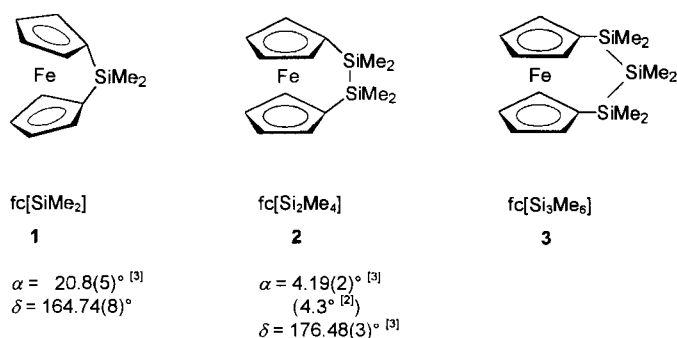


Verbogene Sandwich-Verbindungen: [1]Ferrocenophane und [2]Ruthenocenophane**

Max Herberhold*

Gespannte cyclische Verbindungen sind potentielle Monomere für die ringöffnende Polymerisation; gespannte Metallocenophane sind daher als Vorstufen von Polymeren, in denen Übergangsmetalle wie Eisen oder Ruthenium im Käfig von Sandwich-Einheiten in das Makromolekül eingebaut sind, von Interesse^[1]. Die Bereitschaft zur Polymerisation hängt von der Ringspannung ab, wie anhand der Sila[n]ferrocenophane^[2] **1** ($n = 1$) und **2** ($n = 2$) deutlich wird. Während **1** in der Schmelze oberhalb 130 °C in Silaferrocenylen-Polymere übergeht^[3], erfolgt bei **2** die ringöffnende Polymerisation erst oberhalb 350 °C^[2, 3]. $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2]$ **2** läßt sich jedoch leicht zu 1,3-Bis(dimethylsila)-2-oxa-[3]ferrocenophan, $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]$, oxidieren, das wie $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_3]$ **3** spannungsfrei vorliegt und somit der Polymerisation nicht zugänglich ist^[4].



Die Ringspannung in [1]Ferrocenophanen, die ja nur ein einziges Brückenatom als Bindeglied zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Liganden aufweisen, läßt sich am besten durch den Neigungswinkel α der Fünfringe und den Deformationswinkel δ , der sich am Metallzentrum zwischen den Mittelpunkten der Ringe aufspannt, beschreiben (Abb. 1, vgl. Lit.^[3]).

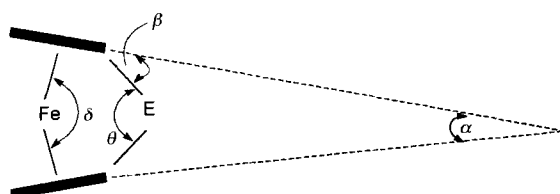
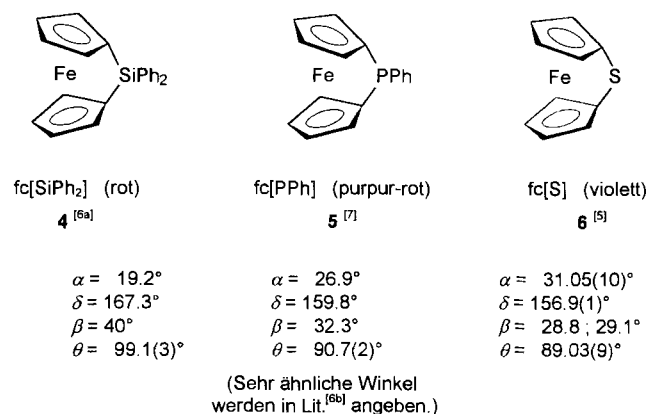


Abb. 1. Deformationsparameter von [1]Ferrocenophanen.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 1012 51, D-95440 Bayreuth
 Telefax: Int. + 921/552157
 E-mail: max.herberhold@uni-bayreuth.de

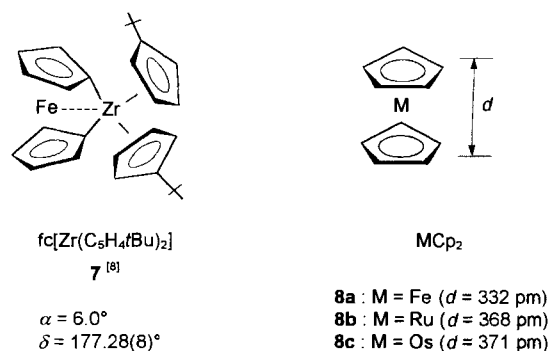
[**] Abkürzungen: Cp = η^5 -Cyclopentadienyl, η^5 -C₅H₅; Fc = 1-Ferrocenyl, CpFe(C₅H₄); fc = 1,1'-Ferrocendiyl, Fe(C₅H₄)₂; rc = 1,1'-Ruthenocendiyl, Ru(C₅H₄)₂; thf = Tetrahydrofuran als Ligand, dmsO = Dimethylsulfoxid als Ligand.

Der Neigungswinkel α nimmt zu, wenn die Größe oder der Kovalenzradius des verbrückenden Elements E abnimmt, wie es in der Reihe der [1]Ferrocenophane **4–6** (E = Si, P, S) beobachtet wird.

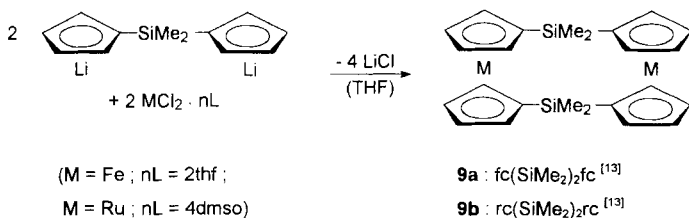


tet wird. Bislang konnten keine [1]Ferrocenophane mit Elementen der zweiten Reihe des Periodensystems (E = B, C, N, O) als Brücken hergestellt werden. Das kleinste unter den möglichen Brückenatomen scheint Schwefel zu sein, und das kürzlich von Ian Manners et al.^[5] hergestellte Thia[1]ferrocenophan $\text{fc}[\text{S}]$, **6**, hält mit $\alpha = 31.05(10)^\circ$ den derzeitigen Weltrekord der Neigungswinkel in [1]Ferrocenophanen. Die beiden Cyclopentadienylringe in **1** und **4–6** stehen nahezu auf Deckung.

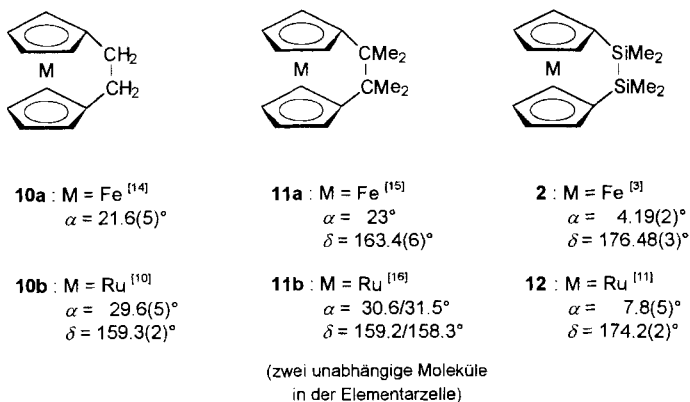
Erwartungsgemäß läßt die Ringspannung nach, wenn das verbrückende Atom ein schwereres Homologes ist, wie zum Beispiel in Diphenylgerma[1]ferrocenophan $\text{fc}[\text{GePh}_2]$ ($\alpha = 16.6$, $\delta = 170$, $\beta = 32.5$ und $\theta = 90.6^\circ$)^[6b] oder in substituierten Phenylarsa[1]ferrocenophanen, $\text{fc}[\text{AsPh}]$ ($\text{fc}' = (\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3\text{R})$, R = CHMeNMe₂; $\alpha = 22.9$, $\delta = 162.5$, $\beta = 32.8$ und $\theta = 87.90(7)^\circ$)^[7]. Anscheinend ist bisher als einziges Metalla[1]ferrocenophan $\text{fc}[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2]$ **7** ($\alpha = 6.0$, $\delta = 177.27(8)^\circ$)^[8] strukturell charakterisiert worden^[8]; der Metall-Metall-Abstand, $d(\text{Fe}-\text{Zr}) = 296.21(5)$ pm, könnte auf eine schwach bindende Wechselwirkung hindeuten.



Während inzwischen eine ansehnliche Zahl von [1]Ferrocenophanen zugänglich ist, wurde die Isolierung des ersten [1]Ruthenocenophans $\text{rc}[\text{SiMe}_2]$ erst 1994 erwähnt^[9]; auch die ersten [2]Ruthenocenophane wurden kürzlich von Ian Manners und seiner Gruppe beschrieben^[10, 11]. Da sich der intramolekulare Abstand d zwischen den beiden Cp-Ringen in den Stamm-Metalocenen MCp_2 **8a–c** von Ferrocen zu Ruthenocen und Osmocen vergrößert, sollte die Verzerrung in den entsprechenden [1]- und [2]Metalocenophanen in dieser Reihenfolge zunehmen. Das mag erklären, warum Dichlordimethylsilan Me_2SiCl_2 mit 1,1'-Dilithioferrocen fcLi_2 zu $\text{fc}[\text{SiMe}_2]$ **1** reagiert^[12], während die entsprechende Reaktion mit 1,1'-Dilithioruthenocen rcLi_2 bevorzugt zu Oligomeren und Polymeren führt. Die zweikernigen Bis(dimethylsila)[1.1]metalocenophane **9a, b** wurden auf einem anderen Wege synthetisiert [Gl. (a)]^[13]; es ist jedoch denkbar, daß kleine Mengen der gespannten einkernigen Monomere $\text{fc}[\text{SiMe}_2]$ **1** und $\text{rc}[\text{SiMe}_2]$ ^[9] unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls entstehen.



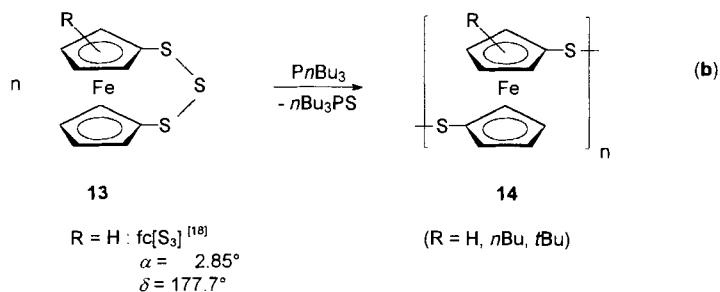
In allen Fällen (**2, 10–12**), in denen analoge [2]Ferrocenophane und [2]Ruthenocenophane strukturanalytisch charakterisiert wurden, ist der Rutheniumkomplex stärker gespannt^[13]. Wie erwartet, besteht eine nahezu lineare Beziehung zwischen den Verzerrungswinkeln α und δ in [1]- und [2]Metalocenophanen.



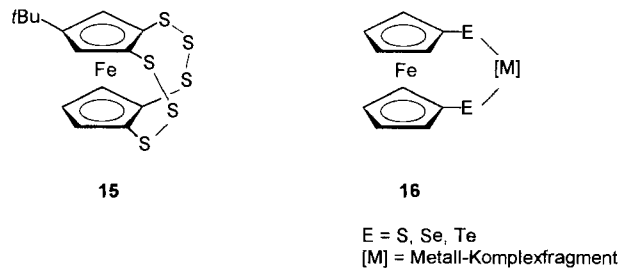
Durch ringöffnende Polymerisation des hochgespannten Monomers $\text{fc}[\text{S}]$ **6** sollte Poly(ferrocenylensulfid) $[\text{fcS}]_n$ zugänglich sein. Ein gelbes Produkt dieser Zusammensetzung wurde schon früher bei der Reaktion von 1,1'-Diiodferrocen fcI_2 mit dem Kupfersalz von 1,1'-Dimercaptoferrocen $\text{fc}(\text{SCu})_2$ in siedendem Pyridin erhalten^[17]; es ist in allen gängigen Solventien unlöslich. Offenbar sind Substituenten an den Fünfringen erforderlich, damit handhabbare Ferrocen-Polymere mit Schwefelbrücken entstehen, die als neue Materialien wegen der in regel-

mäßigen Abständen angeordneten Eisenzentren besondere Eigenschaften aufweisen könnten.

Eine modifizierte ringöffnende Polymerisation, die zu Poly(ferrocenylendisulfid) $[\text{fcS}_2]_n$ **14** ($\text{R} = \text{H}$) führt, ist von T. B.



Rauchfuss et al.^[19–22] entdeckt worden [Gl. (b)]. Ausgehend von den nicht gespannten 1,2,3-Trithia[3]ferrocenophanen **13** läßt sich mit PnBu_3 das mittlere Schwefelatom entfernen, wobei die eindimensionalen Makromoleküle **14** gebildet werden; wiederum sind Substituenten an den Fünfringen erforderlich, damit lösliche Produkte entstehen. Wenn 4-*tert*-Butyl-1,1',2,2'-bis(1,2,3-trithia[3])ferrocenophan **15** als Monomer eingesetzt wird, können dreidimensionale Riesennetzwerke mit Disulfidbrücken erhalten werden^[21].



Trotz aller synthetischen Erfolge in der Chemie der verbogenen Sandwich-Verbindungen bleiben einige Fragen offen. Diskussionspunkte sind etwa die gestörten intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Eisenzentren und den Cyclopentadienylringen oder die möglichen Kontakte zwischen dem Eisenatom und den brückenständigen Elementen. Ein attraktives Synthesziel wird in naher Zukunft die Herstellung polymerer Materialien mit unterschiedlichen Metallzentren sein, die entweder aus Metalla[1]ferrocenophanen^[8, 23] oder aus [3]Ferrocenophanen **16**, die Übergangsmetall-Komplexfragmente in der Brücke enthalten, gebildet werden können (vgl. Lit.^[24]).

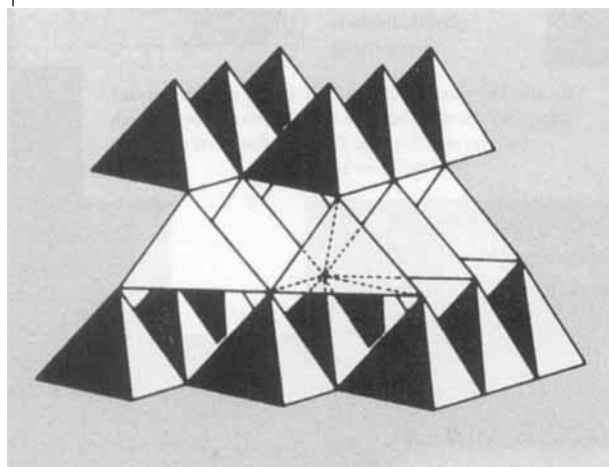
Stichworte: Eisenverbindungen · Metalocenophane · Polymerisationen · Rutheniumverbindungen · Sandwichkomplexe

- [1] I. Manners, *Ring-Opening Polymerization of Metalocenophanes: A New Route to Transition Metal-Based Polymers* (*Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131–168); I. Manners, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, *93/94*, 143–151.
- [2] V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983–1987.
- [3] W. Finckh, B.-Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823–829.
- [4] C. Angelakos, D. B. Zamble, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Inorg. Chem.* **1974**, *33*, 1709–1718.

- [5] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1633–1635; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1506–1508.
- [6] a) H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402–2406; b) *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91–101.
- [7] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128–135.
- [8] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817–1822.
- [9] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, *93/94*, 361–362.
- [10] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019–1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989–991.
- [11] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703–3710.
- [12] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501–6506.
- [13] M. Herberhold, T. Bärtl, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, im Druck.
- [14] J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035–7036.
- [15] M. Burke Laing, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 373–381.
- [16] W. Milius, Universität Bayreuth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] J. C. W. Chien, R. O. Gooding, C. P. Lillya, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1983**, *49*, 107–111.
- [18] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, *2*, 107–114.
- [19] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926–1927.
- [20] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1993**, *34*, 351–353.
- [21] C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1319–1321.
- [22] T. B. Rauchfuss, C. P. Galloway, *Phosphorus Sulfur Silicon* **1994**, *93/94*, 117–128.
- [23] R. Broussier, A. Da Rold, M. Kubicki, B. Gautheron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 951–958.
- [24] M. Herberhold, *Ferrocenophane Compounds Containing Heteroelements in Ferrocenes, Homogeneous Catalysis – Organic Synthesis – Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 219–278.

Anthony R. West

Grundlagen der Festkörperchemie



1992. XIII, 455 Seiten. Broschur.
DM 58,-. ISBN 3-527-28103-7

Die Festkörperchemie, längst eine interdisziplinäre Wissenschaft, ist auch heute für Studierende der Chemie zunehmend wichtig. Herkömmliche Lehrbücher der Anorganischen Chemie tragen dieser Entwicklung jedoch bisher kaum Rechnung.

Dieses Buch schafft hier Abhilfe. Knapp, doch gründlich und umfassend beschreibt es die Grundlagen der Festkörperchemie:

- Kristallsysteme und Strukturtypen
- Bindung in Festkörpern
- Defekte
- Phasendiagramme
- Strukturaufklärung

Dabei werden neben klassischen Beugungsmethoden auch moderne Verfahren wie z. B. Mikroskopie, NMR, EPR und Elektronenspektroskopie intensiv behandelt. Schließlich schafft dieses Buch eine Basis für das Verständnis aktueller Schlagworte wie Organische Metalle, Supraleiter und Laser und damit die Voraussetzung für einen tiefen Einstieg in dieses faszinierende dynamische Gebiet und seine Nachbardisziplinen.

Preisänderungen vorbehalten. Bitte bestellen Sie bei Ihrer Buchhandlung oder bei:

VCH, Postfach 1011 61, D-69451 Weinheim · VCH, Hardstrasse 10, Postfach, CH-4020 Basel
VCH, 8 Wellington Court, Cambridge CB1 1HZ, UK · VCH, 220 East 23rd Street, New York, NY 10010-4606, USA

