

Zur Komplexchemie von Cyclopentadienyl-Liganden mit Oligoethylenglycolether-Tentakeln[☆]

Ulrich Siemeling*, Beate Neumann und Hans-Georg Stammer

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, W-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 3. November 1992

Key Words: Cyclopentadienyl ligands, functionalized / Tentacle ligands / Stannanes, tentacle-bearing / Ferrocenes, tentacle-bearing / Ferrocenophanes

On the Complex Chemistry of Cyclopentadienyl Ligands with Oligoethylene Glycol Ether Tentacles^{*}

The potassium cyclopentadienides $\text{KCp}'[\text{SiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3]_n$ (**2**) react with trimethyltin chloride to give the respective stannanes $\text{Me}_3\text{SnCp}'[\text{SiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3]_n$ (**3a–e**). Reaction of **2a–e** with iron(II) chloride affords the ferrocenes $\text{Fe}\{\text{Cp}'[\text{SiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3]_n\}_2$ (**4a–e**), which are soluble in solvents of all polarities. **4a–d** were investigated with respect to their ability to act as podands for alkaline metal cations. **4c, d** prove to be much better podands than **4a, b, 4a,**

c show a certain selectivity for K^+ , **4b, d** show a preference for Cs^+ . Without rigorous exclusion of moisture, **4e** yields the tetrasiladioxa[3](1,1')][3](3,3')ferrocenophane **5** upon prolonged standing at room temperature. The structure of **5** was determined by a single-crystal X-ray diffraction study. The molecule is essentially unstrained with the cyclopentadienyl rings being exactly parallel to each other; the distance between the iron atom and the ring centroid is 165 pm.

Vor kurzem wurde über die Darstellung von Cyclopentadienyl-Systemen des Typs $\text{HCp}'[\text{SiMe}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OCH}_3]_n$ (**1**) berichtet^[1]. Liganden dieser Art sind aus mehreren Gründen von großem Interesse: Der Oligoethylenglycolether-Tentakel kann reaktive Metallzentren, die in der Regel fest an die Cyclopentadienyl-Einheit des Liganden gebunden sind, durch eine zusätzliche, schwache bis mäßig starke intramolekulare Koordination „reversibel“ stabilisieren; dieses Prinzip der hemilabilen Koordination wird schon seit einiger Zeit auf dem Gebiet der Phosphanether-Liganden ausgenutzt^[2]. Im Bereich der Cp-Chemie sind bislang vor allem Vertreter mit starker zusätzlicher Donorfunktionalität, also z. B. Phosphan- oder Amino-Gruppen, bekannt geworden^[3]; Ether-funktionalisierte Cyclopentadienyl-Systeme sind hingegen rar^[4]. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Oligoethylenglycolether-Tentakel ist deren allgemein solubilisierende Funktion. Die Amphiphilie dieser Substituenten bewirkt, daß diese Eigenschaft in Lösungsmitteln aller Polaritäten zum Tragen kommt^[5], so daß z. B. auch Organometall-Chemie in wäßrigem Medium^[6] mit derartig funktionalisierten Liganden vorstellbar ist. Weiterhin zeigen tentakeltragende Moleküle ganz allgemein supramolekulare

Eigenschaften; gut dokumentiert ist z. B. die Fähigkeit der Tentakel, als Podand zu wirken^[5].

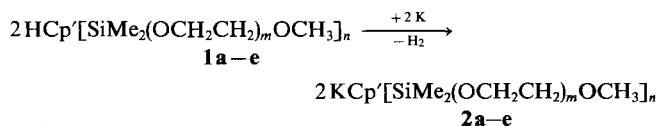
Es sollen hier erste Ergebnisse aus der Komplexchemie der genannten Liganden vorgestellt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Cyclopentadiene **1a–e** sind durch Umsetzung mit Kalium in einem inerten Lösungsmittel (vorzugsweise Toluol) problemlos metallierbar. Die entsprechenden Kaliumcyclopentadienide **2a–e** sind in warmem Toluol oder Benzol leicht löslich; Verbindung **2e** löst sich in diesen Solventien bereits bei Raumtemperatur mäßig gut. Dies deutet darauf hin, daß **2a–e** in Lösung im wesentlichen monomer vorliegen. In der Tat ergibt eine exemplarisch mit Verbindung **2b** durchgeführte Molmassenbestimmung (kryoskopisch in Benzol) mit 370.7 gmol^{-1} annähernd den für das Monomer berechneten Wert (324.5 gmol^{-1}).

Kurz oberhalb des Gefrierpunkts trübt sich die zuvor klare Lösung von **2b** in Benzol. Dies ist vermutlich auf die Bildung schwerlöslicher Koordinationspolymere zurückzuführen (vgl. die etwas zu hohe gefundene Molmasse). Diese gehen auch beim Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur nicht mehr vollständig in Lösung; bei Temperaturen oberhalb von ca. 35°C klärt sich die Lösung. Der gesamte Vorgang ist reversibel und kann beliebig oft wiederholt werden.

Das Vorliegen hauptsächlich monomerer Einheiten wird durch eine intramolekulare Koordination des Tentakels an das Kalium-Zentrum des Komplexes bewirkt. Diese intramolekulare Adduktbildung wurde für Verbindung **2b** mittels dynamischer ^{13}C -NMR-Spektroskopie näher untersucht: Während im bei 30°C gemessenen Spektrum für jedes C-Atom des Tentakels ein scharfes Signal beobachtet wird,



	Cp'	m	n
a	C ₅ H ₄	2	1
b	C ₅ H ₄	3	1
c	C ₃ Me ₄	2	1
d	C ₃ Me ₄	3	1
e	C ₅ H ₃	2	2

erkennt man bei höheren Temperaturen eine zunehmende Verbreiterung der beiden Signale bei $\delta = 61.3$ und 73.0 (Abb. 1).

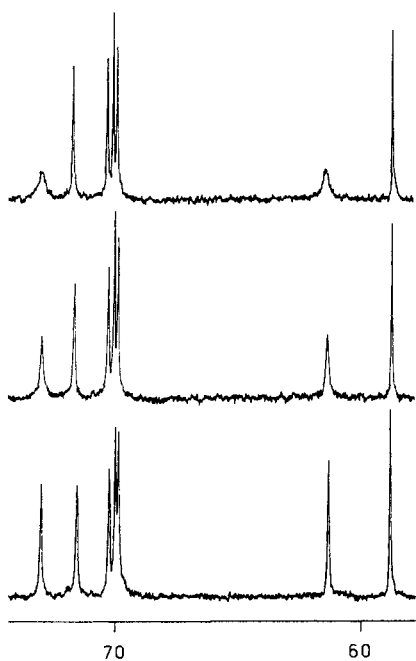


Abb. 1. „Tentakelbereich“ des ^{13}C -NMR Spektrums von **2b**, gemessen bei 30 (unten), 60 (Mitte) und 80°C (oben) in C_6D_6 (δ -Skala)

Weder für das freie Cyclopentadien **1b** noch für das sich davon ableitende Ferrocen **4b** (siehe unten) wird eine Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren gefunden. Mangels eines Lewis-aciden Zentrums ist in diesen Verbindungen keine Koordination des Tentakels zu erwarten.

Die Koordination des Tentakels an das Kalium-Zentrum von **2b** geht einher mit einer Hochfeldverschiebung des im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung bei höchstem Feld erscheinenden Methylen-Gruppen-Signals: Dessen chemische Verschiebung liegt für **1b** und **4b** (keine Tentakelkoordination) bei $\delta = 62.7$ ^[7] bzw. 62.6 , für **2b** hingegen, wie erwähnt, bei $\delta = 61.3$ (alle Werte für Messungen in C_6D_6). Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale von **2b** mit denen von $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ läßt eine relativ sichere Zuordnung der beiden sich bei Temperaturerhöhung verbreiternden Signale zu: Das an die Me_3SiO -Einheit von (Methoxy)ethoxytrimethylsilan gebundene C-Atom ergibt ein Resonanz-Signal bei $\delta = 62.14$, das an die MeO -Einheit gebundene C-Atom hingegen ein Resonanz-Signal bei $\delta = 74.28$ ^[8]. Diese Werte liegen so dicht bei denen der Temperaturabhängigkeit zeigenden Signale von **2b**, daß letztere mit hoher Wahrscheinlichkeit der Gruppierung $\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ zugeordnet werden können. Dies ist auch chemisch sinnvoll: Bei einer (intramolekularen) Koordination des Tentakels wird die Flexibilität gerade dieser Einheit drastisch herabgesetzt.

Da es sich im Falle von Verbindung **2b** um eine relativ lose Koordination handelt, dissoziiert die koordinierte Ether-Gruppierung bei höherer Temperatur bereits merklich vom Metall-Zentrum ab, wodurch sich die Flexibilität

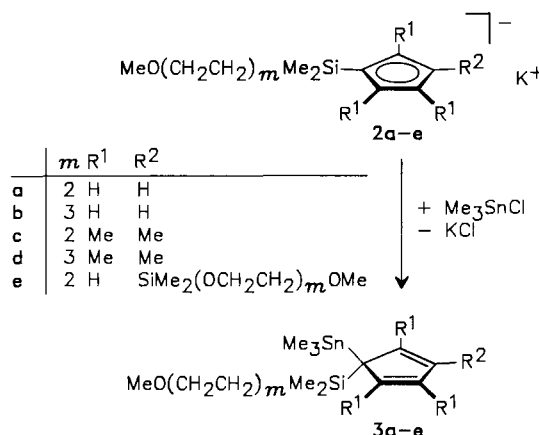
der $\text{SiMe}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -Einheit wieder deutlich erhöht; diese Moleküldynamik kommt in der beschriebenen Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums von **2b** zum Ausdruck.

Versuche, die Verbindungen **1a–e** mit *n*-Butyllithium zu lithieren oder mit Thalliummethylat in die entsprechenden Thallium-Derivate zu überführen, scheitern an der Labilität der Cyclopentadien-Silicium-Bindung: Anstatt einer Deprotonierung der Cyclopentadien-Einheit erfolgt ein nucleophiler Angriff des *n*-Butyl- bzw. Ethylat-Anions am Silicium-Atom nebst anschließender Abspaltung des jeweiligen Lithium- bzw. Thallium-cyclopentadienids. Ähnliche Beobachtungen wurden jüngst von Plenio an Oligo(cyclopentadienyl)silanen gemacht^[9].

Auch die Umsetzung von **1a–e** mit Octacarbonyldicobalt verläuft hauptsächlich unter Cp–Si-Bindungsspaltung; vergleichbare Ergebnisse wurden kürzlich von Heck et al. publiziert^[10].

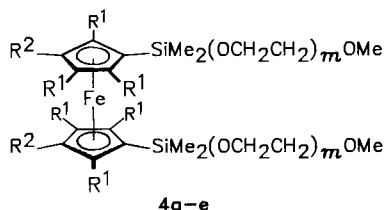
Die Kalium-Verbindungen **2a–e** lassen sich mit Chlortrimethylstannan glatt zu den entsprechenden Zinn-Verbindungen **3a–e** umsetzen (Schema 1).

Schema 1. Darstellung der Stannane **3a–e** (es ist nur das jeweilige Hauptisomer abgebildet)



Die Produkte sind hochsiedende, ölige Flüssigkeiten, die mit Ausnahme von **3e** nach Destillation in guten Ausbeuten analysenrein erhalten werden; **3e** zersetzt sich aufgrund des zu hohen Siedepunktes bei einem Versuch der Destillation im Vakuum, kann aber durch Chromatographie in befriedigender Reinheit erhalten werden. Die Stannane **3a–e** zeigen das erwartete moleküldynamische Verhalten^[11]: Bedingt durch auf der NMR-Zeitskala schnelle [1,2]-Verschiebungen der Trimethylstannyl-Einheit erhält man beispielsweise im ^{29}Si -NMR-Spektrum von Verbindung **3e** nur ein Signal bei $\delta = 7.2$ für die beiden Silyl-Gruppen. Gleichzeitig liegt das Signal für die an diese Gruppen gebundenen Ring-C-Atome im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum als breites Singulett geringer Intensität bei $\delta = 101.7$ und damit zwischen den für allylische und vinyllische C-Atome in Cyclopentadienen üblichen Werten. Die drei anderen Ring-C-Atome ergeben leicht verbreiterte Dublett-Resonanz-Signale bei $\delta = 131.5$ bzw. 142.4 .

Bringt man Eisen(II)-chlorid bei 0°C in THF mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Kalium-Verbindung **2a–e** zur Reaktion, so erhält man die Ferrocene **4a–e**.



	<i>m</i>	R ¹	R ²
a	2	H	H
b	3	H	H
c	2	Me	Me
d	3	Me	Me
e	2	H	SiMe ₂ (OCH ₂ CH ₂) <i>m</i> OMe

Die nur einen Tentakel pro Cp-Einheit tragenden Verbindungen **4a–d** fallen bereits als Rohprodukt recht rein an. Die permethylierten Ferrocene **4c** und **4d** enthalten laut Massenspektrum allerdings geringe Mengen der jeweiligen gemischten Ferrocene (C₃H₄MeFe)(C₅H₄SiMe₂OR). Eine derartige Verunreinigung liegt beim Rohprodukt der Reaktion von Eisen(II)-chlorid mit **2e** im Bereich von 40%; weiterhin findet man deutliche Mengen des symmetrischen Ferrocens Fe(C₅H₄SiMe₂OR)₂. Verbindung **4e** kann aus dem Rohprodukt durch Chromatographie analysenrein isoliert werden. Wie die Abspaltung eines Tentakels sowie dessen Ersatz durch ein Wasserstoff-Atom bei der Reaktion von **2b**, **2d** und **2e** mit Eisen(II)-chlorid vonstatten geht, ist zur Zeit noch ungeklärt. Eine ähnliche Desilylierung findet man auch beim Versuch der Darstellung von Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen aus Eisen(II)-chlorid und Tris(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium bei Raumtemperatur^[12]. Eine weitgehende Unterdrückung dieses Reaktionsweges gelingt in diesem Fall durch eine drastische Herabsetzung der Reaktionstemperatur. Ein solcher Effekt konnte im Falle von Verbindung **4e** jedoch nicht erzielt werden.

Aus **4e** entsteht im Verlauf mehrerer Monate durch langsame Hydrolyse nebst intramolekularer Disiloxan-Bildung fast quantitativ das Dioxatetrasil[3](1,1′)[3](3,3′)ferrocenophan **5**, das in Form oranger Kristalle anfällt. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde NMR-spektroskopisch Diethylenglycolmonomethylether identifiziert. Die Struktur von Verbindung **5** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt und ist in Abb. 2 gezeigt.

Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle, die auf zwei verschiedenen Inversionszentren liegen. Innerhalb der Fehlergrenze ist die Struktur beider Moleküle gleich. Sie ist im wesentlichen ungespannt: Bindungslängen und -winkel liegen sämtlich im „normalen“ Bereich. Der Si(1)–O(1)–Si(2)-Winkel liegt mit 142.8(1)° am unteren Ende der für Disiloxane typischen Region^[13]. Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe sind gestaffelt angeordnet. Ihre „besten Ebenen“ liegen parallel zueinander, wobei der Abstand der Ringmittelpunkte zum Eisen-Zentrum 165 pm beträgt; dies entspricht in guter Näherung

den Verhältnissen im Ferrocen^[14]. Im Unterschied dazu schließen die Cyclopentadienyl-Ringe im [3](1,1′)[3](3,3′)-Ferrocenophan einen Winkel von 9.6° ein, und der Abstand der Ringmittelpunkte zum Eisen-Zentrum beträgt lediglich 160 pm^[15]; dies ist Ausdruck der im Vergleich zu **5** wesentlich höheren Spannung des Moleküls.

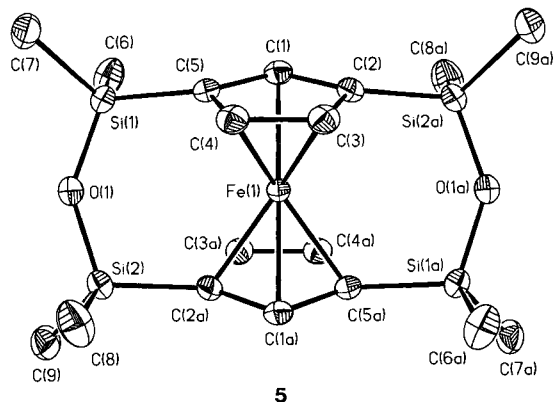


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.436(3), C(2)–C(3) 1.432(3), C(3)–C(4) 1.408(4), C(4)–C(5) 1.430(3), C(1)–C(5) 1.437(3), Si(1)–C(5) 1.861(3), Si(1)–O(1) 1.637(2), Si(1)–C(6) 1.851(3), Si(1)–C(7) 1.852(3), Si(2)–C(2a) 1.862(2), Si(2)–O(1) 1.640(2), Si(2)–C(8) 1.848(3), Si(2)–C(9) 1.851(4); Si(1)–O(1)–Si(2) 142.8(1), O(1)–Si(1)–C(5) 109.6(1), O(1)–Si(2)–C(2a) 107.9(1)

Die Ferrocene **4a–e** sind sämtlich sowohl in stark polaren als auch in unpolaren organischen Solventien sehr gut löslich. In reinem Wasser sind sie nicht, in Wasser/Methanol (1:1) mäßig löslich (Ferrocen selbst ist in diesem Medium unlöslich).

Die Fähigkeit der Ferrocene **4a–d** zur Komplexbildung von Alkalimetall-Kationen wurde nach der Pedersenschen Pikrat-Extraktionsmethode^[16] untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Prozentuale Extraktion von Alkalimetall-pikraten von der wäßrigen in die organische Phase durch **4a–d**; **4a–d**: jeweils 10^{−2} M (in Dichlormethan); Pikrinsäure: 7 × 10^{−5} M; Alkalimetallchloride: 10^{−1} M (jeweils in Wasser)

	Li	Na	K	Rb	Cs
4a	0.3	2.2	3.1	2.5	2.3
4b	2.3	3.0	3.8	4.4	5.4
4c	12.6	20.2	21.1	20.2	18.2
4d	76.1	85.6	87.2	88.5	89.5

Man erkennt deutlich folgende Effekte: Erstens ist die Po-dandwirkung der Ferrocene mit permethylierter Cp-Einheit (**4c**, **d**) viel besser als die der keine Methyl-Gruppen tragenden Ferrocene (**4a**, **b**). Zweitens besitzt innerhalb der Paare mit identischer Ringsubstitution (**4a**, **b** und **4c**, **d**) dasjenige Ferrocen, welches die größere Anzahl O-Atome (vier) pro Tentakel aufweist (**4b**, **d**), die besseren Komplexbildungseigenschaften gegenüber Alkalimetall-Kationen. Drittens zeigen diese Ferrocene eine Präferenz für große Kationen (Rb,

Cs), während die Ferrocene mit nur drei O-Atomen pro Tentakel eine gewisse Kalium-Selektivität aufweisen.

Zur Erklärung der erstgenannten Effekte lassen sich vornehmlich elektrostatische Gründe anführen^[17]: Die Elektrodendichte in der Ferrocen-Einheit der permethylierten Verbindungen **4c** und **4d** ist deutlich höher als in der Ferrocen-Einheit der nicht methylierten Verbindungen **4a** und **4b**. Dies kommt sehr gut in der chemischen Verschiebung des jeweiligen ²⁹Si-NMR-Signals zum Ausdruck: Verglichen mit **4a**, **b** ist das Signal von **4c**, **d** ca. 3 ppm zu tiefem Feld verschoben^[18]. Ein durch die Tentakel koordiniertes Kation unterliegt mithin in den nicht methylierten, elektronenärmeren Ferrocenen **4a**, **b** einer deutlich größeren Coulomb-Abstoßung durch das positiv geladene Eisen-Zentrum. Im Falle der Verbindungen mit vier O-Atomen pro Tentakel kann die Hexa-Koordination eines Kations prinzipiell eine OCH₂CH₂-Einheit weiter vom Ferrocen-Kern entfernt stattfinden als bei den Verbindungen mit drei O-Atomen pro Tentakel, so daß bei letzteren ebenfalls eine größere Coulomb-Abstoßung resultieren sollte. Die gefundenen Ionen-selektivitäten können durch übliche Größeneffekte erklärt werden^[5].

Verglichen mit den durch nachträgliche Derivatisierung von Ferrocen erhältlichen Verbindungen des Typs Fe[-C₅H₄(OCH₂CH₂)_nOMe]₂ (*n* = 2, 3)^[19] sind die Ferrocene **4a**, **b** recht schwache Podanden für Alkalimetall-Kationen, da erstere bereits in zehnmal geringerer Konzentration die von **4a**, **b** gezeigten prozentualen Extraktionswerte erreichen; die permethylierten Ferrocene **4c**, **d** bilden hingegen deutlich stabilere Podate mit diesen Ionen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. P. Jutzi für sein wohlwollendes Interesse und seine stetige Förderung und Frau cand. chem. A. Lichte für ihre präparative Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt; verwendete Lösungsmittel, Chemikalien und Geräte waren entsprechend vorbereitet. — NMR: Bruker AM 300 (300.133 MHz, ¹H, ext. TMS; 75.453 MHz, ¹³C, ext. TMS; 59.595 MHz, ²⁹Si, ext. TMS; 111.817 MHz, ¹¹⁹Sn, ext. Me₄Sn). — MS: Varian CH5 (70 eV); es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — UV: Shimadzu UV-160 A. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen) und mikroanalytisches Laboratorium der Universität Bielefeld.

Darstellung von 2b zwecks NMR-spektroskopischer Untersuchungen: In einem zugeschmolzenen 10-mm-NMR-Rohr läßt man 80.0 mg (2.05 mmol) Kalium und 586 mg (2.05 mmol) **1b** in 1.9 ml C₆D₆ 2 d bei 70°C reagieren. Es resultiert eine blaßgelbe, klare Lösung; Ausb. quantitativ. — ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = -0.9 (SiMe₂), 58.8 (OMe), 61.3 (SiMe₂OCH₂CH₂), 69.9, 70.0, 70.2, 71.6 (je CH₂), 73.0 (SiMe₂OCH₂CH₂), 108.7 (quart. Ring-C), 108.8, 113.0 (je CH).

Darstellung von 2b zwecks kryoskopischer Molmassenbestimmung: In einem mit Young-Hahn verschlossenen 100-ml-Rundkolben läßt man 40.0 mg (1.02 mmol) Kalium und 293 mg (1.02 mmol) **1b** in 25.0 ml Benzol unter magnetischem Rühren ca. 12 h bei 70°C reagieren. Es resultiert eine blaßgelbe, klare Lösung, die für

die kryoskopische Molmassenbestimmung benutzt wird. — C₁₄H₂₅KO₄Si (324.5); Molmasse 370.7 (kryoskopisch in Benzol).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Stannane 3a–e: Zu 860 mg (22.0 mmol) Kalium-Sand in 35 ml Toluol gibt man 22.0 mmol des jeweiligen Cyclopentadiens **1** und läßt ca. 12 h bei 70°C rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemp. fügt man eine Lösung von 4.40 g (22.1 mmol) Chlortrimethylstannan in 10 ml Toluol hinzu und läßt 1 h rühren. Man entfernt Leichtflüchtiges i. Vak., extrahiert den Rückstand mit 50 ml *n*-Hexan, filtriert vom unlöslichen Niederschlag ab und wäscht diesen mit 10 ml *n*-Hexan. Das Filtrat wird i. Vak. eingengt und im Falle von **3a–d** das so erhaltene Rohprodukt über eine kurze Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert; **3e** wird chromatographisch gereinigt (Florisil; Eluens: *n*-Hexan):

3a: Ausb. 5.75 g (65%), Sdp. 88–96°C/10⁻² mbar. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.01 (s, 9H, SnMe₃), 0.06 (s, 6H, SiMe₂), 3.35 (s, 3H, OMe), 3.47–3.65 (m, 8H, CH₂), 6.46–6.56 (m, 4H, CH). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -7.7 (SnMe₃), -1.7 (SiMe₂), 58.9 (OMe), 61.4 (CH₂), 67.9 (quart. Ring-C), 70.4, 72.0, 72.5 (je CH₂), 125.0, 131.5 (je CH). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 9.5. — ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 18.9. — MS: *m/z* (%) = 406 (1.8) [M⁺(¹²⁰Sn)], 391 (22) [M⁺(¹²⁰Sn) - Me], 177 (20) [SiMe₂(OCH₂CH₂)₂OMe⁺], 165 (34) [¹²⁰SnMe₃⁺], 103 (40) [CH₂CH₂OCH₂CH₂OMe⁺], 59 (100) [CH₂CH₂OMe⁺]. — C₁₅H₃₀O₃SiSn (405.2); ber. C 44.46, H 7.46; gef. C 44.78, H 7.61.

3b: Ausb. 5.93 g (60%), Sdp. 108–110°C/10⁻³ mbar. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.01 (s, 9H, SnMe₃), 0.06 (s, 6H, SiMe₂), 3.35 (s, 3H, OMe), 3.46–3.64 (m, 12H, CH₂), 6.46–5.56 (m, 4H, CH). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -7.6 (SnMe₃), -1.7 (SiMe₂), 58.8 (OMe), 62.0 (CH₂), 67.9 (quart. Ring-C), 70.4, 70.5, 71.8, 72.3 (je CH₂), 125.0, 131.5 (je CH). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 9.4. — ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 18.9. — MS: *m/z* (%) = 450 (1.5) [M⁺(¹²⁰Sn)], 435 (20) [M⁺(¹²⁰Sn) - Me], 221 (20) [SiMe₂(OCH₂CH₂)₃OMe⁺], 165 (33) [¹²⁰SnMe₃⁺], 103 (42) [CH₂CH₂OCH₂CH₂OMe⁺], 59 (100) [CH₂CH₂OMe⁺]. — C₁₇H₃₄O₄SiSn (449.2); ber. C 45.45, H 7.63; gef. C 45.79, H 7.77.

3c: Ausb. 6.33 g (62%), Sdp. 110–115°C/10⁻³ mbar. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.06 (s, 9H, SnMe₃), -0.04 (s, 6H, SiMe₂), 1.80, 1.92 (je s, je 6H, C₅Me₄), 3.34 (s, 3H, OMe), 3.49–3.67 (m, 8H, CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -8.2 (SnMe₃), -1.3 (SiMe₂), 11.1, 14.3 (je C₅Me₄), 58.8 (allyl. Ring-C), 59.0 (OMe), 61.4 (CH₂), 70.4, 71.9, 72.5 (je CH₂), 131.3, 134.0 (je vinyl. Ring-C). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 12.3. — ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 24.2. — MS: *m/z* (%) = 435 (1.0) [M⁺(¹²⁰Sn) - Me], 177 (18) [SiMe₂(OCH₂CH₂)₂OMe⁺], 165 (12) [¹²⁰SnMe₃⁺], 103 (52) [CH₂CH₂OCH₂CH₂OMe⁺], 59 (100) [CH₂CH₂OMe⁺]. — C₁₉H₃₈O₃SiSn (461.3); ber. C 49.47, H 8.30; gef. C 49.63, H 8.25.

3d: Ausb. 7.51 g (65%), Sdp. 140–144°C/10⁻³ mbar. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.06 (s, 9H, SnMe₃), -0.03 (s, 6H, SiMe₂), 1.81, 1.92 (je s, je 6H, C₅Me₄), 3.35 (s, 3H, OMe), 3.49–3.66 (m, 12H, CH₂). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = -8.2 (SnMe₃), -1.4 (SiMe₂), 11.0, 14.2 (je C₅Me₄), 58.8 (allyl. Ring-C), 58.9 (OMe), 61.4 (CH₂), 70.5, 70.6, 71.9, 72.5 (je CH₂), 131.3, 133.9 (je vinyl. Ring-C). — ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 12.3. — ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 24.0. — MS: *m/z* (%) = 503 (1.0) [M⁺(¹²⁰Sn) - Me], 221 (19) [SiMe₂(OCH₂CH₂)₃OMe⁺], 165 (12) [¹²⁰SnMe₃⁺], 103 (54) [CH₂CH₂OCH₂CH₂OMe⁺], 59 (100) [CH₂CH₂OMe⁺]. — C₂₂H₄₂O₄SiSn (517.4); ber. C 51.08, H 8.18; gef. C 50.18, H 8.39.

3e: Ausb. 9.22 g (72%), — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0.02 (s, 9H, SnMe₃), 0.05 (s, 12H, SiMe₂), 3.34 (s, 3H, OMe), 3.48–3.67 (m, 16H, CH₂), 6.62 (d, ⁴J = 1.7 Hz, 2H, CH), 6.74 (t, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -7.3 (q, ¹J = 131 Hz, SnMe₃), -1.3 (q, ¹J = 120 Hz, SiMe₂), 58.9 (q, ¹J = 141 Hz, OMe), 62.1 (t, ¹J = 143

Hz, CH₂), 70.4 (t, ¹J = 142 Hz, CH₂), 71.9 (t, ¹J = 145 Hz, CH₂), 72.5 (t, ¹J = 147 Hz, CH₂), 101.7 (br. s, Si-subst. Ring-C), 131.5 (d, ¹J = 162 Hz, CH), 142.4 (d, ¹J = 167 Hz, CH). – ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 7.2. – ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 19.6. – Es konnte kein aussagekräftiges Massenspektrum erhalten werden. – C₂₂H₄₆O₆Si₂Sn (581.5): ber. C 45.44, H 7.97; gef. C 46.46, H 8.35.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ferrocene 4a–e: Man tropft eine Lösung von 28.9 mmol des jeweiligen Kaliumcyclopentadienids **2** in 50 ml THF innerhalb 10 min zu einer eisgekühlten Suspension von 1.84 g (14.5 mmol) Eisen(II)-chlorid in 50 ml THF und läßt die Reaktionsmischung ca. 12 h bei Raumtemp. rühren. Man entfernt Leichtflüchtiges i. Vak., extrahiert den Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan, filtriert zur Entfernung des unlöslichen Niederschlags durch eine 2-cm-Schicht Florisil und entfernt das Solvens i. Vak. Im Falle von **4e** wird das Rohprodukt durch Blitzchromatographie gereinigt (Kieselgel; Eluens: Diethylether).

4a: Ausb. 5.54 g (71%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s, 12H, SiMe₂), 3.34 (s, 6H, OMe), 3.47–3.70 (m, 16H, CH₂), 4.08–4.28 (m, 8H, CH). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –1.4 (SiMe₂), 58.9 (OMe), 61.9 (CH₂), 69.0 (quart. Ring-C), 70.4 (CH₂), 71.7 (CH), 71.8, 72.3 (je CH₂), 73.2 (CH). – ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.2. – MS: *m/z* (%) = 538 (100) [M⁺], 297 (30) [M⁺ – C₅H₄SiMe₂(OCH₂CH₂)₂OMe], 59 (63) [CH₂CH₂OMe⁺]. – C₂₄H₄₂FeO₆Si₂ (538.6): ber. C 53.52, H 7.86; gef. C 53.50, H 7.74.

4b: Ausb. 7.15 g (79%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.35 (s, 12H, SiMe₂), 3.34 (s, 6H, OMe), 3.46–3.69 (m, 24H, CH₂), 4.08–4.28 (m, 8H, CH). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –1.4 (SiMe₂), 58.9 (OMe), 61.9 (CH₂), 68.9 (quart. Ring-C), 70.4, 70.5 (je CH₂), 71.7 (CH), 71.8, 72.3 (je CH₂), 73.2 (CH). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = –0.9 (SiMe₂), 58.6 (OMe), 62.6 (CH₂), 69.8 (quart. Ring-C), 70.8, 70.9 (je CH₂), 72.1 (CH), 72.3 (CH₂), 72.9 (CH₂), 73.7 (CH). – ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.1. – MS: *m/z* (%) = 626 (100) [M⁺], 341 (21) [M⁺ – C₅H₄SiMe₂(OCH₂CH₂)₂OMe], 59 (99) [CH₂CH₂OMe⁺]. – C₂₈H₅₀FeO₈Si₂ (626.7): ber. C 53.66, H 8.04; gef. C 53.85, H 8.09.

4c: Ausb. 7.08 g (75%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.26 (s, 12H, SiMe₂), 1.65 (br. s, 24H, C₅Me₄), 3.36 (s, 6H, OMe), 3.49–3.71 (m, 16H, CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 (SiMe₂), 10.2, 12.4 (je C₅Me₄), 59.0 (OMe), 61.2 (CH₂), 66.6 (Ring-C), 70.3, 71.9, 72.4 (je CH₂), 84.2, 85.0 (je Ring-C). – ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.0. – MS: *m/z* (%) = 650 (100) [M⁺], 59 (30) [CH₂CH₂OMe⁺]. – C₃₂H₅₈FeO₈Si₂ (650.8): ber. C 59.06, H 8.98; gef. C 59.17, H 9.00.

4d: Ausb. 7.51 g (70%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.27 (s, 12H, SiMe₂), 1.69 (br. s, 24H, C₅Me₄), 3.36 (s, 6H, OMe), 3.49–3.72 (m, 24H, CH₂). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 (SiMe₂), 10.2, 12.3 (je C₅Me₄), 58.9 (OMe), 61.2 (CH₂), 66.4 (Ring-C), 70.4, 70.5, 71.8, 72.3 (je CH₂), 83.8, 84.7 (je Ring-C). – ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 14.0. – MS: *m/z* (%) = 738 (100) [M⁺], 59 (94) [CH₂CH₂OMe⁺]. – C₃₆H₆₆FeO₈Si₂ (738.9): ber. C 58.52, H 9.00; gef. C 59.13, H 9.03.

4e: Ausb. 5.05 g (39%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.36 (s, 24H, SiMe₂), 3.35 (s, 6H, OMe), 3.47–3.69 (m, 32H, CH₂), 4.12 (s, 2H, CH), 4.21 (s, 4H, CH). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = –0.9, –0.6 (je SiMe₂), 59.0 (OMe), 61.9 (CH₂), 70.4, 70.5, 71.9, 72.3 (je CH₂), 72.8 (quart. Ring-C), 76.3, 80.1 (je CH). – ²⁹Si{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 11.8. – MS: *m/z* (%) = 890 (78) [M⁺], 59 (100) [CH₂CH₂OMe⁺]. – C₃₈H₇₄FeO₁₂Si₄ (891.2): ber. C 51.21, H 8.37; gef. C 51.90, H 8.44.

Octamethyldioxatetrasila[3](1,1')[3](3,3')ferrocenophan 5: Man bewahrt 2.23 g (2.50 mmol) **4e** mehrere Monate unter Luftzutritt bei Raumtemp. auf. Man erhält einen Kristallbrei, der durch Abpressen zwischen Filtrierpapier getrocknet wird; Ausb. 1.00 g (90%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25, 0.38 (je s, je 12H, SiMe₂), 4.19 (t, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, CH), 4.41 (d, ⁴J = 1.0 Hz, 2H, CH). – MS:

m/z (%) = 446 (100) [M⁺]. – C₁₈H₃₀FeO₂Si₄ (446.6): ber. C 48.41, H 6.77; gef. C 48.50, H 6.78.

Röntgenstrukturanalyse von 5: Tab. 2 enthält Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse, Tab. 3 die Atomparameter^[20]. Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, die C–H-Bindungslänge mit 0.931 Å bestimmt und fixiert. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde das Programmpaket Siemens SHELXTL PLUS (VMS) benutzt. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm XABS^[21]. Atomare Streufaktoren wurden der Literatur entnommen^[22].

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von 5

Formel: C₁₈H₃₀FeO₂Si₄; Molmasse: 446.6; Kristallgröße: 0.4 × 0.4 × 0.6 mm; Kristallfarbe: orange; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: P $\bar{1}$; *a* = 10.543(6), *b* = 10.856(5), *c* = 11.682(8); α = 74.43(5), β = 68.57(5), γ = 67.29(4)°, *V* = 1135.5(12) Å³; *Z* = 2; *d*_{ber.} = 1.306 gcm^{–3}; μ = 0.879 mm^{–1}; λ = 0.71073 Å; *F*(000) = 472; Diffraktometer: Siemens P₂; Meßmethode: ω-Scan; Meßtemperatur: 173 K; Strahlung: Mo-Kα₁; 2θ_{max} = 60°; gemessene Reflexe: 7003 (±*h*, ±*k*, ±*l*); unabhängige Reflexe: 6669 (*R*_{int} = 0.023); davon beobachtete Reflexe: 4953 [*F*_p > 5.0σ(*F*)]; verfeinerte Parameter: 350; Lösung der Struktur: Direkte Methoden; Position der H-Atome: berechnet; *R* = 0.034; *R*_w = 0.032; max. Restelektronendichte: 0.53 eÅ^{–3}.

Tab. 3. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Schwingungsparameter (Å² × 10³) von 5 [*U*(eq) ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten Tensors *U*_{ij}]

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	5000	5000	0	16(1)
Si(1)	7850(1)	2528(1)	621(1)	22(1)
Si(2)	6255(1)	4756(1)	2328(1)	23(1)
O(1)	7444(2)	3421(2)	1708(1)	31(1)
C(1)	6130(2)	3617(2)	–1189(2)	21(1)
C(2)	4641(2)	4102(2)	–1146(2)	21(1)
C(3)	3872(2)	3762(2)	124(2)	23(1)
C(4)	4853(2)	3112(2)	824(2)	23(1)
C(5)	6279(2)	3016(2)	30(2)	21(1)
C(6)	9405(3)	2846(3)	–669(3)	37(1)
C(7)	8263(3)	744(2)	1374(2)	32(1)
C(8)	4902(3)	4250(3)	3721(2)	42(1)
C(9)	7267(3)	5551(3)	2741(3)	37(1)
Fe(1')	10000	10000	5000	18(1)
Si(1')	7044(1)	9871(1)	7350(1)	24(1)
Si(2')	8525(1)	7569(1)	5720(1)	22(1)
O(1')	7357(2)	8524(2)	6772(1)	29(1)
C(1')	8012(2)	11246(2)	4854(2)	24(1)
C(2')	9064(2)	11861(2)	4113(2)	24(1)
C(3')	9790(2)	11990(2)	4887(2)	22(1)
C(4')	9114(2)	11438(2)	6131(2)	23(1)
C(5')	8021(2)	10960(2)	6120(2)	23(1)
C(6')	5079(3)	10717(3)	7787(3)	41(1)
C(7')	7678(3)	9394(3)	8736(2)	42(1)
C(8')	8846(3)	5810(3)	6541(3)	37(1)
C(9')	7782(3)	7845(3)	4427(3)	39(1)

Bestimmung der Extraktionskoeffizienten von 4a–d für Alkalimetall-Kationen: Gleiche Volumina (5 ml) einer Lösung des jeweiligen Ferrocens **4a–d** (10^{–2} M) in Dichlormethan und einer Lösung von Pikrinsäure (7 × 10^{–5} M) sowie dem jeweiligen Alkalimetallchlorid (10^{–1} M) in Wasser werden bei Raumtemperatur gemischt und durch heftiges Schütteln äquilibriert. Ebenso verfährt man mit reinem Dichlormethan und den jeweiligen wäßrigen Lösungen. Man bestimmt für jeden Extraktionsversuch die Extinktion der wäßrigen Phase beim Absorptionsmaximum für Pikrat (λ = 357 nm). Die prozentuale Extraktion (Extraktionskoeffizient) für ein spezifisches Alkalimetall-Kation entspricht dem Quotienten [(E₀ –

$E/E_0] \times 100$ (E_0 : Extinktion für die Extraktion der jeweiligen Alkalimetallchlorid/Pikrinsäure-Lösung mit reinem Dichlormethan; E : Extinktion für die entsprechende Extraktion mit jeweils 10^{-2} M **4a–d** in Dichlormethan).

☆ Herrn Professor Ekehard V. Dehmlow zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, C14–C18.

[2] A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27–110.

[3] Siehe z. B.: [3a] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2407–2410. — [3b] C. Charrier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, C41–C43. — [3c] D. M. Bensley, Jr., E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 93–102. — [3d] D. M. Bensley, Jr., E. A. Mintz, S. J. Sussangkarn, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4417–4419. — [3e] J. Szymoniak, J. Besançon, A. Dormond, C. Moïse, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1429–1432 sowie die dort zitierte Literatur. — [3f] T.-F. Wang, T.-Y. Lee, J.-W. Chou, C.-W. Ong, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 423, 31–38. — [3g] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Synthesis*, im Druck.

[4] [4a] Q. Huang, Y. Qian, W. Xu, M. Shao, Y. Tang, *Wuji Huaxue* **1985**, 1, 166–168; *Chem. Abstr.* **1986**, 105, 172640m. — [4b] Q. Huang, Y. Qian, *Synthesis* **1987**, 910–912. — [4c] D. Deng, C. Qian, G. Wu, P. Zengh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 880–881. — [4d] Q. Huang, Y. Qian, G. Li, Y. Tang, *Transition Met. Chem.* **1990**, 15, 483–485. — [4e] R. Fandos, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 59–60.

[5] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1989** sowie die dort zitierte Literatur.

[6] M. Barton, J. D. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1991**, 24, 43–67.

[7] U. Siemeling, unveröffentlichte Ergebnisse.

[8] J. Schraml, J. Pola, H. Jancke, G. Engelhardt, M. Černý, V. Chvalovský, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, 41, 360–367.

[9] H. Plenio, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2185–2190.

[10] J. Heck, K.-A. Kriebisch, H. Mellinghoff, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1753–1757.

[11] P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 983–996.

[12] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1899–1905.

[13] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. korrigierter Nachdruck der 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1991**, S. 1000.

[14] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometalchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 380.

[15] M. Hillman, J. D. Austin, *Organometallics* **1987**, 6, 1737–1743.

[16] C. J. Pedersen, *Fed. Proc.* **1968**, 27, 1305–1309.

[17] Ein sterischer Effekt der Methyl-Gruppen, etwa ein „Einrasten“, das zur kinetischen Stabilisierung des Podats führen würde, ist auszuschließen, da die Rotationsbarrieren von Ferrocen und Decamethylferrocen mit ca. 4 kJmol^{-1} beide außerordentlich klein sind. — [17a] A. Almenningsen, A. Haaland, S. Samdal, J. Brunvoll, J. L. Robbins, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 293–299. — [17b] D. Braga, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 633–665.

[18] Zum Vergleich: Der entsprechende $\Delta\delta$ -Wert für das Paar *p*-Methoxyphenyltrimethylsilan/*p*-Nitrophenyltrimethylsilan beträgt 2.43 ppm (R. L. Scholl, G. E. Maciel, W. K. Musker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6376–6385).

[19] S. Akabori, M. Ohtomi, M. Sato, S. Ebine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1455–1458.

[20] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56748, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[21] B. Moezzi, Dissertation, University of California, Davis, **1987**.

[22] *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham, England, **1974**.

[410/92]