anderen Reaktionen gegenseitig unterstützen. Erkenntnisse hierüber würden beispielsweise unser Verständnis für katalytische Prozesse fördern.

Nach einigen Anmerkungen zur Nomenklatur dieser Systeme werden wichtige Eigenschaften von Metallocenen und einkernigen Metallocenophanen diskutiert, bevor schließlich Chemie und Verwendung der di- und oligonuclearen Systeme eingehend präsentiert werden. Der Leser sei auf eine schon fast zwanzig Jahre alte Übersicht von *Watts*<sup>[4]</sup> über Metallocenophane hingewiesen, in der vor allem einkernige Komplexe behandelt sind.

## 1.2. Nomenklatur

Nach den wenigen, im vorigen Abschnitt genannten Beispielen für Metallocenophane überrascht es nicht, daß keine einheitliche Nomenklatur existiert. Eine weitgehend akzeptierte Nomenklatur<sup>[5]</sup> der rein organischen Cyclophane<sup>[6]</sup> ist schon früh<sup>[4,7-9]</sup> auf di- und oligonucleare Ferrocenophane<sup>[10]</sup> angewendet worden; sie scheint heute von der Mehrzahl der Forscher auf diesem Gebiet akzeptiert zu sein. Die Ferrocenophane (FCPs) 1–6 erhalten danach die Kurzbezeichnungen [m][n][o][p]FCP und [m.n.o.p]FCP, wobei die Zahlen in den eckigen Klammern die Länge der Brücke(n) angeben: 1: [3]FCP, 2: [3][3][3]FCP<sup>[1]</sup>, 3: [0.0]FCP, 4: [1.1]FCP, 5: [2.2]FCP, 6: [1.1.1.1]FCP. Dieses System reicht nicht aus, um die genauen Positionen der Brücken anzugeben, ein Mangel, der sich vor allem bei mehrfach überbrückten FCPs oder bei Verbindungen mit weiteren Ringsubstituenten auswirkt. Hier hilft ein etwas komplizierteres Nomenklatorsystem, das an 2, einem dreifach überbrückten Ferrocen, demonstriert werden soll: Während 2 nach den IUPAC-Regeln unmißverständlich 1,1';2,2';4,4'-Tris(trimethylen)ferrocen genannt werden kann, heißt es in der Metallocenophan-Nomenklatur [3](1,1')[3](2,2')[3](4,4')Ferrocenophan. In der Kurzbezeichnung [1.1]Ferrocenophan für 4 ist die Art der Ver-

knüpfung nur durch die Zahl der Kohlenstoffatome in den Brücken spezifiziert. Wo erforderlich, kann stattdessen die vollständigere Bezeichnung [1.1](1,1'';1',1''')Ferrocenophan herangezogen werden. Interessante Beispiele, in denen beide Typen von Metallocenophanen in einer Struktur kombiniert wurden, sind kürzlich von *Hillman et al.*<sup>[11]</sup> beschrieben worden: In 11 und 12 findet man sowohl die [3]FCP- als auch die [1.1]FCP-Struktur. 11 ist mit vollem Namen ein [3](2,2')[1.1](1,1'';1',1''')FCP und 12 ein [3](3,3')[1.1](1,1'';1',1''')FCP, doch ist es einfacher, auf diese Verbindungen mit 2,2'-Trimethylen[1.1]FCP bzw. 3,3'-Trimethylen[1.1]FCP Bezug zu nehmen.



## 1.3. Wichtige Eigenschaften von Metallocenen

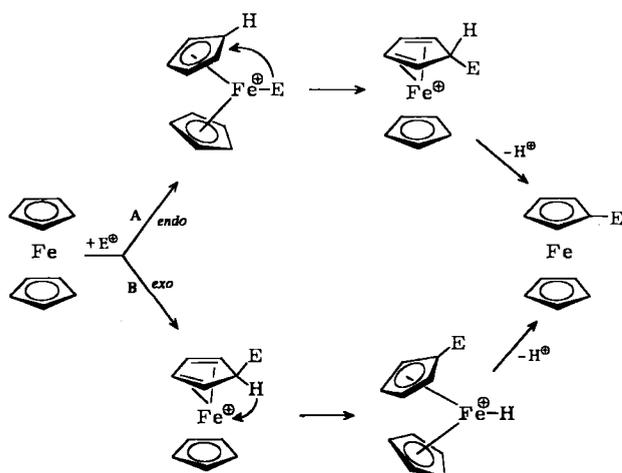
Das seit 1951 bekannte Ferrocen<sup>[12]</sup> ist die Stammverbindung aller Sandwichkomplexe. Unter den vielen tausenden, heute bekannten Sandwichkomplexen dominieren die mit Cyclopentadienyl-Liganden, doch gibt es auch sehr interessante mit Liganden von C<sub>3</sub> (Cyclopropenyl) bis C<sub>9</sub> (Cyclononatetraenyl), und von nahezu allen Hauptgruppen- und Übergangsmetallen sowie von Lanthanoiden und Actinoiden existieren solche Komplexe. Die Liganden in Ferrocen sind eben und coplanar und haben einen Abstand von 330 pm<sup>[13]</sup>. Dieser ist vergleichbar mit der vertikalen van-der-Waals-Ausdehnung eines aromatischen Ringes; so beträgt z. B. der Interplanarabstand in kristallinen Arenen ca. 340 pm. Die Ferrocen-Struktur kann man sich daher in erster Annäherung als ein Dimer zweier aromatischer Systeme vorstellen, in welchem ein Eisenatom „versteckt“ ist, das jedoch sein Vorhandensein in vielen Eigenschaften von Ferrocen zu erkennen gibt. Die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden können gegeneinander fast frei rotieren: Nach experimentellen und theoretischen Daten<sup>[14-17]</sup> liegt die Aktivierungsbarriere für diese Rotation in einem Bereich von 4–8 kJ/mol, wobei die ecliptische Konformation gegenüber der gestaffelten leicht bevorzugt ist. Ferrocen ist diamagnetisch und hat völlig kovalente Bindungen; es ist gegenüber Luft und nicht-oxidierenden Säuren stabil, sublimierbar und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Es ist reversibel zum tiefgrünen Ferrocenium-Radikalkation oxidierbar, das gegenüber Dissoziations- und Austauschreaktionen labiler als das neutrale Ferrocen ist. Ferrocen ist eine sehr schwache Base: Es wird von extrem starken, nicht-oxidierenden Säuren am Eisenatom unter Bildung eines Kations protoniert, das an Luft langsam zum Ferrocenium-Ion oxidiert wird. In Analogie zu den bekannten Strukturen anderer protonierter Metallocene wird beim protonierten Ferrocen die gewinkelte Struktur 13 angenommen. Solche gewinkelten Strukturen werden



[\*] Alternativ wird die Zahl gleichartiger Brücken bei einkernigen Komplexen als tiefgestellter Index angegeben, z. B. 2: [3]<sub>1</sub>FCP.

häufig in Verbindungen wie Titanocendichlorid **14a** gefunden.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Protonierung am Metallatom der Metallocene muß man die Leichtigkeit sehen, mit der diese – insbesondere Ferrocen – elektrophil substituiert werden: Verglichen mit Benzol wird Ferrocen um mehrere Größenordnungen schneller substituiert. Einer der am häufigsten genannten, wahrscheinlich aber inkorrekten Gründe dafür ist, daß Ferrocen das Elektrophil primär am Metall koordiniert und dadurch die Ringsubstitution erleichtert (Weg A (*endo*-Angriff) in Schema 1). Es könnte jedoch auch ein *exo*-Angriff des Elektrophils (Weg B) stattfinden, denn der Transfer eines Protons vom Liganden an das Eisenatom (Zwischenstufe wäre ein Analogon des protonierten Ferrocens **13**) und seine anschließende Eliminierung sind plausibel; ein solcher Mechanismus ist bei Benzol nicht möglich.



Schema 1. Alternative Mechanismen für die elektrophile Substitution an Ferrocen (siehe Text). Bei beiden Mechanismen ist wichtig, daß das Ferrocen-Eisenatom einen zusätzlichen Liganden koordinieren kann.

Ferrocen-Analoga anderer Übergangsmetalle weisen eine große Variationsbreite in ihren Eigenschaften auf. Einige Hauptcharakteristika, die für die Diskussion der Metallocenophane von Belang sind, haben Bezug zur 18-Elektronen-Regel: Metallocene mit einer Gesamtzahl von 18 Valenzelektronen (Metall- plus Liganden-Valenzelektronen minus Gesamtladung der Verbindung) sind stabil und haben eine Ferrocen-artige Sandwichstruktur, wofür Ruthenocen, Osmocen und das Cobaltocenium-Ion typische Beispiele sind. Der Abstand zwischen den beiden Ligandenebenen in Ruthenocen (370 pm) ist größer als in Ferrocen; es kann nicht zum Monokation oxidiert werden, ein Dikation ist jedoch bekannt. Das Cobaltocenium-Ion wird in wäßrigem, sauren Medium in Gegenwart von Sauerstoff (Luft) schnell aus seinem 19-Elektronen-Vorläufer, dem Cobaltocen, gebildet. Es ist gegenüber den stärksten Säuren stabil und geht keine der vielen, für das Ferrocen typischen elektrophilen Substitutionen ein.

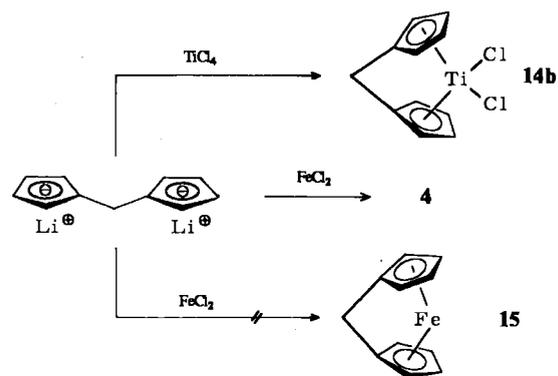
## 2. [m]Metallocenophane

Einer der ersten erstaunlichen Befunde bei Metallocenen und einfachen Derivaten war, daß die Cyclopentadi-

enyl-Liganden strikt coplanar sind und leicht um die Symmetrieachse rotieren. Dies gilt natürlich nicht mehr, wenn die beiden Liganden durch eine Brücke miteinander verbunden werden: Der Diederwinkel zwischen den Ringebenen wird zu einem großen Teil von der Länge der Brücke(n) abhängen, und statt einer fast freien Rotation ist nur noch eine Schwingungsbewegung möglich. Auch die Bereitschaft, elektrophile Substitutionen einzugehen, sollte stark beeinflusst werden, wenn man von Ferrocenen auf [m]Ferrocenophane als Substrat übergeht: Das Kippen der Ringe erleichtert die Koordination am Metallatom, wodurch der Reaktionsmechanismus (Weg A oder B, siehe Schema 1) beeinflusst wird. Solche Überlegungen veranlaßten Untersuchungen von [m]FCP-Systemen mit unterschiedlicher Brückengröße und von Ferrocenophanen mit mehr als einer Brücke. Bisher wurde fast nur über Synthese und Struktur dieser Verbindungen berichtet, mechanistische Studien sind die Ausnahme. Der weitaus größte Teil der Veröffentlichungen über [m]Metallocenophane betrifft Ferrocen-Derivate, obwohl ein Vergleich zwischen Systemen mit verschiedenen Metallatomen und daher variierenden Abständen zwischen den Liganden von großem Interesse ist.

### 2.1. [1]Metallocenophane

Es gibt keine [1]Ferrocenophane wie **15**; offensichtlich würde eine  $C_1$ -Brücke die Ringe so stark kippen, daß das Ferrocen-System nicht mehr stabil wäre. Diese starke Neigung ist jedoch die bevorzugte Anordnung beim Titanocendichlorid-System **14a**. Es überrascht daher nicht, daß die Reaktion des Dilithium-Salzes von Dicyclopentadienylmethan mit Eisen(II)-chlorid nicht zu **15**, sondern zu **4** führt, wobei auch Oligomere<sup>[9]</sup> gebildet werden; bei der entsprechenden Reaktion mit  $TiCl_4$  entsteht glatt **14b** (Schema 2)<sup>[18]</sup>.

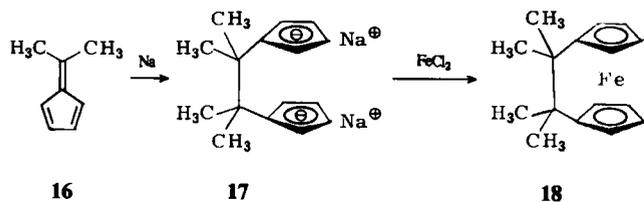


Schema 2. Reaktionen des Dicyclopentadienylmethan-Dianions mit  $FeCl_2$  und  $TiCl_4$ .

### 2.2. [2]Metallocenophane

Als erstes [2]Metallocenophan wurde 6,6,7,7-Tetramethyl-[2]ferrocenophan **18** durch Reaktion von 6,6-Dimethylfulven **16** mit Natrium zum  $Na_2$ -Salz **17** und anschließende Zugabe von  $FeCl_2$  in niedriger Ausbeute erhalten. Diese von Rinehart et al.<sup>[19]</sup> durchgeführte Reaktion (Schema 3) ist typisch für den Weg, den man zur Gewinn-

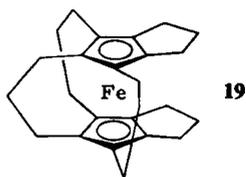
nung vieler [m]Metallophenane eingeschlagen hat. Die Ringebenen in **18** sind zueinander gekippt, wodurch eine Struktur resultiert, wie sie für das protonierte Ferrocen **13** angenommen wird. Es überrascht deshalb nicht, daß [2]Ferrocenophan leichter protonierbar ist als Ferrocen<sup>[20]</sup>.



Schema 3. Synthese von 6,6,7,7-Tetramethyl-[2]ferrocenophan **18** aus 6,6-Dimethylfulven **16**.

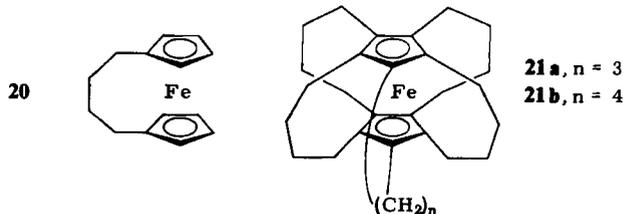
### 2.3. [3]Metallophenane

[3]Metallophenane sind unter den [m]Metallophenanen bei weitem am besten vertreten, weil zum einen diese Verbindungen über mehrere Synthesewege – darunter einige für die Organische Chemie typische Kondensationsreaktionen – am einfachsten zugänglich sind, und weil zum anderen die C<sub>3</sub>-Brücke nur eine geringe Verzerrung des Systems verursacht. Die C<sub>3</sub>-Brücke ist zwar noch zu kurz, um die Cyclopentadienyl-Liganden im Ferrocen spannungsfrei zu überbrücken, doch ist der Aufbau von mehrfach überbrückten Systemen möglich. [3]Ferrocenophane mit einer, zwei, drei oder vier Brücken sind bekannt<sup>[21, 22]</sup>, nur das vollständig überbrückte [3][3][3][3][3]FCP ([3]<sub>5</sub>FCP) hat sich bisher allen Syntheserversuchen entzogen. Dabei erfolgte mitunter Cyclisierung am gleichen Cyclopentadienyl-Liganden statt Brückenschlag zwischen den Sandwichhälften. Verbindung **19** ist ein Beispiel für dabei entstehende Produkte<sup>[23]</sup>.

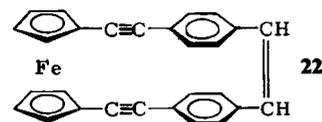


### 2.4. [4]Metallophenane und größere Systeme

Das von Lüttringhaus et al. 1958 hergestellte [4]Ferrocenophan **20**<sup>[24]</sup> war das erste Beispiel eines überbrückten Ferrocens. Die Synthese, die von einem Di-cyclopentadienid-Reagens ausging, lieferte eine ganze Reihe von Oligomeren. Inzwischen sind zahlreiche FCPs mit C<sub>n</sub>-Brücken (n ≥ 4) synthetisiert worden. Bemerkenswert sind Homologe der Verbindung **20**, wie die [4][4][4]- und [5][5][5]Ferrocenophane mit Brücken in den 1-, 2- und 4-Positionen<sup>[25]</sup>. Hisatome et al.<sup>[26a]</sup> gelang 1982 die Herstellung des ersten „geschlossenen“ Ferrocensystems: [3][4][4][4][4]Ferrocenophan **21** besitzt eine C<sub>3</sub>- sowie vier C<sub>4</sub>-Brücken. Seine Struktur konnte Fehlordnungsproblemen zum Trotz bestimmt werden. Kürzlich gelang der gleichen Arbeitsgruppe auch die Synthese des symmetrischen [4][4][4][4][4]Ferrocenophans ([4]<sub>5</sub>FCP), das sie in Analogie zum Superphan „Superferrocenophan“ nannte<sup>[26b]</sup>.



[m]Ferrocenophane mit extrem großen Brücken wurden ebenfalls von Hisatome et al. gewonnen, doch scheint der gegenwärtige Rekord von einer schwedischen Gruppe<sup>[27]</sup> mit der Synthese eines teilweise konjugierten [24]Ferrocenophans gehalten zu werden. Ein Beispiel von einer anderen japanischen Gruppe kombiniert die [m]Metallophenan-Struktur mit der eines typischen Paracyclophans: **22** wurde von Kasahara et al. dargestellt<sup>[28]</sup>.

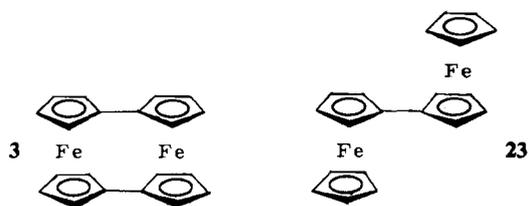


### 3. [m.m]Metallophenane

Das Konzept, zwei oder mehr Metallocene durch einfache Kohlenwasserstoffbrücken miteinander zu verbinden, bietet eine Vielzahl interessanter Möglichkeiten, bei denen Wechselwirkungen – welcher Art auch immer – zwischen den verbundenen Metallocenen erwartet werden können; Art und Ausmaß dieser Wechselwirkungen sollten von Größe und Art der Brücken abhängen. Dabei könnte die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren entweder ligandenvermittelt (through bond) oder direkt (through space) sein, aber auch eine Kombination beider Varianten wäre möglich. Diesem Konzept zufolge sollte die Konstruktion von Verbindungen mit neuen Redoxeigenschaften gelingen. Aufgrund der Verfügbarkeit von zwei oder mehr Koordinationsstellen und steuerbarer kooperativer Effekte in ihrer Redoxchemie sollten [m.m]Metallophenane dort als Katalysatoren Anwendung finden können, wo die einkernigen Gegenstücke wenig erwarten lassen.

In Verbindungen mit mehr als einem Metallzentrum besteht die Möglichkeit, durch partielle Oxidation oder Reduktion zu erreichen, daß in einem Molekül Metallzentren mit verschiedenen Oxidationszuständen vorhanden sind. Solche gemischtvalenten („mixed valence“) Verbindungen findet man in vielen Bereichen der Organometall- und Koordinationschemie, doch haben gerade die Metallophenane viel zu unserem Verständnis dieser Stoffklasse beigetragen. Das Vorliegen einer gemischtvalenten Verbindung zeigt sich an einer gewöhnlich breiten, doch ausreichend intensiven Absorption im nahen IR(NIR)-Bereich. Diese oft „Intervalence-Transfer-Banden“ genannten Absorptionen zeigt Abbildung 1 anhand der NIR-Spektren der Monokationen von Bis(fulvalen)dieisen **3** und seinem nur einfach verbrückten Analogon Biferrocen **23**<sup>[41]</sup>.

Die Absorption beruht auf dem Übergang eines Elektrons vom Metallatom mit der niedrigeren zu dem mit der höheren Oxidationsstufe, wobei sich die Zuordnung der



Oxidationsstufen umdreht: In eisenhaltigen Spezies entspricht z. B. solch ein Übergang dem Prozeß  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ . Weil gewöhnlich die lokale Umgebung in unterschiedlichen Oxidationszuständen nicht gleich ist, hinterläßt der Elektronentransfer-Prozeß beide Metallatome in einem angeregten Schwingungszustand. In symmetrischen Molekülen führt die Relaxation aus diesem Zustand zu einem mit dem Ausgangszustand identischen Grundzustand. Für die Untersuchung solcher Phänomene sind Metallocenophane vortreffliche Modellverbindungen, weil strukturelle Parameter gezielt variiert werden können.

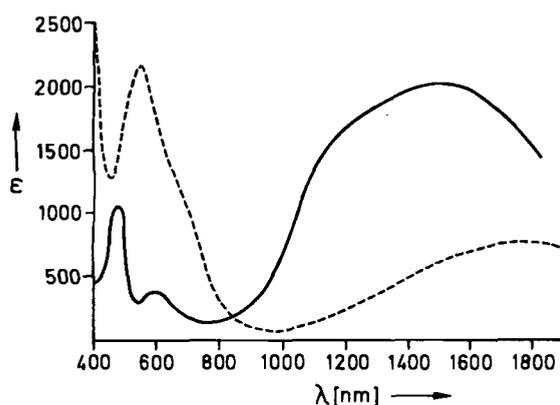


Abb. 1. NIR-Spektren der gemischtvalenten Monokationen von **3** (durchgezogene Linie) und **23** (unterbrochene Linie). Die Intervalence-Transfer-Banden sind die breiten, langwelligen Banden. Bei **3**<sup>+</sup> überlappen zwei Absorptionen mit Maxima bei 1140 und 1550 nm [41].

Eine Klassifizierung gemischtvalenter Verbindungen nach dem Ausmaß der intramolekularen Wechselwirkung war schon früh von *Robin* und *Day*<sup>[29]</sup> vorgeschlagen worden und dient seither als Wegweiser zum Verständnis einiger der Phänomene. Bei Verbindungen der Klasse I existiert keine Wechselwirkung zwischen den beiden Metallatomen, und sie weisen die für unabhängige Moleküle typischen Eigenschaften auf. Verbindungen der Klasse II zeigen ein begrenztes Maß an Wechselwirkung, aus dem zusätzlich zur bloßen Addition ihrer Komponenten-Charakteristika neue Eigenschaften resultieren. Keine der Komponenten-Eigenschaften findet sich bei den Verbindungen der Klasse III, in denen starke Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallatomen existieren, so daß eine neue, delokalisierte Spezies vorliegt. Dies erinnert an das vertraute Bild der Resonanz in der Organischen Chemie.

Eine von *Hush*<sup>[30]</sup> entwickelte Theorie bietet eine mehr quantitative Parametrisierung dieser Systeme. Später ist noch ein anderes Modell, das auf der Schwingungskopplung der beiden Metallatome beruht, entwickelt worden<sup>[31]</sup>, das die experimentellen Daten in vielen Fällen gut erklärt. Eine klare Abgrenzung zwischen den Klassen ist nicht möglich, vielmehr können intramolekulare Aus-

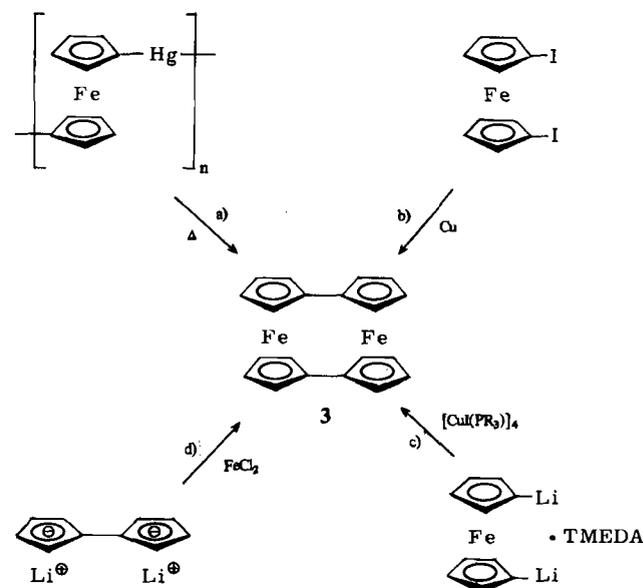
tauschwechselwirkungen in vielen Abstufungen existieren.

Bei der Beschäftigung mit [m.m]Metallocenophanen standen und stehen dimere Ferrocene im Vordergrund, doch wurden in neuerer Zeit auch solche mit anderen Metallen vermehrt untersucht, nachdem man die interessanten Eigenschaften dieser Systeme erkannt hatte. Daß in diesem Beitrag vor allem eisenhaltige Spezies betrachtet werden, ist also keine willkürliche Einengung des Themas, sondern hat historische Gründe. Eine große Ausnahme sind [0.0]Metallocenophane, weil sie für fast alle Übergangsmetalle der ersten Reihe bekannt sind.

### 3.1. [0.0]Metallocenophane

Das erste Beispiel für diesen Typ zweikerniger Metallocene war [0.0]Ferrocenophan **3**, das auch Biferrocenyl, 1,1'-Biferrocenyl und – am häufigsten – Bis(fulvalen)di Eisen genannt wird. Viele Vergleiche wurden zwischen **3** und dem einfach verknüpften Analogon Biferrocen **23** angestellt.

Heute existieren vier Methoden für die Herstellung von **3** (Schema 4): Die Thermolyse von Polyquecksilberferrocenen (Weg a)<sup>[32]</sup>, die Ullmann-Kupplung von 1,1'-Diiodferrocen (Weg b)<sup>[33]</sup>, die Kupplung von 1,1'-Dilithioferrocen über die Organocuprate (Weg c)<sup>[34]</sup> und die direkte Synthese durch Umsetzung des Dianions von Dicyclopentadien mit  $\text{FeCl}_2$  (Weg d)<sup>[35]</sup>.



Schema 4. Vier Synthesen von [0.0]Ferrocenophan **3** (siehe Text). TME-DA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

Die Ausbeuten sind bei Weg a)–c) niedrig (11% bei c) sind das Maximum). Die direkte Synthese (Weg d) gelingt heute in einer Ausbeute von maximal 40%<sup>[41]</sup>. Dies ist überraschend hoch, berücksichtigt man die Reaktionsmöglichkeit zu oligomeren und polymeren Materialien. Bei allen Methoden entstehen mehr oder weniger polymere Nebenprodukte, und die Abtrennung des nur mäßig löslichen **3** ist schwierig. So wurden die ersten Synthesen sogar für Mißerfolge gehalten, weil man mit einer solch geringen

Löslichkeit nicht gerechnet und das Produkt **3** für ein Polymer gehalten hatte. Bedenkt man, daß sich Biferrocen **23** aus Hexan umkristallisieren läßt, ist es in der Tat überraschend, daß die Löslichkeit von **3** in Benzol<sup>[32]</sup> nur 200 mg/L beträgt. Der Grund dafür muß in der starren Struktur von **3** gesucht werden, die nur geringe Solvationsmöglichkeiten bietet.

Bei der Strukturbestimmung von **3** (Abb. 2) hatte man erwartet, einen größeren Fe-Fe-Abstand zu finden, als dies eine völlig symmetrische Struktur mit zwei Ferroceneinheiten vorschreibt<sup>[36]</sup>. Diese Erwartung basierte auf dem ungewöhnlich großen Unterschied (1.5 ppm) in der chemischen Verschiebung der beiden Protonensorten<sup>[32]</sup>. Überraschenderweise wurden jedoch zwei völlig „normale“ Ferroceneinheiten in **3** gefunden<sup>[36]</sup>: Die beiden Eisenatome befinden sich in den Zentren der beiden Ferroceneinheiten und sind mit 398 pm soweit voneinander entfernt, wie dies durch die verknüpfenden C–C-Einfachbindungen (148 pm) vorgegeben ist.

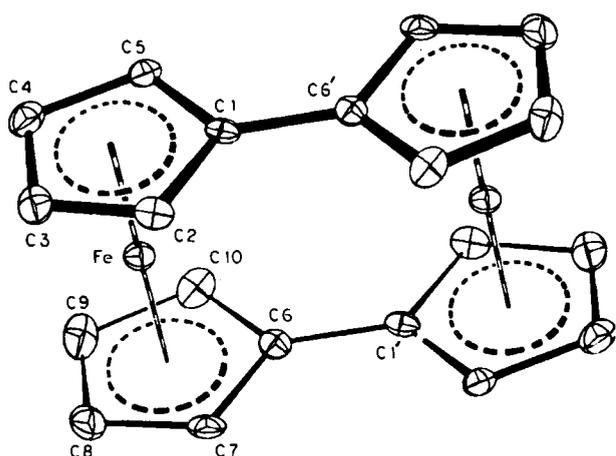


Abb. 2. Struktur von [0.0]Ferrocenophan **3** im Kristall. Die Liganden sind coplanar; die Eisenatome sind in einem Abstand von 398 pm in regulären, nichtverdrängten Ferrocen-Einheiten angeordnet [36]. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der American Chemical Society aus [36] übernommen.

Der Unterschied zwischen dem einfach verknüpften Biferrocen **23** und dem doppelt verknüpften [0.0]Ferrocenophan **3**, der sich schon in den Löslichkeiten ausdrückte, zeigt sich deutlich bei der Oxidation dieser beiden Verbindungen zu ihren Radikalkationen und Dikationen. Aus elektrochemischen Daten<sup>[37,38]</sup> (mit einer gesättigten Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode wird **23** bei 0.31 und 0.64 V, **3** bei 0.13 und 0.72 V oxidiert) ist ersichtlich, daß **3** sehr viel leichter als **23** zum Monokation oxidiert wird, daß aber die Oxidation zu den Dikationen ein ähnlich positives Potential erfordert. Warum ist  $3^{\circ\oplus}$  viel stabiler als  $23^{\circ\oplus}$ ? Mößbauer- und Röntgen-photoelektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen<sup>[39,40]</sup> geben eine erste Antwort: Während die Eisenatome in  $3^{\circ\oplus}$  gleich sind, sind sie in  $23^{\circ\oplus}$  verschieden. Das Biferrocen-Monokation  $23^{\circ\oplus}$  ist ein typisches Beispiel für eine gemischtvalente Verbindung der Klasse II nach der Systematik von Robin und Day<sup>[29]</sup>. Ein Eisenatom hat die Umgebung eines neutralen Ferrocens, das andere ist Teil eines Ferrocenium-Ions, wobei aber eine begrenzte Wechselwirkung zwi-

schen den Eisenatomen vorhanden ist, was zu einer Intervalence-Transfer-Absorption (siehe Abb. 1) führt. Das Kation  $3^{\circ\oplus}$  hingegen ist eine völlig delokalisierte Verbindung der Klasse III, die entweder einen symmetrischen Grundzustand oder einen derart extrem schnellen Intervalence-Transfer – schneller als  $10^{18} \text{ s}^{-1}$  nach den XPS-Daten – aufweist, daß diese Unterscheidung irrelevant wird. Von Bedeutung ist jedoch die Frage, ob die offensichtlich sehr starke Kopplung der Eisenatome in  $3^{\circ\oplus}$  durch direkte Metall-Metall-Wechselwirkung oder ligandenvermittelt zustande kommt<sup>[41]</sup>. Nach intensiven Studien und Diskussionen scheint heute klar, daß beide Typen der Wechselwirkung von Bedeutung sind.

Daß die Liganden eine wichtige Rolle spielen, geht daraus hervor, daß auch die beiden Dikationen  $3^{2\oplus}$  und  $23^{2\oplus}$  sehr verschieden sind: Das Biferrocen-Dikation  $23^{2\oplus}$  ist ein Diradikal mit zwei nicht miteinander in Wechselwirkung stehenden Ferrocenium-Einheiten<sup>[42]</sup>, während das [0.0]Ferrocenophan-Dikation  $3^{2\oplus}$  diamagnetisch ist (das NMR-Spektrum<sup>[43]</sup> ähnelt dem der Neutralverbindung **3**). Zunächst wurde als Erklärung für diesen Diamagnetismus eine starke intramolekulare Wechselwirkung über die Liganden herangezogen<sup>[43]</sup>. Eine direkte Metall-Metall-Bindung hielt man aufgrund der Akkumulation von positiver Ladung in diesem System für unwahrscheinlich, denn diese sollte einer für derartige Wechselwirkungen nötigen Annäherung der beiden Eisenatome im Wege stehen.

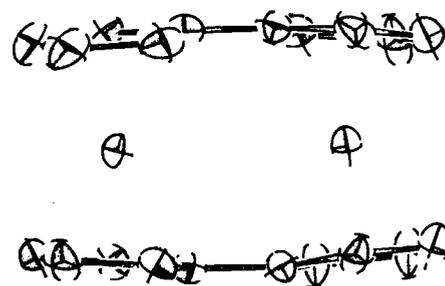


Abb. 3. Struktur des [0.0]Ferrocenophan-Radikalkations  $3^{\circ\oplus}$  in Kristallen von [0.0]Ferrocenophanumpikrat-hemihydrat. Die Verkürzung der Entfernung zwischen den Eisenatomen gegenüber der der Neutralverbindung um 34 pm wird von einem Kippen der zuvor coplanaren Liganden begleitet [44]. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der American Chemical Society aus [44] übernommen.

Daß auch direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen von Bedeutung sind, zeigt die Kristall- und Molekülstruktur eines Komplexsalzes des [0.0]Ferrocenophan-Monokations  $3^{\circ\oplus}$  (Abb. 3)<sup>[44]</sup>. Der Abstand zwischen den Eisenatomen beträgt 364 pm (398 pm im neutralen **3**); die Liganden reagieren auf diese Verkürzung des Fe-Fe-Abstandes durch Kippen um  $10^\circ$ . Die direkte Wechselwirkung zwischen den Metallatomen kann aber nicht allein das Vorliegen zweier gleichartiger Eisenatome erklären. Entgegengesetzte Aussagen wurden später als irrtümlich und aufgrund neuer Beobachtungen als unhaltbar erkannt. So kann z. B. die im Kation vom [2.2]Ferrocenophan-diin (siehe Abschnitt 3.3) – mit Eisenatomen in einer Entfernung von mehr als 600 pm – gefundene Delokalisierung nur durch Wechselwirkungen über die Liganden verursacht werden. MO-Berechnungen haben auf die Bedeutung der direkten Metall-Metall-Wechselwirkungen hingewiesen, aber eine ligan-

denvermittelte nicht ausgeschlossen<sup>[45]</sup>. Beide Arten der Wechselwirkung spielen je nach Fall in wechselndem Ausmaß eine Rolle, wobei die Bilanz hauptsächlich durch strukturelle Faktoren bestimmt wird, die sich auf andere Weise nicht allzu offensichtlich ausdrücken. Hierfür spricht auch das starke Ausmaß an Delokalisierung, das bei einigen Derivaten des Biferrocens **23** gefunden wurde<sup>[46]</sup>. Die Gründe werden im Detail noch nicht verstanden, doch ergab eine Analyse mit dem Modell der vibronischen Kuppelung von *Piepho*, *Krausz* und *Schatz* (PKS-Modell)<sup>[31]</sup> einmal mehr, daß die Unterschiede quantitativer und nicht qualitativer Natur sind<sup>[47]</sup>.

Durch die Arbeiten von *Smart et al.*<sup>[48]</sup> und anderen sind heute [0.0]Metalloenophane von fast allen Übergangsmetallen der ersten Reihe bekannt, und von der Nickelverbindung wurde eine Röntgen-Struktur-Analyse durchgeführt (Abb. 4)<sup>[49]</sup>. Die Verbindung ist ein schönes Beispiel für das Funktionieren der 18-Elektronen-Regel: Im Gegensatz zum [0.0]Ferrocenophan mit seinen beiden völlig symmetrischen Ferroceneinheiten lagern sich die Nickelatome vorwiegend an die Butadien-Einheiten der Fulvalen-Liganden an; die Nickelatome sind folglich weiter voneinander entfernt, als dies die Kombination zweier Nickelocene erwarten läßt; die zentrale C–C-Bindung hat beträchtlichen Doppelbindungscharakter, und die Bindungslängen in den Cyclopentadienyl-Liganden alternieren erheblich.

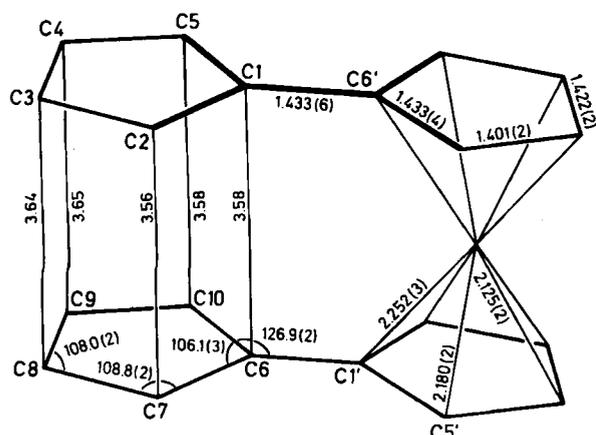
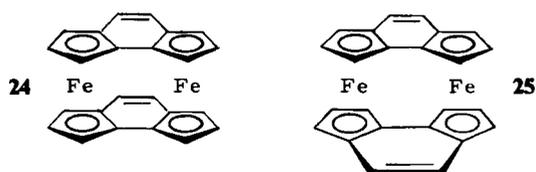


Abb. 4. Schematische Zeichnung der Struktur des Ligandengerüsts von [0.0]Nickelocenophan im Kristall [49] mit Abständen [Å] und Winkeln [°].

Bisher sind [0.0]Metalloenophane mit zwei verschiedenen Metallatomen nicht bekannt. Ihre Herstellung würde neuartige Synthesestrategien erfordern.

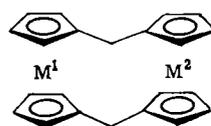
Ein spezieller Fall in der Gruppe der [0.0]Metalloenophane ist ein doppelt überbrücktes System mit *as*-Indacenyl-Dianionen als Liganden. Das Bis(*as*-indacenyl)diesen ist ein [0.0]Ferrocenophan mit Ethylengruppen als zusätzlichen Brücken und scheint als Mischung der *syn*- und *anti*-Konfigurationen **24** bzw. **25** vorzukommen<sup>[50]</sup>.



Die leichte Oxidierbarkeit der [0.0]Metalloenophane zu stabilen Radikalkationen befähigen derartige Systeme zur Reaktion mit Elektronen-Acceptoren wie Tetracyanbenzochinodimethan (TCNQ) unter Bildung ionischer Charge-Transfer-Komplexe. TCNQ-Komplexe mit einer großen Zahl von Donoren sind untersucht worden, wobei in vielen hohe und stark anisotrope elektrische Leitfähigkeiten gefunden wurden<sup>[51]</sup>. Die Eindimensionalität der elektrischen Leitfähigkeit rührt daher, daß TCNQ einerseits getrennte Radikalanionen-Stapel bildet, innerhalb derer sich die Elektronen über die gesamte Länge des Kristalls bewegen können, sowie andererseits solch eine eindimensionale Kolumnarstruktur auch bei den Donoren induziert. Der erste derartige Komplex war der von TCNQ mit Tetrathiafulvalen (TTF). [0.0]Ferrocenophan<sup>[35]</sup> reagiert mit TCNQ zu einem Salz der Zusammensetzung [0.0]FCP-(TCNQ)<sub>2</sub> mit [0.0]FCP als Radikalkation. Je zwei TCNQ-Moleküle teilen sich eine negative Ladung. Preßlinge dieses Komplexes zeigen die gleiche Leitfähigkeit wie TTF-TCNQ-Preßlinge. Dies regte zu vergeblichen Versuchen an, Einkristalle von [0.0]FCP(TCNQ)<sub>2</sub> zu züchten. Eine geringe Nichtübereinstimmung zwischen der „Dicke“ des Donor-Moleküls und der Periodizität des TCNQ-Strangs führt zu filzartigen, stark verwobenen Kristallen. Während dadurch die elektrische Leitfähigkeit in diesem Komplex niemals exakt festgestellt werden konnte, stimulierten die anfänglichen Befunde doch die Untersuchung verwandter Materialien wie des TCNQ-Komplexes eines [0.0]FCP-enthaltenden Polymers<sup>[52]</sup>. Die Arbeit von *Katz et al.*<sup>[53]</sup> über helixartige Metalloenophane hatte zum Teil ebenfalls die Gewinnung leitfähiger Komplexe zum Ziel. Es ist seltsam, daß vom organischen Donor TTF viele unterschiedliche Salze auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht wurden, jedoch nur wenige Salze von [0.0]FCP, obwohl man ein breites Spektrum von Charge-Transfer-Salzen des Ferrocens und anderer Metalloene mit zum Teil beträchtlicher elektrischer Leitfähigkeit kennt.

### 3.2. [1.1]Metalloenophane

Neben dem vom Ferrocen abgeleiteten System **4** gibt es in dieser Gruppe der Metalloenophane auch Systeme mit Ruthenium und Cobalt (**26–29**).

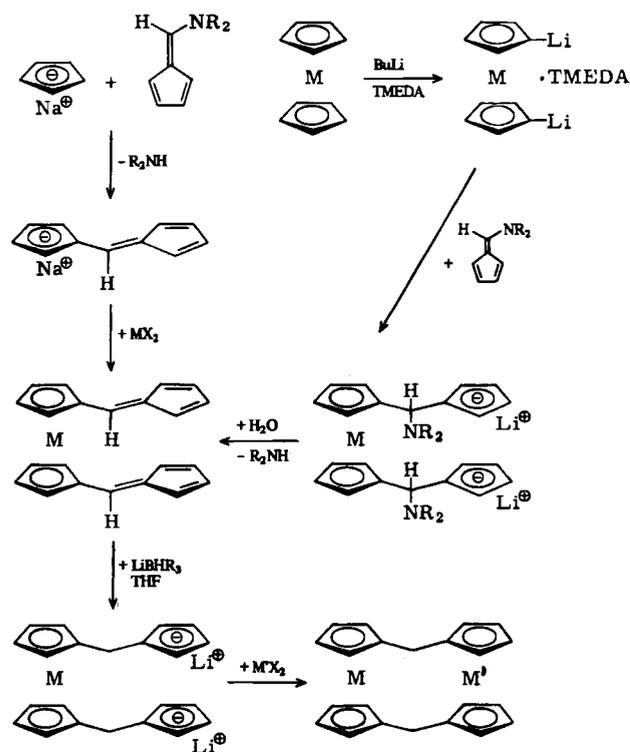


- 4**, M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Fe  
**26**, M<sup>1</sup> = Fe, M<sup>2</sup> = Ru  
**27**, M<sup>1</sup> = Fe, M<sup>2</sup> = Co  
**28**, M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Ru  
**29**, M<sup>1</sup> = M<sup>2</sup> = Co

#### 3.2.1. Synthesen

Zwei unterschiedliche und unabhängige Synthesewege zum [1.1]Ferrocenophan **4** sind seit Ende der sechziger Jahre bekannt: *Watts*<sup>[8]</sup> stellte **4** über das entsprechende Diketon her, und *Katz et al.*<sup>[9]</sup> erhielten es aus dem Liganden-Dianion und Eisen(II)-chlorid, wobei die letztgenannte Möglichkeit auch zu [1.1]FCP-Oligomeren mit drei, vier und fünf Ferroceneinheiten – unter ihnen auch das in der Einleitung zitierte [1.1.1.1]FCP **6** – führt. Beide Synthesewege kranken an sehr geringen Ausbeuten, so daß

[1.1]FCP trotz einiger Hinweise auf ungewöhnliche Eigenschaften eine Rarität blieb. Ein in den beiden Brücken jeweils einfach methyliertes Derivat wurde nach einer weiteren Methode in leider ebenso schlechter Ausbeute erhalten<sup>[8]</sup>.



Schema 5. Synthese von [1.1]Metallocenophanen über Difulvenylmetalloene, die auf zwei ergiebigen Wegen zugänglich sind. Ihre Umwandlung zu den Metallocenophanen gelingt durch Reduktion zum Dilithium-Salz und Umsetzung mit Metall(II)-chloriden. Die Ausbeuten sind überraschend hoch. THF = Tetrahydrofuran, R = *i*Pr.

Weil wir größere Mengen [1.1]FCP **4** benötigten, haben wir eine ergiebige Variante der Watt-Synthese<sup>[8]</sup> über die seinerzeit unbekanntenen 1,1'-Difulvenyl-ferrocene<sup>[54,55]</sup> erarbeitet (maximale Ausbeute 60%) (Schema 5)<sup>[56]</sup>. Ihr Vorteil liegt darin, daß bereits eine Ferroceneinheit und das gesamte Kohlenstoffgerüst des Endproduktes im Vorläufer vorhanden sind. Anders als bei der ursprünglichen Synthese aus Dicyclopentadienylmethan können nur Oligomere mit einer geraden Zahl von Ferroceneinheiten gebildet werden. Für die Umwandlung des Difulvenyl-ferrocens zum Bis-cyclopentadienid erwies sich Lithium-triisobutylborhydrid am vorteilhaftesten. Als Beiprodukt entsteht das relativ wenig reaktive Triisobutylboran, das die folgende Addition eines Übergangsmetallsalzes nicht beeinträchtigt.

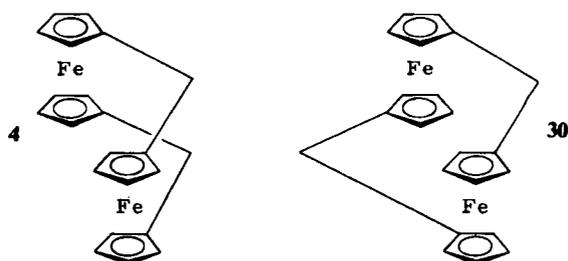
Weil nach der Reduktion statt Eisen(II)-chlorid auch andere Übergangsmetallsalze zugegeben werden können, bietet dieser Weg zugleich den ersten brauchbaren Zugang zu Metallocenophanen mit unterschiedlichen Metallen. Auf diese Weise wurden der Fe/Ru- und der Fe/Co-Komplex **26** bzw. **27** hergestellt. Auch brückensubstituierte [1.1]FCP-Derivate sind so zugänglich: Beispielsweise führt die sukzessive Reaktion des Difulvenyl-ferrocens mit Methylolithium und FeCl<sub>2</sub> zu einem Gemisch von *endo,exo*- und *exo,exo*-Dimethyl-[1.1]ferrocenophanen (siehe Ab-

schnitt 3.2.2). Auf dieser Route lassen sich auch die [1.1]Metallocenophane **26** und **28** von Ruthenium<sup>[57]</sup> herstellen.

Einzig für [1.1]Cobaltocenophan **29** ist dieses Syntheseprinzip nicht geeignet, weil die Lithiierung von Cobaltocenonen nicht möglich ist. Hier muß weiterhin die ursprüngliche Synthese über das Dianion vom Dicyclopentadienylmethan herangezogen werden. Das blaugrüne Primärprodukt **29** kann zu einer Mischung der stabileren Cobaltocenium-Salze oxidiert werden, aus der durch fraktionierende Kristallisation ein Salz des Dikations **29**<sup>2+</sup> gewonnen werden kann. Erwartungsgemäß sind die Ausbeuten sehr niedrig (maximal 2%)<sup>[58]</sup>.

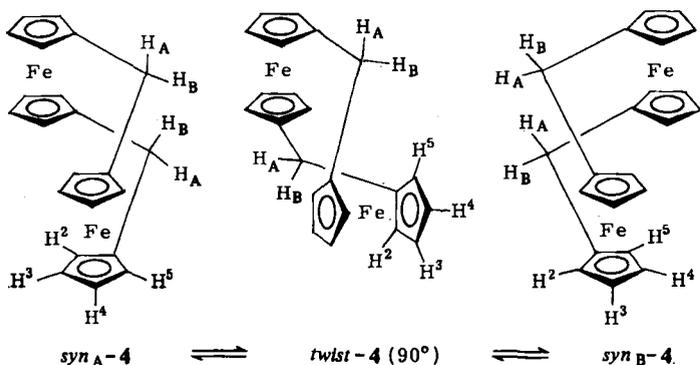
### 3.2.2. Struktur und Eigenschaften

Dreidring-Modelle von [1.1]Ferrocenophan **4** sind zum Verständnis der Struktur dieser Verbindung hilfreich. Intuitiv nimmt man an, daß von dieser Verbindung zwei Isomere existieren: Ebenso wie es von Bis(*as*-indacenyl)eisen *syn*- und *anti*-Form, **24** bzw. **25**, gibt, könnte dies auch bei [1.1]FCP der Fall sein. In beiden Formen, **4** bzw. **30**, würden sich die inneren Protonen in der 2-Position sehr nahe kommen, ein Problem, das bei den *as*-Indacen-Komplexen nicht existiert.



Die Modelle zeigen, daß das *anti*-Isomer **30** starr ist und keine Möglichkeit hat, die sterische Hinderung zu vermindern, während das *syn*-Isomer **4** erstaunlich flexibel ist und sich problemlos der sterischen Probleme entledigt. Diese Flexibilität hat eine direkte Beziehung zur niedrigen Aktivierungsbarriere für die „Rotation“ der Liganden in den beiden Ferroceneinheiten, obwohl die Rotation wegen der Methylenbrücken zwischen den Liganden gekoppelt ist. Auf diese Weise ist eine synchronisierte Bewegung von einer *syn*-Konformation in ihr Spiegelbild möglich. Eine adäquate zweidimensionale Darstellung dieser Bewegung ist schwierig, doch sei sie in Schema 6 versucht.

Die beispiellose konformative Beweglichkeit von [1.1]FCP **4** zeigt sich auch in seinem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[7,8]</sup>, das nur drei Signale enthält: Die Brückenprotonen ergeben ein scharfes Singulett, die acht Protonen in den Positionen 2 und 5 und die acht in den Positionen 3 und 4 jeweils nur ein Multiplett. Nach Untersuchungen in unserem Laboratorium ist diese Bewegung selbst unterhalb von -80°C noch schnell (Abb. 5), woraus sich ein oberer Grenzwert von 10 kJ/mol für die Barriere des *syn, syn*-Austausches ableiten läßt<sup>[56]</sup>. Der Name „Molekülakrobaten“<sup>[59]</sup>, mit dem man die [1.1]Ferrocenophane belegt hat, ist daher nicht allzusehr übertrieben.



Schema 6. Entartete Isomerisierung von [1.1]Ferrocenophan 4, bei der die *exo*- und *endo*-Protonen in den Brücken, die Protonen in den Positionen 2 und 5 und die in den Positionen 3 und 4 „austauschen“. Dieser Austausch ist sehr schnell und hat eine niedrige Aktivierungsbarriere.

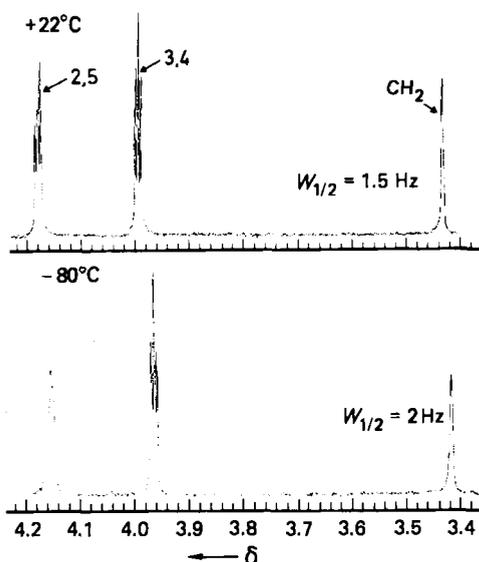
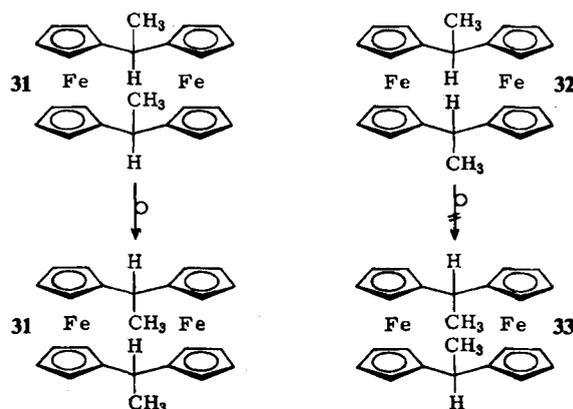


Abb. 5. 360 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von [1.1]Ferrocenophan 4 in CS<sub>2</sub> bei +22°C (oben) und -80°C (unten).

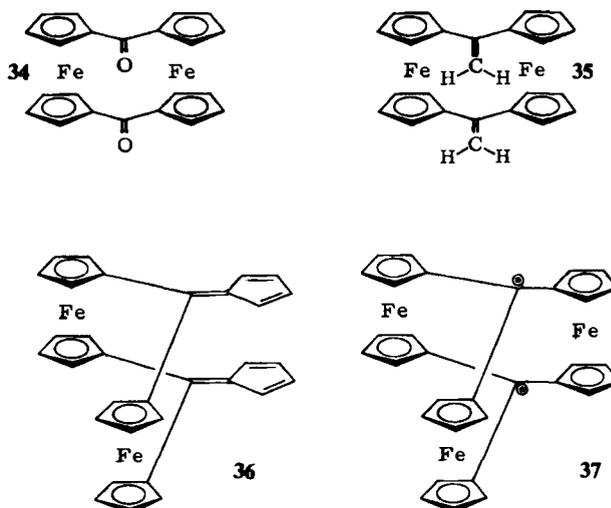
Die Isomerisierung kann durch Substituenten an den Ringen oder an den Brücken behindert oder sogar unterdrückt werden. Während eine Ethylgruppe in 3-Position die Isomerisierung nicht beeinflusst, wird sie von einer in 2-Position völlig unterdrückt<sup>[60]</sup>. Auch bei den Hybrid-Metallophenanen 11 und 12 wurde die konformative Beweglichkeit studiert<sup>[11]</sup>: Während im 2,2'-Trimethylen-[1.1]FCP 11 der *syn,syn*-Austausch unterbunden ist, findet er beim 3,3'-Isomer, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit als bei 4, statt.

Substitution an den Brücken beeinflusst ebenfalls den *syn,syn*-Austausch, weil die Substituenten die Äquivalenz der beiden Konformere *syn*<sub>A</sub>-4 und *syn*<sub>B</sub>-4 aufheben kann. Ein gutes Beispiel<sup>[56]</sup> sind die *exo,endo*- und die *exo,exo*-Dimethyl-Verbindungen 31 bzw. 32. In 31 sind die beiden Konformere nicht unterscheidbar; die Methylgruppen behindern die Isomerisierung kaum. Beim *exo,exo*-Isomer 32 würde die Isomerisierung das sterisch nicht mögliche *endo,endo*-Isomer 33 ergeben. Zwar deutet das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum darauf hin, daß auch in diesem System eine begrenzte Bewegung möglich ist, doch besteht diese allein in einer „Öffnung“ der *exo,exo*-Form zum Übergangszustand und Rückkehr zur Ausgangskonformation. Als Folge des

schnellen *syn,syn*-Austausches existieren von dem in nur einer Brücke methylierten [1.1]FCP keine Isomere.



Elektronische Faktoren, z. B. die Konjugation zwischen den Ferroceneinheiten und ungesättigten Brückensubstituenten, scheinen neben den sterischen Faktoren diesen Austausch nur wenig zu beeinflussen. Dies wird aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren des Diketons 34 und der Bis(methylen)-Verbindung 35 ersichtlich<sup>[61]</sup>, die beide die einfache Doppelmultipllett-Struktur für die Ringprotonen aufweisen. Sogar im Bis(fulven)-Derivat 36, das wir kürzlich als Vorläufer für dreikernige Metallophenane wie die „Karussell“-Verbindung 37 herstellten, beobachteten wir die gleiche Äquivalenz dieser Protonen. Die schnelle Bewegung der Fulven-Substituenten, die an das Öffnen und Schließen eines Krokodilmals erinnert, macht 36 zu einer nützlichen Quelle für die Synthese mehrkerniger Metallophenane (auch 35 sollte sich als Vorläufer eignen).



Die Tatsache, daß [1.1]FCP 4 in der *syn*-Konformation existiert, ist durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt worden. Weil 4 dazu neigt, in sehr dünnen Blättchen zu kristallisieren, wurde die erste Strukturcharakterisierung am *exo,exo*-Dimethyl-Derivat 32 durchgeführt, wobei die zu erwartende Anordnung, einschließlich einer merklichen Verdrillung zur Ausschaltung der Abstoßung zwischen den inneren Protonen an den 2-Positionen, bestätigt wurde<sup>[62]</sup>. Kürzlich gelang uns nun das Züchten geeigneter Einkristalle der Stammverbindung 4 und deren Strukturbestim-

mung (Abb. 6). Zur Minderung der sterischen Abstoßung sind die Ferroceneinheiten gegeneinander verdreht und die Brücken leicht gegeneinander geöffnet. Einkristalle des Fe/Ru-Systems **26** wurden ebenfalls untersucht: Abgesehen von der Dissymmetrie, die von den unterschiedlichen Ring-Ring-Abständen im Ferrocen- und Ruthenocenteil herrührt, ist die Struktur sehr ähnlich<sup>[63]</sup>.

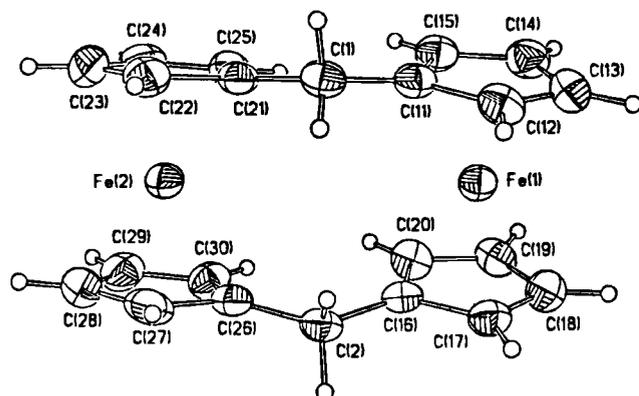


Abb. 6. Struktur von [1.1]Ferrocenophan **4** im Kristall. Eine Verdrehung im Molekül vergrößert die Entfernung zwischen den Brückenatomen und hebt sowohl die sterische Hinderung zwischen den *endo*-Protonen der Brücke als auch zwischen den zum Molekülzentrum gerichteten Ringprotonen auf [63].

Obwohl sich dieser Beitrag nicht mit Metallocenophanen, deren Brücken andere Atome als Kohlenstoff enthalten, befaßt, muß eine dieser Verbindungen hier erwähnt werden, weil sie für die Strukturbetrachtung der [1.1]Metallocenophane von Bedeutung ist. Im *Sn,Sn,Sn',Sn'*-Tetra-*n*-butyldistanna[1.1]ferrocenophan<sup>[64]</sup> (Abb. 7) ist wegen der Raumerfüllung der *n*-Butylgruppen die übliche *syn*-Orientierung unmöglich; infolge der längeren C–Sn-Bindung (215 pm verglichen mit 148 pm für eine C–C-Bindung) erfahren die inneren Protonen jedoch eine geringere Abstoßung als in den *syn*-[1.1]Metallocenophanen, so daß die Zinnverbindung die *anti*-Konformation mit annähernd

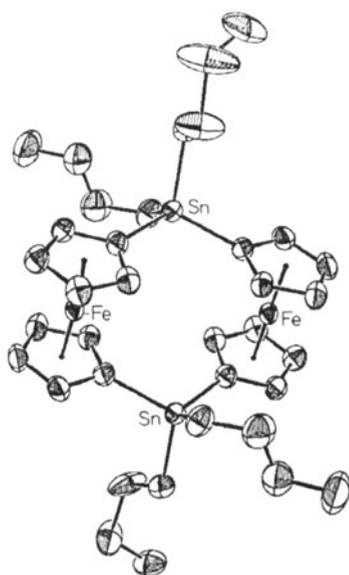


Abb. 7. Struktur von *Sn,Sn,Sn',Sn'*-Tetra-*n*-butyldistanna[1.1]ferrocenophan im Kristall (siehe Text) [64]. Die Abbildung wurde mit Genehmigung der Autoren und des Verlags Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, aus [64] übernommen.

coplanaren Ferroceneinheiten annehmen kann. Aus den Strukturdaten<sup>[64]</sup> kann man den Abstand zwischen den inneren Protonen zu etwa 185 pm berechnen. Das kommentarlos veröffentlichte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die Cyclopentadienyl-Protonen nur zwei Triplets mit  $J = 1.8$  Hz bei  $\delta = 4.15$  und 4.37. Diese paarweise Äquivalenz der Protonen in den 2- und 5- sowie 3- und 4-Stellungen ist ein Rätsel und paßt nicht in das Bild für typische Ferrocenophane.

Eine rasche *syn, syn*-Umwandlung findet auch in den anderen unsubstituierten [1.1]Metallocenophanen **26**, **27**<sup>⊕</sup>, **28** und **29**<sup>2⊕</sup> statt<sup>[65]</sup>. Die NMR-Spektren dieser Verbindungen sind sehr einfach und weisen das typische scharfe Singulett der Methylenbrücken auf.

Die gelborange Farbe des Ferrocens bedingt die Farbe der Fe/Fe- und Fe/Ru-[1.1]Metallocenophane **4** bzw. **26**. Ruthenocen und Ruthenocenophan **28** sind farblos. Das [1.1]Cobaltocenophan-Dikation **29**<sup>2⊕</sup> ist isoelektronisch mit [1.1]Ferrocenophan **4**, was sich in seiner gelben Farbe widerspiegelt. Obwohl diese Metallocenophane unter normalen Bedingungen stabil sind, kann man sie problemlos, insbesondere in Lösung, zu den Mono- und Diketonen oxidieren. Durch Sulfurierung mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> sind aus den Ketonen die synthetisch nützlichen Thione<sup>[61]</sup> erhältlich.

Die elektrochemische Oxidation zeigt mit einer bemerkenswerten Ausnahme die normale, bei den Metallocenen gefundene Abstufung (Tabelle 1)<sup>[66]</sup>. Ferrocen zeigt eine reversible Einelektronen-Oxidation bei relativ niedrigem Potential, Ruthenocen eine irreversible Zweielektronen-Oxidation bei einem erheblich positiveren Potential. In

Tabelle 1. Cyclovoltammetrisch bestimmte Redoxpotentiale von Metallocenen und [1.1]Metallocenophanen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN-Lösung mit Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Elektrolyt; SCE-Referenzelektrode).

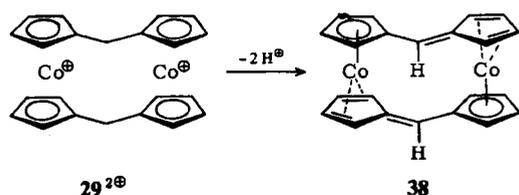
	$E_0$ [mV]	$E_c - E_a$ [mV]	e
Ferrocen	500	60	1
Ruthenocen	920	[a]	2
<b>4</b>	410	80	1
	610	80	1
<b>26</b>	400	80	1
	920	[a]	2
<b>28</b>	380	80	2

[a] Irreversible Oxidation.

[1.1]FCP **4** sind die Oxidationsstufen für die beiden Ferroceneinheiten um 200 mV getrennt, wobei die erste gegenüber der von Ferrocen etwas verringert ist, die Entfernung des zweiten Elektrons jedoch wegen Coulomb-Abstoßungskräften ein etwas höheres Potential erfordert. Im Fe/Ru-System **26** beobachtet man die vom Ferrocen bekannte Einelektronen-Oxidation sowie eine irreversible Zweielektronen-Oxidation bei höherem Potential entsprechend dem Ruthenocen. Erstaunlich ist das Verhalten von [1.1]Ruthenocenophan **28**: Statt der erwarteten irreversiblen Oxidation bei hohem Potential weist es eine reversible Zweielektronen-Oxidation beim überraschend niedrigen Potential von 380 mV auf. Die Gründe für die Stabilisierung des resultierenden Dikations sind noch nicht völlig klar. Bei der chemischen Oxidation von **28** entsteht ein diamagnetisches Kation, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vier Multipletts ( $\delta = 5.50, 5.66, 5.93$  und 6.14) für die Ringprotonen und ein

scharfes Singulett ( $\delta=3.55$ ) für die vier Brückenprotonen zeigt. Weil letztgenanntes Signal auf die schnelle Isomerisierung zweier *syn*-Konformere hindeutet, muß sich die Nichtäquivalenz der Ringprotonen (mit Tieffeldverschiebungen von ca. 1.0 und 1.5 ppm für die beiden Protonengruppen im Ruthenocenophan **28**:  $\delta=4.41$  und  $4.60$ ) aus einer Dissymmetrie im Dikation ableiten.

Die Dikationen von [1.1]Metallophenanen sind starke CH-Säuren, die ein oder zwei Protonen aus den Brücken-CH<sub>2</sub>-Gruppen abspalten<sup>[58]</sup>. Das Cobaltocenophan-Dikation **29**<sup>2+</sup> verliert bei Umsetzung mit einer schwachen Base zwei Protonen unter Bildung einer diamagnetischen, blaugrünen Verbindung ( $\lambda_{\text{max}}$  670 ( $\epsilon=11300$ ), 450 (2800) und 260 (42300)), deren <sup>1</sup>H-NMR-Daten (ein Zwei-Protonen-Singulett bei  $\delta=4.22$  und vier Vier-Protonen-Multipletts bei  $\delta=4.90, 4.99, 5.09$  und  $5.46$ ) für das Vorliegen von **38** sprechen (<sup>1</sup>H-NMR-Daten von **29**<sup>2+</sup>:  $\delta=3.74$  (4H),  $5.69, 5.75$  (je 8H)). **38** ist eine 18-Elektronen-Cobalt(I)-Spezies mit Liganden vom Cyclopentadienid- und Butadien-Typ.



Die Deprotonierung des aus [1.1]Ferrocenophan **4** erhaltenen Dikations führt zum diamagnetischen Monokation **39**, das mit dem aus **4** durch Hydridabstraktion mit Ph<sub>3</sub>CBF<sub>4</sub> gewonnenen identisch ist. Dieses stabilisierte Carbeniumion wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 3.2.3. Carbenium-Ionen

Das Brückencarbenium-Ion **39** ist völlig starr, wie sein Raumtemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 8) zeigt. Infolge der Verschiedenheit der oberen und unteren Hälfte des Sandwichmoleküls gibt es nun vier Typen von Protonen an den Ringen; das Proton am Carbenium-Ionenzentrum erscheint als Singulett, während die beiden Protonen

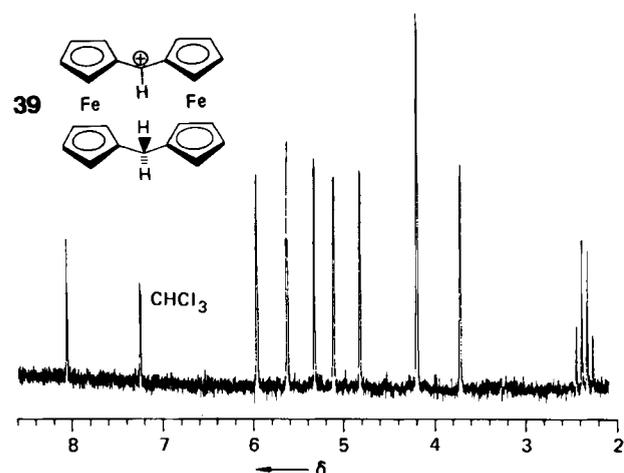


Abb. 8. 360 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des [1.1]Ferrocenophanylium-Ions **39** [67].

der jetzt fixierten zweiten Brücke nicht mehr äquivalent sind und daher jeweils ein Dublett ( $J=22$  Hz) erzeugen<sup>[67]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **39** zeigt zusätzlich, daß bei der Stabilisierung dieses und anderer  $\alpha$ -Ferrocenyl-Carbenium-Ionen direkte Wechselwirkungen zwischen dem Carbenium-Ionenzentrum und den beiden Eisenatomen eine wichtige Rolle spielen. Diese Einflüsse tragen zur konformativen Starrheit des Carbokations bei. Nach dem Mössbauer-Spektrum nimmt jedes Eisenatom ein Drittel der positiven Ladung auf. Diese Ladungsdelokalisierung führt zu einer Zunahme des Doppelbindungscharakters der Bindungen zwischen Carbenium-Ionenzentrum und benachbarten Ringatomen und bringt somit eine Versteifung des Moleküls und eine drastische Abnahme der Isomerisierungsgeschwindigkeit mit sich. Obwohl die räumliche Anordnung einen Hydridtransfer zwischen den Brücken begünstigen sollte, zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum doch eindeutig, daß er nicht stattfindet. Auch dies ist eine Folge der Ladungsdelokalisierung<sup>[67]</sup>.

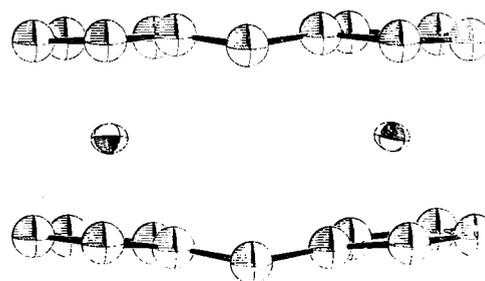
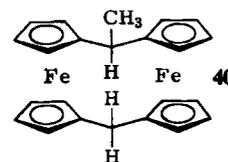


Abb. 9. Struktur des [1.1]Ferrocenophanylium-Ions **39** im Kristall eines BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salzes [67]. Das positiv geladene Brücken-C-Atom ist zum Molekülzentrum hin verlagert, um direkte Fe-C-Wechselwirkungen zu ermöglichen. Wie beim Bis(fulvalen)diseisen-Radikalkation 3<sup>0+</sup> läßt eine Kippstellung der Ligandenringe die Eisenatome näher zusammenrücken. Als Folge davon entfernt sich die CH<sub>2</sub>-Brücke vom Zentrum.

Da tertiäre Carbenium-Ionen stabiler als sekundäre sind, überrascht es nicht, daß beim brückenmonomethylierten [1.1]FCP **40** die Hydridentfernung an der substituierten Brücke erfolgt. Die Dimethyl-Derivate (sowohl **31** als auch **32**) sind ebenfalls der Hydridabstraktion zugänglich, wobei jeweils das gleiche Carbenium-Ion entsteht, das besonders stabil ist<sup>[68]</sup>.



Entsprechende Reaktionen der Fe/Ru- und Ru/Ru-Systeme **26** bzw. **28** führen zu stabilen, jeweils starren Carbenium-Ionen<sup>[65]</sup>. Als Folge eines starren, unsymmetrischen Gerüsts zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **[26-H]<sup>+</sup>** sechzehn verschiedene Signale für Ringprotonen, das typische Tieffeldsignal für das Proton am Carbenium-Ionenzentrum und zwei Dubletts für die nichtäquivalenten Protonen der Methylenbrücke. Das vom [1.1]Ruthenocenophan **28** abgeleitete Carbenium-Ion ähnelt dem [1.1]FCP-Carbenium-Ion, es ist aber eindeutig verschieden vom Dikation

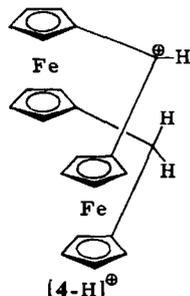
$28^{2\oplus}$ , das sich bei der Oxidation von **28** bildet (siehe vorigen Abschnitt).

Die in diesem Abschnitt diskutierten Carbokationen haben zum Verständnis der Struktur der von [1.1]Ferrocenophan **4** abgeleiteten Mono- und Dikationen einen wichtigen Beitrag geliefert. Ältere Mössbauer-spektroskopische Daten<sup>[46]</sup> sprachen für die Existenz dia- und paramagnetischer [1.1]FCP-Dikationen. Dies wurde als Beweis für direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen in den Dikationen angesehen. Heute gilt es jedoch als gesichert, daß sich die Metalloceneinheiten in den Mono- und Dikationen gegenseitig nicht beeinflussen: Die Monokationen sind „trapped valence“-Spezies und die Dikationen paramagnetisch mit zwei ungepaarten Elektronen. Anfängliche Unklarheiten<sup>[39, 46]</sup> sind das Ergebnis der sehr hohen C-H-Acidität der Brücken-CH<sub>2</sub>-Gruppen in den Dikationen, die durch Protonenabstraktion leicht diamagnetische Carbenium-Ionen bilden. Die Mössbauer-spektroskopischen Daten des aus **31** oder **32** entstehenden Carbenium-Ions sind in guter Übereinstimmung mit denen der diamagnetischen Spezies, die im entsprechenden Dikation nachgewiesen wurde. Das Monokation dieses Systems ist kürzlich erneut untersucht worden<sup>[69]</sup>. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt das Nebeneinander einer Ferrocen- und einer Ferrocenium-Ion-Einheit an; ferner existiert keine Intervalence-Transfer-Bande im NIR-Spektrum, was diese Verbindung in die Klasse I der Systematik von *Robin* und *Day*<sup>[29]</sup> einordnet. Die Diskussion, ob die Wechselwirkungen ligandenvermittelt oder „through space“ stattfindet, ist damit beendet<sup>[69]</sup>.

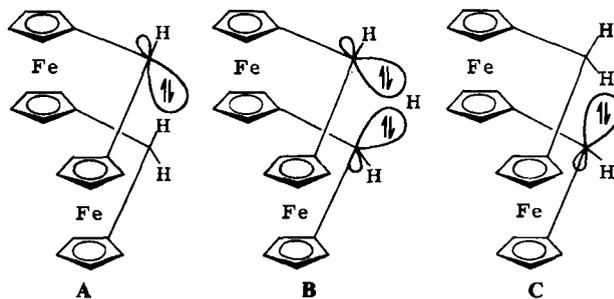
### 3.2.4. Carbanionen

Wird *n*-Butyllithium zu [1.1]Ferrocenophan **4** in THF gegeben, schlägt die Farbe von gelb (Ferrocen) nach intensiv rot um. Anschließende Zugabe von Methylidid führt zu dem in der Brücke methylierten Derivat **40**. Unter ähnlichen Bedingungen reagiert Diferrocenyl-methan nicht mit *n*-Butyllithium. Da prinzipiell beide Systeme gleiche Reaktivität gegenüber Alkylolithium-Verbindungen zeigen sollten, muß der Grund in der Stabilität der Produkte liegen: Die Bildung des Diferrocenylmethan-carbanions verläuft endergonisch, während die Reaktion von **4** zu einer stabilisierten Spezies führt. Dieser erstaunliche Befund hat eine noch erstaunlichere Erklärung gefunden: Das Carbanion von **4** wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylenbrücken stabilisiert (Schema 7). Weil C–H...C/C...H–C-Bindungen unbekannt waren, haben wir uns eingehender mit ihnen beschäftigt<sup>[70]</sup>.

Das Wesentliche der Bindungssituation in diesen Carbanionen läßt sich am besten anhand des strukturellen Unterschieds zu den zuvor diskutierten Carbokationen erfassen. Wir haben gesehen, daß das Carbokation sowohl in Lösung als auch im Festkörper starr ist und dies auf die Delokalisierung der positiven Ladung auf die Ferrocen-Einheiten sowie auf direkte Fe–C-Bindungen zurückgeführt. Die Struktur des Carbanions ist wie die des Carbenium-Ions völlig starr, was jedoch vorwiegend durch die C...H...C-Bindung verursacht wird und möglicherweise durch einen zusätzlichen Delokalisierungsbeitrag. Eine detaillierte Betrachtung anhand der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-



[4-H]<sup>⊕</sup>  
[1.1]FCP-Carbenium-Ion



[4-H]<sup>⊖</sup>  
[1.1]FCP-Carbanion

Schema 7. Carbenium-Ion und Carbanion von [1.1]Ferrocenophan **4**. Im Carbenium-Ion ist die Ladung delokalisiert, und nur 1/3 der Ladung verbleibt am Carbenium-Ionenzentrum; dadurch ist das Kation starr in der *syn*-Konformation fixiert, und ein Hydridtransfer findet nicht statt. Im Carbanion liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den beiden Brücken-C-Atomen vor, was ebenfalls zu einer starren Anordnung führt. Die symmetrische Struktur **B** könnte der Übergangszustand zwischen den Strukturen **A** und **C** oder der Grundzustand dieses Systems sein.

Kopplungskonstanten (Tabelle 2) zeigt, daß das Carbenium-C-Atom sp<sup>2</sup>-hybridisiert ist und die starre CH<sub>2</sub>-Brücke im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Doppeldublett mit einer geminalen Kopplungskonstante von 22 Hz ergibt. Ganz im Gegensatz dazu weist das Carbanion zwei sp<sup>3</sup>-hybridisierte Brücken-C-Atome auf, deren C,H<sub>exo</sub>-Kopplungskonstante der Erwartung entspricht, während das an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligte *endo*-Wasserstoffatom eine C,H<sub>endo</sub>-Kopplungskonstante von nur 63.9 Hz verursacht;

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des [1.1]Ferrocenophan-Carbenium-Ions und -Carbanions (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>- bzw. [D<sub>8</sub>]THF-Lösung).

	δ-Werte		J [Hz]	
	C	H	C, H	H, H
<i>Carbenium-Ion</i>				
C <sup>⊕</sup> -H	163.3 (d)	7.71 (s)	162.3	—
CH <sub>2</sub>	20.4 (t)	2.05 (d)	127.0	22.0
		2.49 (d)		22.0
<i>Carbanion</i>				
CH <sub>exo</sub>	29.5 (dd)	3.09 (d)	130.4	9.0
CH <sub>endo</sub>		4.51 (t)	63.9	9.0

dies ist ungefähr die Hälfte des normalen J(C<sub>sp<sup>3</sup></sub>,H)-Wertes. Die C...H...C-Brücke erscheint daher bezüglich der NMR-Zeitskala symmetrisch, doch läßt dies keinerlei Rückschlüsse darauf zu, ob die symmetrische Form **B** den Grundzustand oder aber den Übergangszustand für einen schnellen Austausch zwischen den Formen **A** und **C**

(Schema 7) repräsentiert. Zwischen +30 und -70°C tritt keine Änderung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auf. Im Festkörper könnte eine unsymmetrische Anordnung des THF-solvatisierten Lithium-Ions eine Dissymmetrie an der Brücke induzieren; tatsächlich läßt sich durch „magic angle spinning“- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie auch eine unsymmetrische Struktur nachweisen, doch können daraus keine Rückschlüsse auf die Struktur des Carbanions in Lösung gezogen werden.

Das durch Deprotonierung von **40** gebildete Carbanion zeigt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, das typisch für einen Protonenaustausch zwischen zwei Spezies (stark asymmetrisches Doppelminimum-Potential) ist. Weil die negative Ladung am sekundären besser als am tertiären C-Atom der Brücke stabilisiert werden kann, befindet sich der Hauptteil der Ladung am sekundären C-Atom. Protonen-Entkoppelungsexperimente weisen jedoch eindeutig nach, daß auch in diesem Fall eine  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Bindung vorliegt. Die Wechselwirkung führt aber nicht zu einer erkennbaren Besetzung des energetisch höheren Minimums (auf der NMR-Zeitskala), doch ist auch diese  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Bindung so stark, daß das Anion eine starre Struktur hat. Die Reaktion dieses unsymmetrischen Carbanions mit Methyljodid führt ausschließlich zum *exo,exo*-Dimethyl-Derivat **32**.

Aus den *exo,endo*- und *exo,exo*-Dimethyl-Verbindungen **31** bzw. **32** entsteht bei Deprotonierung das gleiche Carbanion, dessen Brückenwasserstoffatom mit beiden Methylgruppen in Wechselwirkung steht; dadurch wird deren  $^1\text{H}$ -NMR-Signal in ein Dublett aufgespalten, während das Brückenwasserstoffatom ein symmetrisches Septett ergibt.

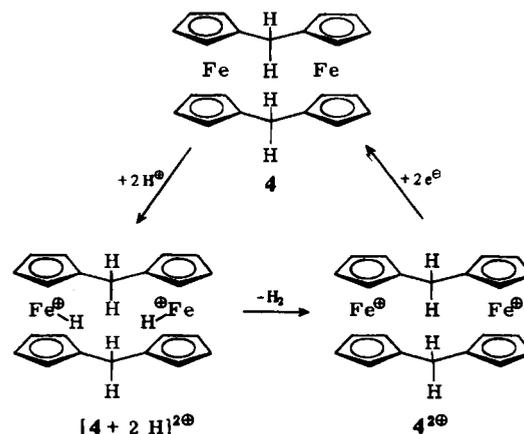
Da der Ring-Ring-Abstand in [1.1]Ferrocenophan **4** 330 pm beträgt, dürfte dieser Wert auch günstig für den Abstand zwischen den C-Atomen einer  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Bindung sein; eine Extrapolation aus den bekannten Abständen in  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -,  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ - und  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindungen läßt in der Tat einen Wert von 330 bis 350 pm plausibel erscheinen. Damit ist verständlich, daß das Fe/Ru-Analogon **26** mit einer Entfernung zwischen den Brücken-C-Atomen von ungefähr 350 pm mit *n*-Butyllithium zu einem Brücken-Carbanion reagiert<sup>[65]</sup>, [1.1]Ruthenocenophan **28** – in dem der Ring-Ring-Abstand 370 pm beträgt – jedoch nicht. Die Befunde sprechen dafür, daß  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Bindungen erheblich stärker sind als früher vermutet. Für intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen starken CH-Säuren wie Acetylen und starken Protonenacceptoren wie Isocyaniden schätzte man  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Bindungsstärken von  $\leq 8\text{--}10$  kJ/mol ab. Auch wenn unsere Ergebnisse keine Schätzung der oberen und unteren Grenzwerte für die  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{C}$ -Bindungsstärke gestatten, so muß man doch von mehr als nur einigen kJ/mol ausgehen.

### 3.2.5. Protonierung

Ferrocen reagiert mit oxidierenden Säuren zum grünen, paramagnetischen Ferrocenium-Ion, während sehr starke nicht-oxidierende Säuren zur Protonierung ohne (anschließende) Oxidation führen. Im protonierten Ferrocen **13** befindet sich das zusätzliche Proton am Eisenatom<sup>[71]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ferrocen z. B. in wäßrigem Bortrifluorid ( $\text{HBF}_3\text{OH}$ ) zeigt für die zehn Ringprotonen ein

Dublett ( $J < 1$  Hz) bei  $\delta = 5.2$  (Ferrocen:  $\delta = 4.1$ ) und für das Proton am Eisenatom ein breites Signal bei  $\delta = -2$ . Zu erwarten wären elf Maxima als Ergebnis der Kopplung mit den zehn Ringprotonen für dieses Signal, doch ist es durch Austausch mit dem Solvens verbreitert und zeigt nur eine kaum wahrnehmbare Struktur. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Ruthenocen in  $\text{HBF}_3\text{OH}$  zeigt sich keine Kopplung zwischen den Ringprotonen und dem hydridischen H-Atom; für beide Protonenarten wird ein scharfes Singulett beobachtet. Entgegen früheren Arbeiten<sup>[71]</sup> fanden wir als Verhältnis der Integrale beider Signale genau 10 : 1.

Gibt man [1.1]Ferrocenophan **4** zu  $\text{HBF}_3\text{OH}$ , so findet primär eine doppelte Protonierung statt, auf die unter Bildung von  $4^{2\oplus}$  eine sofortige  $\text{H}_2$ -Eliminierung folgt (Schema 8)<sup>[72]</sup>. Auch wenn diese Reaktion auf den ersten Blick nicht außergewöhnlich ist – schließlich reagiert auch Zink mit Säuren unter Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{Zn}^{2\oplus}$  –, kommt ihr doch eine erhebliche Bedeutung zu, weil das Dikation  $4^{2\oplus}$  (im Gegensatz zu  $\text{Zn}^{2\oplus}$ !) einfach zum neutralen **4** reduzierbar ist und dieses System daher potentiell Anwendungen als Katalysator bei Prozessen zur  $\text{H}_2$ -Entwicklung finden könnte<sup>[75]</sup>.

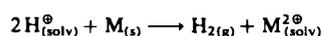


Schema 8. Katalysezyklus der  $\text{H}_2$ -Entwicklung im System  $4/\text{H}^\oplus$ . Die doppelte Protonierung von **4** führt zu einem Dikation mit zwei annähernd neutralen, dicht benachbarten Wasserstoffatomen. Unter Eliminierung von  $\text{H}_2$  entsteht dann  $4^{2\oplus}$ , das schließlich leicht zum neutralen **4** reduziert werden kann.

Nach einer Untersuchung dieser Reaktion<sup>[73]</sup> liegen folgende Verhältnisse vor: Es laufen viele Protonierungs-/Deprotonierungsschritte ab, bevor sich eine diprotonierte Spezies bildet; die anschließende  $\text{H}_2$ -Eliminierung ist dann schnell. Das resultierende Dikation  $4^{2\oplus}$  kann mit neutralem **4** zum Monokation synproportionieren, das nicht mehr an den wasserstoffbildenden Reaktionsschritten beteiligt ist. **4** wird nicht direkt am Metallatom protoniert, sondern über einen *exo*-Angriff am Liganden und nachfolgenden Protonentransfer zum Eisenatom. Hierfür sprechen folgende Ergebnisse: Beim Lösen von **4** in  $\text{DBF}_3\text{OD}$  ( $\text{BF}_3$ -gesättigtes  $\text{D}_2\text{O}$ ) enthält das Reaktionsprodukt (nach Freisetzung einer Mischung von  $\text{H}_2$ , HD und  $\text{D}_2$ ) durchschnittlich acht Deuteriumatome an allen Ringpositionen, während die  $\text{CH}_2$ -Brücken unverändert bleiben<sup>[73]</sup>. Bei direkter Deuterierung der Eisenatome wäre reines  $\text{D}_2$  entwickelt worden und Ringdeuterierung ausgeblieben. *exo*-Angriff an einem der Ringe durch Deuterium

führt zu einem Übergangszustand, von dem aus einfache Protonenübertragung zum Metallatom und Ringdeuterierung möglich sind. Dieser einfache Mechanismus (siehe auch Schema 1) gestaltet sich jedoch durch die niedrige Basizität der Ferroceneinheit verwickelt, denn nur die recht unwahrscheinlich gleichzeitige Präsenz je eines Protons an den beiden Metallatomen führt zur H<sub>2</sub>-Entwicklung; zwischenzeitlich können viele einfache Protonierungen (Deuterierungen) ablaufen. Die Zugabe einer geringen Menge eines Reduktionsmittels wie Zinn führt zur vollständigen Deuterierung aller Ringpositionen, weil das Dikation zum Monokation und neutralen 4 reduziert wird. Das Monokation kann viele Deuterierungs-/Dedeuterierungsschritte erfahren, ohne daß sich die diprotonierte Spezies mit anschließender H<sub>2</sub>-, HD- oder D<sub>2</sub>-Eliminierung bildet. Auf beiden Wegen kann 4 vollständig deuteriert werden. Die Protonierung von 4 scheint also nach Weg B von Schema 1 abzulaufen. Es spricht vieles dafür, daß dieser Weg nicht nur auf den Fall des Protons als Elektrophil beschränkt ist, und daher der allgemein akzeptierte Weg A nicht mit der in den Lehrbüchern formulierten Eindeutigkeit feststehen dürfte. Die Reaktion wurde auch mit semiempirischen, quantenchemischen Methoden untersucht<sup>[74]</sup>.

Die Reduktion des Dikations 4<sup>2+</sup> durch Zinn zeigt, daß 4 als Katalysator bei Prozessen zur H<sub>2</sub>-Entwicklung von Nutzen sein könnte. Viele Metalle wie Zinn und Blei, die elektropositiver als Wasserstoff sind und daher mit Säuren reagieren sollten, sind völlig inert gegen Säuren (Blei-Säure-Batterie!). Dies ist eine Folge ihrer Überspannungen: Die Reaktion ist zwar thermodynamisch möglich, doch sind einer oder mehrere Schritte (wie Desolvatation, Adsorption und Desorption oder die Bildung eines adsorbierten H<sub>2</sub>-Moleküls aus zwei adsorbierten H-Atomen) der komplizierten Reaktion



inhibiert. Es ist ein zusätzliches Potential erforderlich, damit die Reaktion abläuft. Blei ist ein ausreichend starkes Reduktionsmittel, um 4<sup>2+</sup> in neutrales 4 umzuwandeln, das wiederum in den Cyclus nach Schema 8 eintritt. Dieser Prozeß wird bis zur völligen Auflösung des Bleis fortgeführt. In wiederholten Versuchen gelang es uns, 5 g Blei in Gegenwart von nur 10 mg 4 in HBF<sub>3</sub>OH aufzulösen. 4 katalysiert also die H<sub>2</sub>-Entwicklung, wo Überspannungen ein Reaktionshemmnis bilden.

Auch bei Quecksilber, einem weiteren Metall mit einer beträchtlichen Überspannung bei der H<sub>2</sub>-Entwicklung, gelingt diese in Gegenwart von 4<sup>2+</sup> (Quecksilbertropfelektrode) bei erheblich geringerem negativen Potential<sup>[68]</sup>.

Einige Ergebnisse zur katalytischen Wirkung von 4 in Prozessen zur H<sub>2</sub>-Entwicklung sind in Abbildung 10 dargestellt. Strom fließt in einer Elektrolysezelle, wenn das Potential *V* (gemessen gegen SCE) zur Freisetzung von Wasserstoff an der Kathode ausreichend negativ ist. Die Strommenge ist bei einer gegebenen Spannung zur Menge des gebildeten Wasserstoffs direkt proportional. An Kathoden aus poliertem Platin, die nur eine sehr geringe Überspannung haben, findet die H<sub>2</sub>-Entwicklung schon bei -200 mV und darunter statt, doch läßt sich auch diese geringe Überspannung durch Zugabe von 4 zur Lösung

eliminieren. Noch wichtiger ist die Katalyse der H<sub>2</sub>-Entwicklung an Silicium-Photokathoden durch 4 (Solarenergienutzung)<sup>[75]</sup>.

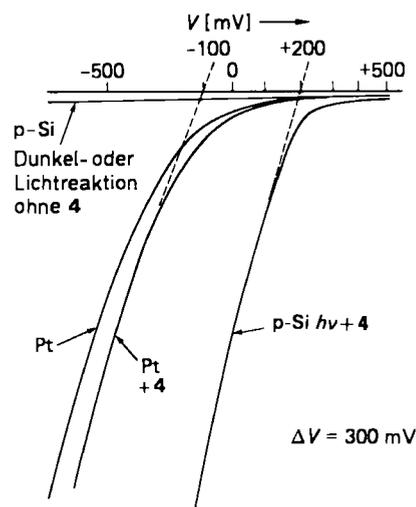


Abb. 10. Elektrochemische Daten für HBF<sub>3</sub>OH-Lösungen mit oder ohne 4. An einer Platinkathode wird Wasserstoff unterhalb -200 mV entwickelt. Die geringe Überspannung für die Wasserstoffentwicklung an Platin wird durch Zugabe von 4 zur Lösung eliminiert, was zu Stromfluß unterhalb -150 mV führt. Eine p-Si-Kathode im Dunkeln entwickelt keinen Wasserstoff, und es fließt kein Strom, unabhängig davon, ob 4 zugegeben wird oder nicht. An einer bestrahlten p-Si-Kathode kann Wasserstoff nur nach Zugabe von 4 zur Elektrolytlösung erzeugt werden.

Die p-Typ-Siliciumelektrode ist im Dunkeln ein schlechter Leiter und kann nicht zur elektrochemischen H<sub>2</sub>-Entwicklung genutzt werden; doch auch bei Bestrahlung ist sie dazu nicht in der Lage, weil Silicium eine hohe Überspannung hat. Die Bestrahlung einer p-Typ-Siliciumkathode in einer Zelle mit Pt-Anode und einer SCE-Referenzelektrode führt selbst bei -1.0 V zu keiner H<sub>2</sub>-Entwicklung aus HBF<sub>3</sub>OH, doch tritt diese schon bei Potentialen unterhalb +200 mV ein, wenn 4 zur Säure gegeben wird. Die Bildung von H<sub>2</sub> bei einem positiveren Potential als dem, das bei der Reduktion an Platinelektroden nötig ist, bedeutet, daß durch Bestrahlung der Halbleiterelektrode Licht in ein zusätzliches Potential umgewandelt wurde, was die zur H<sub>2</sub>-Entwicklung erforderliche Energie reduziert.

Über das [1.1]FCP-Carbanion (Schema 7) konnten wir ein polymergebundenes [1.1]FCP-Derivat herstellen: Die Reaktion des Carbanions mit Chlormethyl-polystyrol liefert ein Polymer, das genügend [1.1]FCP-Reste enthält, um katalytisch aktiv zu sein. Die Beschichtung von Silicium-Photokathoden mit diesem Polymer hat zu aktiven und stabilen, modifizierten Elektroden geführt, die bei Bestrahlung in einer elektrochemischen Zelle mit HBF<sub>3</sub>OH als Elektrolyt schon bei sehr positiven Potentialen (400–450 mV) Wasserstoff entwickeln. Obwohl die Protonierung von Ferrocenen sehr starke Säuren erfordert, gelingt es – wenn auch bei negativeren Potentialen – mit der polymermodifizierten Silicium-Photokathode, durch Bestrahlung mit einer Xenon-Bogenlampe oder mit Sonnenlicht sogar aus 1 M Säuren (Abb. 11) wirkungsvoll Wasserstoff zu erzeugen. Die Größe des Unterpotentialeffekts (Differenz zwischen dem für die H<sub>2</sub>-Entwicklung an Pt- und anderen Elektroden notwendigen Potential) ist ein Maß für die

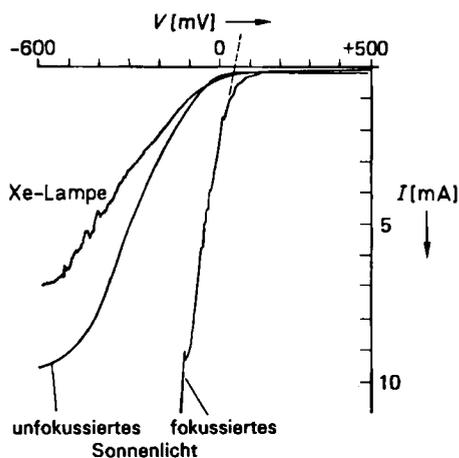


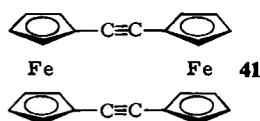
Abb. 11.  $H_2$ -Entwicklung aus 1 M  $HClO_4$ -Lösung an p-Typ-Silicium-Photokathoden, die durch polymergebundenes **4** modifiziert sind (siehe Text). Beachtenswert ist der steile Anstieg des Stroms, wenn das Sonnenlicht auf die Elektrode fokussiert wird. Im Experiment mit nicht-fokussiertem Licht geht der Strom wegen der kleinen Zahl durch Licht erzeugter Ladungsträger auf ein Maximum zu. Eine Erhöhung des Bestrahlungs-niveaus erhöht den Grenzstrom.

Effizienz der Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie in Form von Wasserstoff.

Die Reaktion von [1.1]Ferrocenophan **4** mit Säuren unter Bildung von Wasserstoff ist nur möglich, weil das Dikation  $4^{2+}$  zugänglich ist. Wenn in verwandten Systemen ein Dikation nicht existiert, sollte demnach auch die  $H_2$ -Eliminierung aus der diprotonierten Spezies nicht möglich sein. Dies konnte beim Fe/Ru-System bestätigt werden, bei dem der Einelektronen-Oxidation des Ferrocenanteils zum Monokation die Zweielektronen-Oxidation der Ruthenoceneneinheit zum Triokation folgt. Die Reaktion des Fe/Ru-Systems mit  $HBF_4 \cdot OH$  führt zu einer NMR-spektroskopisch beobachtbaren kationischen Spezies, jedoch nicht zu einer  $H_2$ -Entwicklung<sup>[73]</sup>. Die Protonierung von [1.1]Ruthenocenophan **28**, das ein ungewöhnlich stabiles Dikation bildet, ist unter unseren Standardbedingungen bisher nicht gelungen – ein Problem, das seiner Lösung noch harret.

### 3.3. [2.2]Metallocenophane

Bisher sind nur [2.2]Ferrocenophane bekannt, obwohl auch Analoga mit anderen Metallen zugänglich sein sollten. In **41**, dem interessantesten [2.2]Ferrocenophan, sind die Ferroceneinheiten durch zwei Acetylenbrücken verbunden<sup>[76]</sup>. Das Diin **41** ist sowohl zu einem Mono- als



auch zu einem Dikation oxidiert worden. Im Hinblick auf die Frage, wie Elektronen in gemischtvalenten Komplexen delocalisieren können, ist die Beobachtung von Bedeutung, daß das ungepaarte Elektron im Monokation trotz einer Entfernung von 600 pm zwischen den Eisenatomen<sup>[77, 78]</sup> voll delocalisiert ist. Dies unterstreicht die Bedeutung der Wechselwirkung über Liganden mit konjugiertem Elektronensystem.

### 3.4. Größere [m.m]Ferrocenophane

Als zuerst hergestelltes [m.m]Ferrocenophan ist [4.4]Ferrocenophan heute lediglich von historischer Bedeutung. Es war in sehr geringer Ausbeute neben einer Vielzahl anderer Produkte 1958 von *Lüttringhaus* et al. durch Reaktion des Ligandendianions mit Eisen(II)-chlorid erhalten worden<sup>[24]</sup>. Inzwischen sind zahlreiche [m.m]Ferrocenophane mit großen Kohlenwasserstoffbrücken und auch mit Heteroatome enthaltenden Brücken synthetisiert worden. Besondere Eigenschaften wurden an diesen Systemen nicht festgestellt.

### 3.5. [m<sup>n</sup>]Metallocenophane

Unter [m<sup>n</sup>]Metallocenophanen versteht man oligomere Systeme mit mehr als zwei durch Kohlenwasserstoffbrücken verbundenen Metalloceneinheiten (n gibt deren Zahl an und m die Zahl der  $CH_2$ -Gruppen in den Brücken). Alle Synthesewege zu den [1.1]Metallocenophanen liefern zugleich diese Oligomere, doch sind außer bei den Ferrocen-Systemen kaum Anstrengungen unternommen worden, sie zu charakterisieren. Obwohl die [1<sup>n</sup>]Ferrocenophane mit n = 1 bis 4 (z. B. Verbindung **6**) schon früh von *Katz* et al.<sup>[9]</sup> beschrieben wurden, sind bis vor kurzem kaum neue Befunde mitgeteilt worden. Bei unseren Arbeiten über heteronucleare Metallocenophane sind mehrere Fe/Ru-Oligomere erhalten worden, von denen das [1.1.1.1]Metallocenophan mit jeweils zwei Eisen- und Rutheniumatomen (Analogon von **6**) erwähnenswert ist: Die beiden Ferroceneinheiten sind gegenüberliegend angeordnet und können sich stark annähern. Dies drückt sich in der Fähigkeit des Systems zur  $H_2$ -Entwicklung bei Protonierung in starken Säuren aus. Die Reaktion ist jedoch langsamer als bei **4**. Ähnliche Untersuchungen sind am [1.1.1.1]FCP **6** noch nicht durchgeführt worden. Vom  $PF_6^-$ -Salz des analogen  $Fe_2Co_2$ -Dikations sind Einkristalle isoliert und die Struktur (Abb. 12) bestimmt worden<sup>[79]</sup>. Dieses Salz wurde zunächst wegen seiner guten Löslichkeit für ein [1.1]Metallocenophan gehalten. Es entsteht durch Reduktion von Bis(fulvenyl)ferrocen und Umsetzung des Dianions mit Hexammincobalt(III)-chlorid. Unverzerrte Ferrocen- und Cobaltocenium-Ionen sind so angeordnet, daß die Fe-Fe- und Co-Co-Abstände ein Minimum annehmen.

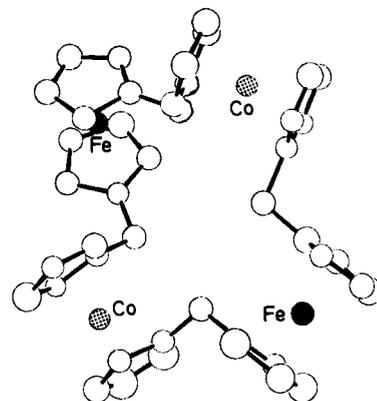


Abb. 12. Struktur des  $Fe_2Co_2[1.1.1.1]$ Metallocenophan-Dikations in Kristallen des  $PF_6^-$ -Salzes [79].

## 4. Zusammenfassung

Die Chemie der [m.m]Metallocenophane hat sich schon jetzt als interessant, lehrreich und nützlich erwiesen: Neue Synthesewege haben nicht nur die gezielte Herstellung bestimmter Verbindungen ermöglicht, sie haben auch Materialien mit vielen unerwarteten Eigenschaften geliefert. Die durch den Abstand zwischen den Liganden der Metallocene vorgegebenen strukturellen Merkmale, die Leichtigkeit, mit der die Liganden rotieren können, der Zugang zu flexiblen und starren Systemen, die Gegenwart zweier oder mehrerer Metallatome in einer Umgebung, in der Wechselwirkungen zwischen ihnen abstimbar sind, all dies macht [m.m]Metallocenophane zu faszinierenden, potentiell nutzbringenden Verbindungen. Erste Anwendungen, wie die Verwendung als Katalysatoren zur H<sub>2</sub>-Entwicklung aus sauren, wäßrigen Lösungen, hat man gefunden, doch können weitere erwartet werden, so z. B. auf dem Gebiet der leitenden molekularen Materialien und bei der Katalyse von C-C-Verknüpfungen. Bisher sind nur die Fundamente dieses Gebiets gelegt worden, sein Ausbau bleibt zukünftigen Anstrengungen vorbehalten.

*Unserer Forschungsgruppe kam die sehr gute Kommunikation mit anderen Arbeitskreisen zugute. Besonders bedeutsam waren viele Diskussionen mit den Professoren Cowan, Hendrickson, Watts und Bitterwolf über unterschiedliche Aspekte der hier präsentierten Ergebnisse. Ein großer Teil unserer Arbeiten wurde am IBM Research Laboratory in San Jose, Kalifornien, durchgeführt, wo ich mich der ausgezeichneten Mitarbeit von Adel Nazzal und vieler Postdoctoral Fellows, deren Namen im Literaturverzeichnis erwähnt sind, erfreuen konnte. An der University of Connecticut genieße ich die Zusammenarbeit mit Graduate Students und Postdoctoral Fellows, deren Beiträge bisher unpubliziert und als solche im Literaturverzeichnis gekennzeichnet sind. Ihnen allen gilt mein Dank. Schließlich möchte ich Professor Rheingold, University of Delaware, für seine Zustimmung danken, über die unveröffentlichte Struktur von [1.1]Ferrocephan in diesem Beitrag berichten zu dürfen.*

Eingegangen am 12. November 1985 [A 584]  
Übersetzt von Dr. Fritz Heinrich, Marl

- [1] S. El-Tamany, F. W. Raulfs, H. Hopf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 633.
- [2] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, *Angew. Chem.* 90 (1978) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 531.
- [3] A. R. Koray, M. L. Ziegler, N. E. Blank, M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2465; R. Benn, N. E. Blank, M. W. Haenel, J. Klein, A. R. Koray, K. Weidenhammer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 92 (1980) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 44.
- [4] W. E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.* 2 (1967) 231.
- [5] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* 26 (1970) 5847.
- [6] B. H. Smith: *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York 1964.
- [7] W. E. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 855.
- [8] W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* 10 (1967) 191.
- [9] T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2804.
- [10] Der Name „Metallocenophan“ ist etwas irreführend, weil die Nachsilbe „phan“ und das verwandte „Phän“ die Bedeutung von „gleich“, „erscheinend“ oder „ähnlich“ (wie in Cellophan oder Epiphanie oder auch Phänomen und Phantasie) haben, so daß „Metallocenophan“ die unglückliche Zusatzbedeutung von Metallocen-ähnlich hat. Das Wort Cyclophan (Cyclo-Phenylalkan) wurde zur Beschreibung cyclischer Strukturen bestehend aus Arenen und aliphatischen Brücken geprägt, wobei sich sein Schöpfer allerdings des Zufalls nicht bewußt war, daß es ebenso „einem Ring ähnlich“ bedeutet.
- [11] N. J. Singletary, M. Hillman, H. Dauplaise, A. Kvik, R. C. Kerber, *Organometallics* 3 (1984) 1427.
- [12] T. J. Kealey, P. L. Pauson, *Nature (London)* 168 (1951) 1039; S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* 1952, 632.
- [13] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* 35 (1979) 1068, 2020.
- [14] A. Haaland, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 415.
- [15] A. J. Campbell, C. A. Fyfe, D. Harold-Smith, K. R. Jeffrey, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 36 (1976) 1.
- [16] S. Carter, J. N. Murrell, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) 399.
- [17] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 589.
- [18] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2497.
- [19] K. L. Rinehart, Jr., A. K. Frenichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4111.
- [20] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Chem. Commun.* 1970, 26.
- [21] M. Hisatome, N. Watanabe, T. Sakamoto, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.* 125 (1977) 79.
- [22] M. Hillman, E. Fujita, H. Dauplaise, A. Kvik, R. C. Kerber, *Organometallics* 3 (1984) 1170, zit. Lit.
- [23] L. D. Spaulding, M. Hillman, G. J. B. William, *J. Organomet. Chem.* 155 (1978) 109, zit. Lit.
- [24] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Angew. Chem.* 70 (1958) 438.
- [25] M. Hisatome, Y. Kawajiri, J. Watanabe, M. Yoshioka, K. Yamakawa, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 147, zit. Lit.
- [26] a) M. Hisatome, Y. Kawajiri, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1713; b) M. Hisatome, J. Watanabe, K. Yamakawa, Y. Iitaka, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1333.
- [27] D. Tanner, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand.* 4 (1980) 529.
- [28] A. Kasahara, T. Izumi, I. Shimizu, *Chem. Lett.* 1979, 1119; I. Shimizu, Y. Kamei, T. Tezuka, T. Izumi, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 192; A. Kasahara, T. Izumi, I. Shimizu, T. Oikawa, H. Umezawa, I. Hishino, *ibid.* 56 (1983) 1143.
- [29] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [30] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.
- [31] S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2996.
- [32] F. I. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1258.
- [33] M. D. Rausch, R. F. Kovar, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1261.
- [34] A. Davison, A. W. Rudie, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 10 (1980) 391.
- [35] U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 9272.
- [36] M. R. Churchill, J. Wormwald, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1970.
- [37] W. H. Morrison, S. Krogsrud, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1998.
- [38] T. Matsumoto, M. Sato, A. Ichimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 1720.
- [39] W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 380.
- [40] D. O. Cowan, C. LeVanda, R. L. Collins, G. A. Candela, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 329.
- [41] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, R. L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3181.
- [42] D. O. Cowan, R. L. Collins, F. Kaufman, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2025.
- [43] U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1855.
- [44] M. Hillman, A. Kvik, *Organometallics* 2 (1983) 1780.
- [45] R. F. Kirchner, G. H. Loew, U. T. Mueller-Westerhoff, *Theor. Chim. Acta* 41 (1976) 1; *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2665.
- [46] W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 2331.
- [47] D. R. Talham, D. O. Cowan, *Organometallics* 3 (1984) 1712, zit. Lit.
- [48] J. C. Smart, B. Pinsky, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 956; siehe auch G. J. Olthoff, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 367.
- [49] P. R. Sharp, K. N. Raymond, J. C. Smart, R. J. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 753.
- [50] T. J. Katz, V. Balogh, J. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 734; R. Gitany, I. C. Paul, N. Acton, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2723.
- [51] Übersicht: J.-J. Andre, A. Bieber, F. Gauthier, *Ann. Phys. (Paris)* 1976, 145.
- [52] C. U. Pittman, B. Suryanarayanan, Y. Sasaki, *Adv. Chem. Ser.* 150 (1976) 46 („Inorganic Compounds with Unusual Properties“).

- [53] T. J. Katz, J. Pesti, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 346.
- [54] A. Cassens, P. Eilbracht, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, M. Neuschwander, W. Prössdorf, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) C 17.
- [55] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Organomet. Chem.* 205 (1981) C 21.
- [56] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prössdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6367.
- [57] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C 41.
- [58] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Cassens, unveröffentlicht.
- [59] R. Dagani, *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 9, S. 23-27.
- [60] V. K. Kansal, W. E. Watts, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 443.
- [61] W. Prössdorf, A. Nazzal, U. T. Mueller-Westerhoff, unveröffentlicht.
- [62] J. S. McKechnie, C. A. Maier, N. Bersted, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 138.
- [63] Unveröffentlichte Ergebnisse, die zusammen mit Professor A. Rheingold, University of Delaware, erarbeitet wurden.
- [64] A. Clearfield, C. J. Simmons, H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* 75 (1983) 139.
- [65] M. Tanner, U. T. Mueller-Westerhoff, unveröffentlicht.
- [66] A. Diaz, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C 45.
- [67] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, J. J. Mayerle, R. L. Collins, *Angew. Chem.* 94 (1982) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 293; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 686-695.
- [68] A. Nazzal, U. T. Mueller-Westerhoff, unveröffentlicht.
- [69] M. F. Moore, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson, U. T. Mueller-Westerhoff, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2918.
- [70] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7678; A. Waleh, M. L. Cher, G. H. Loew, U. T. Mueller-Westerhoff, *Theor. Chim. Acta* 65 (1984) 167.
- [71] G. Cerichelli, G. Illuminati, G. Ortaggi, A. M. Guiliani, *J. Organomet. Chem.* 127 (1977) 357, zit. Lit.
- [72] T. E. Bitterwolf, A. C. Ling, *J. Organomet. Chem.* 57 (1973) C 15.
- [73] K. C. Coleson, T. Haas, U. T. Mueller-Westerhoff, unveröffentlicht.
- [74] A. Waleh, G. H. Loew, U. T. Mueller-Westerhoff, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2859.
- [75] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5381.
- [76] M. Rosenblum, N. Brown, J. Papenmeier, M. Applebaum, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) 469.
- [77] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2700.
- [78] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3330.
- [79] U. T. Mueller-Westerhoff, J. J. Mayerle, A. Nazzal, unveröffentlicht. Die Elementarzelle des Kristalls enthält drei Kationen und sechs fehlgeordnete Anionen. Die Struktur konnte nicht bis zu einem befriedigenden  $R_F$ -Wert aufgelöst werden. Genaue Bindungswinkel und Bindungslängen wurden nicht bestimmt.