

## Zwei- bis vierkernige starr silylverbrückte Ferrocene. Synthese, Cyclovoltammetrie und chemische Oxidation

H. Atzkern, J. Hiermeier, F.H. Köhler \* und A. Steck

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4,  
W-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 9. November 1990)

### Abstract

The reaction of 4,4,8,8-tetramethyltetrahydro-4,8-disila-*s*-indacenediyl dianion (L, **1**) and cyclopentadienyl anion (Cp) with solvated FeCl<sub>2</sub> gave the bridged dinuclear ferrocenes *anti*- and *syn*-CpFeLFeCp (**2a** and **2b**), the trinuclear ferrocenes *anti,anti*- and *anti,syn*-CpFeLFeLFeCp (**3a** and **3b**), and the tetranuclear ferrocenes *anti,anti,anti*- and *anti,syn,anti*-CpFeLFeLFeLFeCp (**4a** and **4b**) together with four ferrocene-type side products which were partly unknown before. The molecules were characterized by mass spectroscopy and <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>29</sup>Si NMR including stereochemical details. The *anti*/*syn*-isomer ratio did not change significantly with the temperature and showed that the *anti*-arrangement is preferred. **2a/b**, **3a/b**, **4a**, and CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)FeCp (**7**) gave cyclovoltammograms (CV) which proved that all ferrocene units could be oxidized as reversibly as ferrocene itself. The resolution of the CV waves was better in propionitrile than in THF and changed with the temperature. The redox potentials were mainly influenced by the substitution of the ferrocene units and by their distance from each other. It could be shown that proper choice of the bridges allows to predetermine whether a molecule with three and more ferrocene units is first oxidized in the center or the periphery. Intermolecular electron transfer was observed in THF at higher concentrations. Reaction of **2a** with HBF<sub>4</sub> gave [(FMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Cp]<sub>2</sub>Fe among others, whereas with I<sub>2</sub> an oligoiodide of [2a]<sup>+</sup>, and with AgPF<sub>6</sub>·2MeCN paramagnetic [2a]PF<sub>6</sub> was obtained. The latter gave <sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C, and <sup>1</sup>H spectra showing electron exchange between ferrocene and ferricenium units.

### Zusammenfassung

Die Reaktion von 4,4,8,8-Tetramethyltetrahydro-4,8-disila-*s*-indacenediyl dianion (L, **1**) und Cyclopentadienylanion (Cp) mit solvatisiertem FeCl<sub>2</sub> ergab die verbrückten zweikernigen Ferrocene *anti*- und *syn*-CpFeLFeCp (**2a** und **2b**), die dreikernigen Ferrocene *anti,anti*- und *anti,syn*-CpFeLFeLFeCp (**3a** und **3b**) und die vierkernigen Ferrocene *anti,anti,anti*- und *anti,syn,anti*-CpFeLFeLFeLFeCp (**4a** und **4b**) sowie vier Nebenprodukte vom Ferrocenotyp, die zum Teil zuvor unbekannt waren. Die Moleküle wurden durch Massenspektroskopie sowie <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR bis hin zu stereochemischen Details charakterisiert. Das *anti*/*syn*-Isomenverhältnis änderte sich nicht signifikant mit der Temperatur und zeigte, daß die *anti*-Anordnung bevorzugt ist. **2a/b**, **3a/b**, **4a** und CpFe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)FeCp (**7**) lieferten Cyclovoltammogramme (CV), die belegten, daß alle Ferroceneinheiten so reversibel wie Ferrocen selbst oxidiert werden konnten. Die Auflösung der CV-Wellen hing von der Temperatur ab und war in Propionitril besser als in THF. Die Redoxpotentiale wurden hauptsächlich durch die Substitution der Ferroceneinheiten und deren Entfernung voneinander beeinflusst. Es konnte gezeigt werden, daß mit der Wahl geeigneter Brücken vorherbestimmt werden kann, ob ein Molekül mit drei und mehr Ferroceneinheiten zuerst im Zentrum oder in der Peripherie oxidiert wird. Intermolekularer Elektronentransfer wurde in THF bei größeren Konzentrationen beobachtet. Die Reaktion von **2a** mit HBF<sub>4</sub> ergab unter anderem

$[(\text{FMe}_2\text{Si})_2\text{Cp}]_2\text{Fe}$ , während mit  $\text{I}_2$  ein Oligoiodid von  $[\text{2a}]^+$  und mit  $\text{AgPF}_6 \cdot 2\text{MeCN}$  paramagnetisches  $[\text{2a}]\text{PF}_6$  erhalten wurde. Letzteres gab  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, die Elektronenaustausch zwischen den Ferrocen- und Ferriceniumeinheiten zeigten.

## Einleitung

Auf dem Wege zu Polymeren sind Moleküle von Bedeutung, die wenige Monomereinheiten enthalten, denn viele Eigenschaften lassen sich an "Polymer-Bruchstücken" einfacher oder überhaupt erst studieren. Das gilt auch für vielkernige metallorganische Verbindungen, unter denen Ferrocenderivate insofern eine attraktive Sonderstellung einnehmen, als unter anderem ihre Redox Eigenschaften Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen benachbarten Baueinheiten zulassen. Besonders viele Beispiele dafür gibt es unter einfach verknüpften zweikernigen Verbindungen vom Typ A [1] und B [1c,1h,2], daneben auch wohldefinierte drei- und vierkernige Derivate.

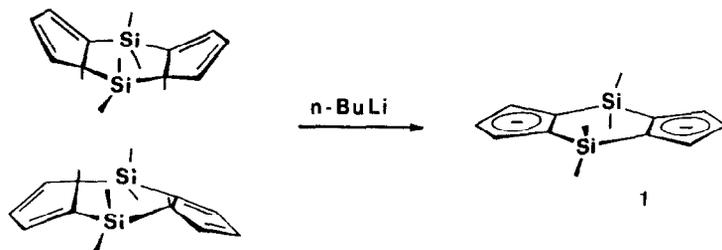


Für einfach verknüpfte Fünfringe wie in A und B ist die relative Orientierung der Sandwiche zueinander nicht gut definiert und damit die Justierung der Wechselwirkung eingeschränkt. Günstiger erscheint die Verbrückung von Metallocenen mit dem Dianion **1**, das wir kürzlich wie in Schema 1 gezeigt hergestellt und genauer untersucht haben [3]. In dieser Arbeit untersuchen wir die Bindungsmöglichkeiten von **1** in niederkernigen Ferrocenen, deren Verhalten in der Cyclovoltammetrie und die Bildung von Ferricenium-Ionen.

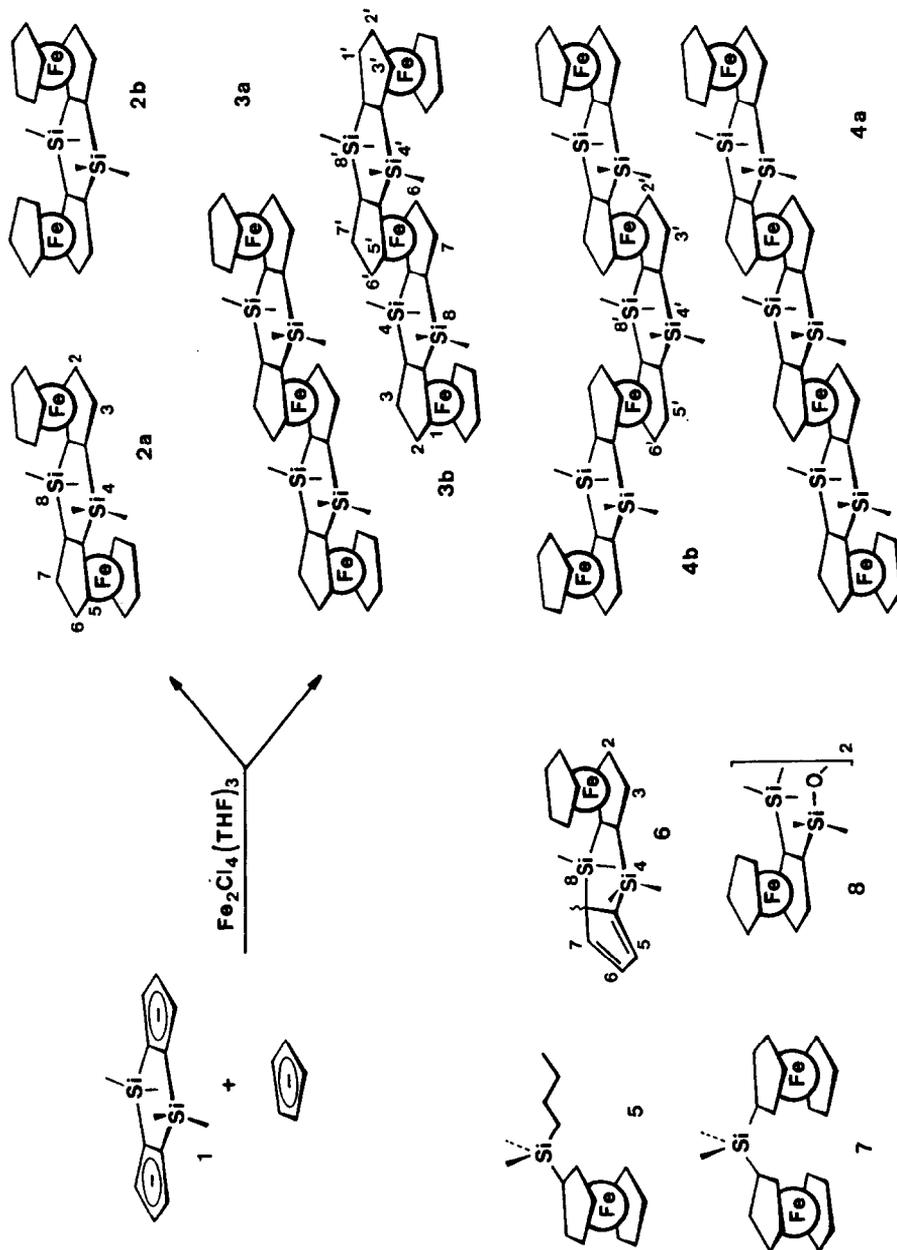
## Ergebnisse

### Synthese

Die Reaktion eines Gemisches aus überbrückendem Dianion **1** und einem zehnfachen Überschuß  $\text{CpNa}$  mit solvatisiertem Eisen(II)chlorid ergab ein Gemisch von Eisenverbindungen, das neben  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  vor allem niederkernige verbrückte Ferrocene enthielt (Schema 2). Zur Trennung wurde zunächst Ferrocen möglichst weitgehend



Schema 1. Ligandsynthese.



Schema 2. Synthese mehrkerniger Ferrocene. Zur Bildung der Nebenprodukte 5–8 siehe Text.

absublimiert und danach der Rest unter mittlerem Druck (MPLC, 3–15 bar) chromatographiert.

Als Lösungsmittel kam Pentan zum Einsatz, dem für die schwerer löslichen Verbindungen Toluol beigemischt wurde. Da die Löslichkeit von Verbindungen mit mehr als zwei Ferroceneinheiten schlecht war und da die Trennleistung der MPLC mit steigendem Toluolgehalt stark sank, mußte ein Kompromiß gesucht werden, der nur geringe Mengen der Dreikern- (**3a** 3%, **3b** 2%) und vor allem der Vierkernerderivate (**4a/b** je ca. 5 mg) zu erfassen erlaubte. Hauptprodukte waren die Zweikernerderivate **2a** und **2b**, wobei das *anti*-Isomer \* bevorzugt gebildet wurde. Mit dem Ziel das *syn/anti*-Verhältnis zu beeinflussen wurde die Reaktion bei –40, 25 und 65 °C durchgeführt. Dabei schwankte das Verhältnis zwischen 0.20 und 0.35; die Gesamtausbeute der isolierten Isomeren **2a/b** und **3a/b** lag zwischen 38 und 56% (vgl. Experimenteller Teil). Daneben wurden, abgesehen von Cp<sub>2</sub>Fe, **4a**, **4b** und in geringer Ausbeute die Ferrocenderivate **5–8** isoliert.

Die Löslichkeit von **2a/b** in Pentan ist gut, wobei ein deutlicher positiver Temperaturgradient besteht. Ähnlich ist die Löslichkeit in Aceton oder Et<sub>2</sub>O, in Benzol, Toluol oder THF ist sie besser, in MeCN schlechter. Wie zu erwarten sinkt die Löslichkeit in Pentan beim Gang von den Zwei- zu den Drei- und Vierkernerderivaten drastisch ab. Der Löslichkeitsunterschied der *syn/anti*-Isomeren ist gering (z.B. löst sich **2a** in Pentan etwas besser als **2b**), weswegen die Mitteldruckchromatographie zur Trennung eingesetzt wurde.

#### Spektroskopische Charakterisierung

Die Identität der Verbindungen **2–8** wurde durch Massen- und NMR-Spektroskopie und, soweit es die isolierten Mengen zuließen, auch durch Elementaranalysen gesichert. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind in Tabelle 1 gesammelt, ihre Zuordnung folgt den üblichen Kriterien. Darüber hinaus ist bemerkenswert, daß sich die sterische Hinderung in Molekülteilen mit *syn*-Anordnung in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen sowohl der *syn*-Cps als auch der *syn, syn*-Methylgruppen widerspiegelt; die im Vergleich sich ergebende typische Signallage führt zur Zuordnung. Auffällig ist ferner je ein <sup>1</sup>H-Signal von **3b** und **4b** nahe 5 ppm für H<sub>2/2'</sub>/6/6' und bei 4.6–4.7 ppm für H<sub>1/1'</sub>/3/3'/5/5'/7/7'. Nur in diesen beiden Molekülen stehen Hälften von Brückenliganden in *syn*-Stellung zu Nachbarliganden, weswegen wir die Zuordnung in Tabelle 1 vorschlagen. Die Zahl der Signale und ihre Lage erlauben die eindeutige Bestimmung der Stereochemie isomerer Moleküle. Beispielsweise ist die Zahl der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale von **4b** (abgesehen vom nicht ermittelten Signal der quartären C-Atome) sowohl mit einer *syn, anti, syn*- als auch mit einer *anti, syn, anti*-Anordnung vereinbar. Da jedoch keine *syn*-Cp-, wohl aber *syn, syn*-CH<sub>3</sub>-Signale auftreten, ist die *anti, syn, anti*-Struktur festgelegt; ein unabhängiger Beweis ist das Integralverhältnis der Methylsignale (2/2/1/1). In der Diskussion wird gezeigt, daß sich *syn, syn, syn*- und *syn, anti, syn*-Isomer praktisch nicht bilden.

Bezüglich *syn*- oder *anti*-Stellung der CpFe-Fragmente in **8** herrscht Unklarheit, da nur ein Isomer isoliert werden konnte.

Die <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie ergab folgende δ-Werte: **2a** – 6.66, **2b** – 6.87, **3a**

\* Zum besseren Vergleich mit ähnlichen Verbindungen [8] wird *syn/anti* gegenüber *cis/trans* bevorzugt.

Tabelle 1

 $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen<sup>a</sup>

Verbindung	Position <sup>b</sup>						
	<i>syn</i> -Cp	<i>anti</i> -Cp	1, 3, 5, 7, 1', 3', 5', 7'	2, 6, 2', 6'	3a,4a, 7a,8a, 3a', 4a', 7a', 8a'	<i>syn, syn</i> -CH <sub>3</sub>	sonstige CH <sub>3</sub>
<b>2a</b> <sup>c</sup>		3.91	4.30	4.39			0.51
		68.80	75.51	72.80	77.83		1.65
<b>2b</b>	4.23		4.25	4.42		0.19	0.70
	68.50		74.22	73.75	77.24	3.83	2.01
<b>3a</b>		3.89	4.30	4.27			0.61
			4.32	4.41			0.49
		68.84	76.11	74.15	77.48		1.00
<b>3b</b>			75.60	73.01	77.71		2.34
	4.29	3.95	4.26	4.24		0.16	0.57
			4.30	4.42			0.63
			4.36	4.43			0.78
			4.62 <sup>d</sup>	4.96 <sup>e</sup>			
<b>4a</b>	68.56	68.84	74.34	72.92	76.74	3.82	1.64
			75.18	73.04	77.32		1.80
			75.72	73.78	77.65		2.16
			76.26	75.32	77.81		
<b>4b</b>		3.81	4.24	4.07			0.48
			4.30	4.27			0.59
			4.32	4.39			0.60
		68.85	75.61	73.08	<i>f</i>		0.84
			76.22	74.36			1.74
<b>4b</b>			76.24	74.48			2.49
		3.96	4.30	4.23		0.13	0.38 <sup>g</sup>
			4.36	4.43			0.58
			4.69 <sup>d</sup>	5.09 <sup>e</sup>			0.64
		68.83	75.14	72.91	<i>f</i>	3.74	1.56
		75.69	73.16			1.87	
		76.03	75.34			2.33 <sup>g</sup>	

<sup>a</sup> Obere/untere Hälfte eines Datenblocks, jeweils  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ ; Werte in ppm für Lösungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  außer **4b** in Toluol- $d_8$  jeweils bei  $30^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Vgl. Numerierung in Schema 2. <sup>c</sup>  $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  in Hz: 175.1 (Cp), 172.6 (C1/3/5/7), 173.4 (C2/6), 119.0 ( $\text{CH}_3$ ). <sup>d</sup> H5/7. <sup>e</sup> H6. <sup>f</sup> Signal/Rausch-Verhältnis nicht ausreichend. <sup>g</sup> *anti, anti* laut Integral.

–6.48, **3b** –6.17 und –6.51. Die Signale lassen sich nur hinsichtlich ihrer Zahl, nicht aber ihrer  $\delta$ -Werte zur Unterscheidung der Isomeren verwenden.

### Cyclovoltammetrie

Das Redoxverhalten der Verbindungen wurde, soweit die isolierten Mengen ausreichten, in THF und n-Propionitril (PrCN) untersucht. Während THF den Vorteil bot, Folgereaktionen zu beobachten (vgl. unten), war in PrCN die Trennung der Potentiale besser, was in Fig. 1 exemplarisch veranschaulicht ist. In PrCN sind die Ergebnisse zwischen 50 und  $1000\text{ mV s}^{-1}$  unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit. Jeweils für den *i*-ten Elektronentransfer (ET) sind die Halbstu-

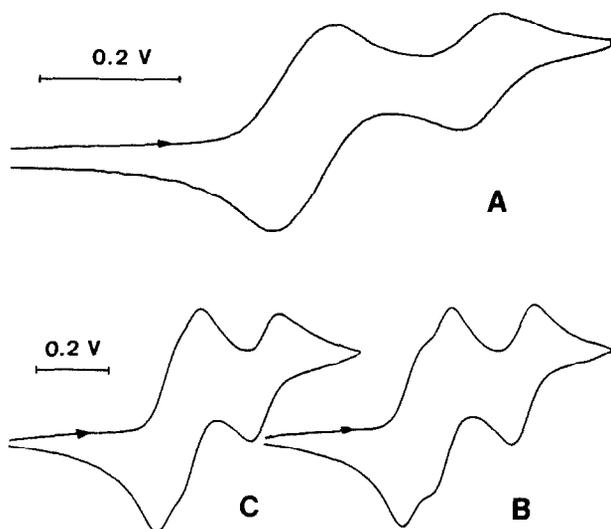


Fig. 1. Cyclovoltammogramme von A: **3a** in THF bei 25 °C,  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , Vorschub  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; B und C: **3a** und **3b** in n-Propionitril bei -50 °C,  $0.98$  und  $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , Vorschub  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , Steigendes Potential nach rechts.

Tabelle 2

Cyclovoltammetrische Daten<sup>a</sup>

	2a	2b	3a	3b	4a	7
$E_{1/2}(1)$	565	595	580 <sup>b,c</sup>	605 <sup>c</sup>	585 <sup>c</sup>	570
	1280	1310	1310 <sup>d</sup>	1320 <sup>d</sup>		
$\Delta E_p(1)$	90	95	85 <sup>c</sup>	135 <sup>c</sup>	95 <sup>c</sup>	120
	80	75	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>		
$E_{1/2}(2)$	730	695	580 <sup>b,c</sup>	605 <sup>c</sup>	585 <sup>c</sup>	660
	1490	1460	1370 <sup>d</sup>	1365 <sup>d</sup>		
$\Delta E_p(2)$	90	95	85 <sup>c</sup>	135 <sup>c</sup>	95 <sup>c</sup>	110
	80	75	<sup>d</sup>	<sup>d</sup>		
$E_{1/2}(3)$			840 <sup>b</sup>	815	750	
			1625	1605		
$\Delta E_p(3)$			60	105	75	
			70	75		
$E_{1/2}(4)$					880	
$\Delta E_p(4)$					105	
$\Delta E_{1/2}(2-1)$	165	100	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	<sup>c</sup>	90
	210	150	60	45		
$\Delta E_{1/2}(3-2)$			260 <sup>e</sup>	210 <sup>e</sup>	165 <sup>e</sup>	
			255	240		
$\Delta E_{1/2}(4-3)$					130	

<sup>a</sup> In mV bei 25 °C, Leitsalz <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>  $0.11 \text{ mol l}^{-1}$ . Aufeinander folgende Oxidationsschritte sind in Klammern vermerkt. Obere Werte in THF relativ zu Ag/AgCl/3 M KCl,  $1.7\text{--}3.5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ , Vorschub  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Untere Werte in n-Propionitril relativ zu internem Cp<sub>2</sub>Co,  $0.98\text{--}1.32 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ , Vorschub  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . <sup>b</sup> Gemessen relativ zur gesättigten Kalomelektrode (SCE), zum besseren Vergleich umgerechnet mit SCE-Ag/AgCl/3 M KCl: 35 mV. <sup>c</sup> Zwei nicht aufgelöste Elektronenübergänge. <sup>d</sup> Vgl. Text. <sup>e</sup> Abstand zum Mittelwert der beiden vorhergehenden nicht aufgelösten Elektronenübergänge.

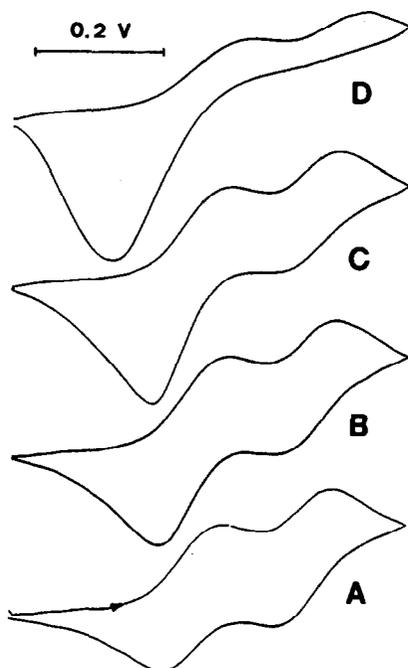


Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit des Cyclovoltammogramms von **2a** in THF bei 25°C. A–D:  $7 \times 10^{-4}$ ,  $1,4 \times 10^{-3}$ ,  $2,1 \times 10^{-3}$ ,  $2,8 \times 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>; Stromskalenverhältnisse 1/1.8/2.2/4.8; Vorschub 100 mV s<sup>-1</sup>.

fenpotentiale  $E_{1/2}(i)$ , die Abstände zwischen Oxidations- und Reduktionspeaks  $\Delta E_p(i)$  und die Abstände aufeinander folgender Halbstufenpotentiale  $\Delta E_{1/2}$  in Tabelle 2 angegeben. Um eine ungestörte Auswertung zu gewährleisten, hatte das Umkehrpotential jeweils mindestens 200 mV Abstand vom äußersten Oxidations- oder Reduktionspeak. Nach Messen der THF-Serie wurde die Meßzelle optimiert, weswegen die  $\Delta E_p$ -Werte in PrCN deutlich kleiner sind. Ferrocen, das als Standard gemessen wurde, zeigte jeweils ähnliche  $\Delta E_p$ -Werte wie in Tabelle 2; die Oxidationen von **2a–4a** und **7** sind folglich ähnlich reversibel wie die von Ferrocen [4].

Auffälligerweise ist aber  $\Delta E_p$  für die erste Welle im Cyclovoltammogramm (CV) von **3a** und **3b** in THF deutlich größer als für die zweite, was zwei nicht aufgelöste ETs vermuten läßt. Die Bestätigung dafür liefern die Peakflächen, die für die erste Welle etwa doppelt so groß sind wie für die zweite, und die Messungen in PrCN (vgl. Fig. 1). Richardson und Taube [5] haben beschrieben, wie sich die Potentiale schlecht aufgelöster ETs ermitteln lassen. In Anlehnung daran haben wir für **3a** und **3b** in PrCN  $\Delta E_p(3) = \Delta E_p(2) = \Delta E_p(1)$  gesetzt und folgende Näherungen vorgenommen:  $E_{1/2}(1) = E_{pc}(1) + 0.5 \cdot \Delta E_p(3)$  und  $E_{1/2}(2) = E_{pa}(2) - 0.5 \cdot \Delta E_p(3)$ , wobei  $E_{pc}(1)$  und  $E_{pa}(2)$  das jeweils gut definierte kathodische Peakpotential des ersten ETs und das anodische Peakpotential des zweiten ETs ist. Bei -50°C und 50 mV s<sup>-1</sup> Vorschub waren  $E_{1/2}(1)$  und  $E_{1/2}(2)$  besser getrennt als bei 25°C (vgl. Tabelle 2), nämlich  $\Delta E_{1/2}(2-1) = 70$  und 50 mV sowie  $\Delta E_{1/2}(3-2) = 240$  und 220 mV für **3a** und **3b**.

In THF erwiesen sich die CVs der mehrkernigen Derivate als konzentrationsabhängig; einen Eindruck vermittelt Fig. 2. Ausgehend von Fig. 2B erhielten wir ein

sehr ähnliches CV wie in Fig. 2C, wenn die Konzentration beibehalten und das Umkehrpotential (bei gleichem Vorschub) von 1100 auf 1300 mV erweitert oder die Vorschubgeschwindigkeit (bei gleichem Umkehrpotential) auf  $50 \text{ mV s}^{-1}$  gesenkt wurde. Diese Experimente sprechen dafür, daß die chemische Irreversibilität der in 20–30 Zyklen unveränderten CVs durch intermolekulare Reaktionen bedingt ist. Gleiche Trends, aber kompliziertere CVs als z.B. in Fig. 2D, ergaben sich für **3a** und **3b**.

#### Chemische Oxidation

Zur Übertragung der CV-Resultate in den präparativen Maßstab haben wir versucht, **2a** mit  $\text{HBF}_4$  [6a],  $\text{I}_2$  [6b] und  $\text{AgPF}_6$  [6c] umzusetzen. Die Reaktion mit  $\text{HBF}_4$  verlief unvollständig und uneinheitlich, wofür unter anderem die Bildung von Si–F-Bindungen verantwortlich ist. Denn neben Oxidationsprodukten—laut  $^1\text{H}$ -NMR ein Gemisch verschiedener nicht genauer untersuchter Ferricenium-Ionen—ergab sich ein Gemisch von Ferrocenen, in dem wir die Ausgangsverbindung **2a** und Ferrocen mit  $^{13}\text{C}$ -NMR identifiziert und aus dem wir das Molekül **9** durch Sublimation isoliert haben.

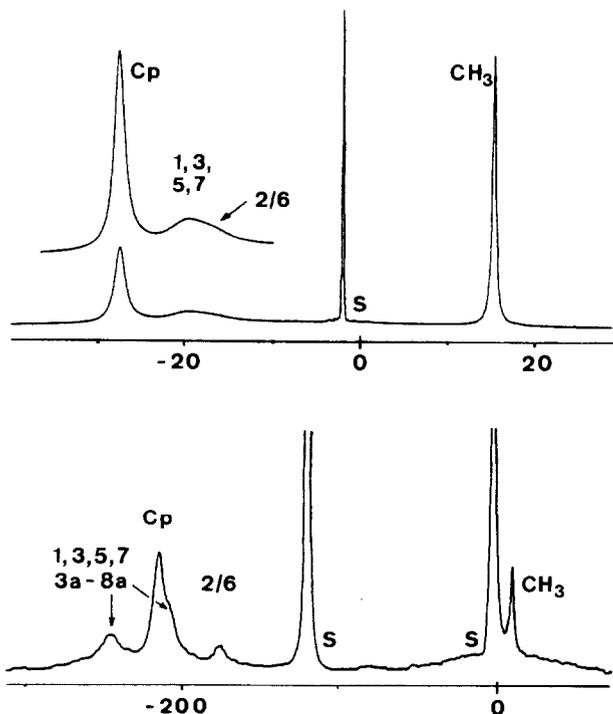
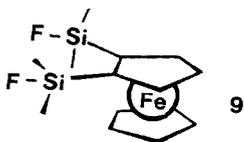


Fig. 3. NMR-Spektren von  $[\mathbf{2a}]\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Oben:  $^1\text{H}$  bei 298 K; unten:  $^{13}\text{C}$  bei 249 K. Zuordnung vgl. Schema 2. S = Solvens. Die Skalen (in ppm) sind relativ zu TMS angegeben, weswegen magnetische Signalverschiebungen nicht direkt entnommen werden können.

In Erwartung eines Triiodids, das vom Monokation  $[2a]^+$  abgeleitet ist, haben wir **2a** in Chloroform mit 1.5 Äquivalenten  $I_2$  umgesetzt. Dabei fiel ein schwarzes Produkt der Zusammensetzung  $2aI_6$  (Elementaranalyse) aus, während etwa die Hälfte von **2a** unverändert blieb. " $2aI_6$ " war in Aceton und Acetonitril nur mäßig löslich und ergab  $^1H$ -NMR-Spektren, deren magnetisch verschobene Signale sich, offenbar wegen Zersetzung, zeitlich änderten. Stabiler war die olivbraune Lösung in  $DMSO-d_6$ . Das  $^1H$ -NMR-Spektrum glich dem von  $[2a]PF_6$  (vgl. Fig. 3), weswegen wir glauben, daß nicht zweifache Oxidation zu  $2a(I_3)_2$  eingetreten ist, sondern daß sich ein Oligoiodid des Monokations gebildet hat, das durch die Elementaranalyse nicht ausreichend beschrieben wird.

Die Umsetzung von **2a** mit  $AgPF_6 \cdot 2MeCN$  ergab  $[2a]PF_6$ , das aus Aceton oder Acetonitril in Form blaugrüner Mikrokristalle anfiel. Die Ausbeute hing vom Lösungsmittel ab und betrug in Benzol 37%, in THF 13%. Die Lösungen von  $[2a]PF_6$  in Aceton- $d_6$  oder  $CD_3CN$  waren in der Aufsicht schwarz, in der Durchsicht purpurrot und ergaben die NMR-Spektren in Fig. 3.

Die Zuordnung der Signale folgt aus den Integralen und der Tatsache, daß die Resonanzen der Fünfring-H- und -C-Atome bei hoher Frequenz [7a,b] und die der  $\beta$ -ständigen C-Atome (hier MeSi) bei niedriger Frequenz [7c] erscheinen. Für das  $^1H$ -Signal bei niedriger Frequenz bleiben nur die MeSi-Gruppen übrig, während die Unterscheidung zwischen den quartären C-Atomen und C1/3/5/7 nicht gelingt. Wie erwartet sind die Verschiebungen (vgl. Experimenteller Teil) temperaturabhängig.

## Diskussion

### *Einflüsse auf die Bildung der Produkte*

Für die Synthese gemischter Ferrocene, wie in dieser Arbeit, wäre ein leicht zugänglicher Eisenhalbsandwich vom Typ  $CpFeX(Solv)_n$  wünschenswert, der ohne Bildung von  $Cp_2Fe$  weiterreagiert. In einer früheren Arbeit hatten wir jedoch mit der schrittweisen Reaktion von Eisen(II)chlorid mit  $CpNa$  bei tiefer Temperatur und verbrückten Cp-Anionen keinen vollen Erfolg [8]. Die hier verfolgte Alternative besteht darin, ein Carbanionengemisch mit  $Cp^-$  im Überschuß einzusetzen, weil dann die Entstehung höherkerniger Verbindungen zurückgedrängt wird. Größere Mengen  $Cp_2Fe$  können in Kauf genommen werden, da es sich vom Rest leicht absublimeren läßt.

Aus den Ausbeuten (Tabelle 3) geht klar hervor, daß die Anordnung zweier benachbarter Ferroceneinheiten *anti* zueinander günstiger ist als *syn*. Das war zu erwarten, denn das Dilithiumderivat von **1** kristallisiert in Gegenwart von TMEDA ausschließlich als *anti*-Isomer [3]. Während in letzterem die elektrostatische Wechselwirkung der Ladungen und die sterische Hinderung zwischen den  $Me_2Si$ -Brücken und den  $Li(TMEDA)$ -Fragmenten zu berücksichtigen sind, sollte in **2** nur noch die Hinderung zwischen den  $Me_2Si$ -Brücken und den  $CpFe$ -Fragmenten eine Rolle spielen. So läßt sich verstehen, daß neben dem *anti*-Isomer **2a** auch das *syn*-Isomer **2b** anfällt. In  $1Li_2(TMEDA)_2$  weichen laut Röntgenstrukturanalyse die Si-gebundenen Methylgruppen den  $Li(TMEDA)$ -Fragmenten aus. Analoges ist zwar bei **2a**, nicht aber bei **2b** möglich, was ein Grund für die bevorzugte Bildung von **2a** sein dürfte. Das *syn/anti*-Verhältnis ist durch Änderung der Reaktionstemperatur offenbar nicht systematisch zu beeinflussen. Vielmehr ist es wohl realistisch, die

Tabelle 3

Ergebnisse der chromatographischen Trennung

Bande	Verbindung	Ausbeute <sup>a</sup>		
		Ansatz A	Ansatz B	Ansatz C
I	<b>5</b>	5	–	–
II	Cp <sub>2</sub> Fe	<1	5	4
III	<b>6</b>	13	–	20
IV	<b>2a</b>	1040 (41.3)	721 (26.1)	753 (27.8)
V	<b>2b</b>	212 (8.4)	255 (9.2)	168 (6.2)
VI	<b>7,8</b> <sup>b</sup>	<5	20	<5
VII	<b>3a</b>	72 (3.5)	62 (2.8)	53 (2.4)
VIII	<b>3b</b>	48 (2.3)	56 (2.5)	30 (1.4)
IX	<b>4a</b>	–	–	3
X	<b>4b</b>	–	–	2

<sup>a</sup> In mg sowie eingeklammert in % für die wichtigsten Verbindungen. <sup>b</sup> Bande VI konnte nach erneuter Chromatographie in **7, 8** und ein Gemisch weiterer nicht identifizierter Ferrocenderivate zerlegt werden.

Ausbeuten (in Tabelle 3) als experimentelle Schwankung einzuordnen, da Unsicherheit über die Reproduzierbarkeit der einzelnen Aufarbeitungsschritte besteht.

Aus den Ausbeuten folgt ferner, daß sich Moleküle mit mehr als einer *syn*-Anordnung nur mit geringer Wahrscheinlichkeit bilden. Bisher konnten wir kein entsprechendes Beispiel isolieren. Die Tatsache, daß neben den dreikernigen Ferrocenen **3a** und **3b** kein Isomer mit *syn, anti, anti*-Anordnung gefunden wurde, dürfte an der geringen zur Verfügung stehenden Menge liegen.

Die Nebenprodukte **5, 6** und **7**, von denen **7** aus einer Patentschrift bekannt ist [9], gehen auf die Synthese des Liganden zurück [3]. So liefert die Reaktion von CpNa mit Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> auch Dicyclopentadienyldimethylsilan, woraus **7** entsteht. Die Umsetzung von Cyclopentadienyldimethylchlorosilan mit n-Butyllithium führt nicht nur zu den erwünschten Cyclopentadienen in Schema 1, sondern auch zum nucleophilen Angriff auf Silicium, was n-Butyldimethylsilylcyclopentadien und in der Folge **5** ergibt. Wenn die Deprotonierung nicht vollständig verläuft oder wenn Wasserspuren auf **1** einwirken, dann ist **6**, eventuell auch **7** zu erwarten. **6** läßt sich auch gezielt synthetisieren, worüber an anderer Stelle berichtet wird. Da Hydrolysegefahr auch für allylisch gebundene Silylgruppen besteht, ist schließlich die Bildung von **8** (neben anderen nicht aufgeklärten Siloxyderivaten) nicht verwunderlich.

#### *Einflüsse auf die CV-Daten*

Die Auswirkung von Substituenten auf das Redoxpotential von Ferrocen ist gut bekannt und dokumentiert [10]. In unserem Fall liegen elektronenziehende Silylreste vor, weswegen die Verbindungen schwerer oxidierbar sein sollten als Ferrocen. Tatsächlich ist in THF  $E_{1/2}$  von (Me<sub>3</sub>SiCp)<sub>2</sub>Fe und **6** 15 und 30 mV größer als von Cp<sub>2</sub>Fe [11], was dem Trend nach die erwartete [10] Additivität von Substituenteneffekten zu bestätigen scheint. Vergleicht man jedoch die Daten in Tabelle 2 mit Cp<sub>2</sub>Fe ( $E_{1/2}$  = 602 mV in THF relativ zu Ag/AgCl/3 M KCl und 1325 mV in PrCN relativ zu internem Cp<sub>2</sub>Co), so ist  $E_{1/2}(1)$  von **2a** und **2b** sowie **3a** und **3b** zumindest gemäß den verlässlicheren Messungen in PrCN stets kleiner. Bedenkt man weiterhin, daß  $E_{1/2}(1)$  für *syn*-Isomere stets größer als für *anti*-Isomere ist, so liegt eine einfache Additivität von Substituenteneffekten nicht vor. Zur Deutung liegt es

nahe, dem zusätzlichen neutralen CpFe- oder Ferrocenylfragment einen Donoreffekt zuzuschreiben, der auch über größere Entfernung wirkt. Dafür spricht das niedrige  $E_{1/2}(1)$  von **7** und von Quarterferrocen [**2b**]. Die Unterschiede für die *syn/anti*-Isomeren sind damit jedoch nicht gut zu verstehen. Hier dürften die Solvation (vgl. unten) und die Struktur eine Rolle spielen. So läßt sich aus der Verzerrung von  $1\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2$  [**3**] ableiten, daß die Metallocenachsen in **2a** und **2b** jeweils unterschiedlich zueinander geneigt sind und daß als Folge davon die (durch Si-CH<sub>3</sub> vermittelte) Hyperkonjugation verschieden ist.

Unabhängig davon darf man erwarten, daß ein Ferrocen mit vier Silylresten schwerer oxidierbar ist als mit zwei Silylresten. Ein ET wird folglich zunächst in den äußeren Ferroceneinheiten von **3a**, **3b** und **4a** stattfinden, danach in den inneren. Dies wird experimentell durch die geringe Trennung von  $E_{1/2}(1)$  und  $E_{1/2}(2)$  bestätigt, die im Anschluß erläutert wird. Bereits früher hatten wir gezeigt, daß sich ein dreikerniges Ferrocen mit elektronenschiebenden Brücken genau umgekehrt verhält und zuerst in der Mitte oxidiert wird [8]. Damit ist ein bemerkenswertes Prinzip realisiert: Die Wahl der Brücke bestimmt, ob ein mehrkerniges Metallocen in der Peripherie oder im Zentrum elektrisch geladen wird.

Sind zwei redoxaktive Zentren eines Moleküls voneinander unabhängig, so sind ihre Potentiale nur um den statistischen Faktor (35.6 mV bei 298 K) getrennt [12]. Dieser Wert wird für sämtliche  $\Delta E_{1/2}$ -Werte in PrCN überschritten, für  $\Delta E_{1/2}(2-1)$  von **3a/b** allerdings nur geringfügig. Zwischen allen Ferroceneinheiten besteht also eine meßbare Wechselwirkung, und diese ist umso kleiner, je weiter die Ferrocene getrennt sind. Denn für **2a/b** mit benachbarten Metallen ist  $\Delta E_{1/2}(2-1)$  mit 210 und 150 mV groß, während für **3a/b** mit zusätzlich nicht-benachbarten Metallen auch kleine  $\Delta E_{1/2}$ -Werte (60 und 45 mV) auftreten. Da die schlecht getrennten ETs bei geringerem Potential erfolgen als der dritte ET, muß die Oxidation von **3a/b** zuerst in den äußeren Ferroceneinheiten eintreten. Diese Argumente gelten sinngemäß auch für **4a**.

Was die Art der Wechselwirkung betrifft, so sind folgende Punkte zu diskutieren:

(1) *Elektrostatik.* Eine bereits vorhandene Ladung erschwert den folgenden ET. Dieser Einfluß, der mit sinkendem Abstand wächst, dürfte den Unterschied zwischen benachbarten und nicht-benachbarten Metallen dominieren. Er ist sehr früh diskutiert [1a] und später bestätigt worden [1b-1k]. Besonders interessant ist der Effekt für *syn/anti*-Isomere, wofür es nach unseren Recherchen und denen von Van Order et al. [13], abgesehen von eigenen, weniger aufschlußreichen Resultaten [8], bisher kein Beispiel gibt. Leitet man die Struktur unserer mehrkernigen Ferrocene von  $1\text{Li}_2(\text{TMEDA})_2$  [**3**] ab, so sollte der Fe-Fe-Abstand in den *syn*-Anordnungen von **2b** und **3b** kleiner sein als in den *anti*-Anordnungen, und  $\Delta E_{1/2}(2-1)$  von **2b** sowie  $\Delta E_{1/2}(3-2)$  von **3b** sollte jeweils größer sein als von **2a** und **3a**. Genau umgekehrt ist jedoch der experimentelle Befund (Tabelle 2). Daraus ist zu schließen, daß für die  $\Delta E_{1/2}$ -Werte andere Effekte als die Elektrostatik entscheidend sind oder daß geänderte Strukturen vorliegen. Letzteres ist wahrscheinlich, wenn Abwinkelung am Si-Si-Vektor und an den gemeinsamen Kanten von Fünf- und Sechsringen zu dem durchaus möglichen Fall führen, daß der Fe-Fe-Abstand im *syn*- größer als im *anti*-Isomer ist.

(2) *Superaustausch.* Damit ist zu rechnen, wenn Moleküle mit mehr als einer Ferricenium-Einheit am ET beteiligt sind. Magnetische Messungen an der **2a**-analogen Divanadiumverbindung [11] weisen darauf hin, daß der Superaustausch gering ist.

(3) *Elektronendelokalisierung*. Diese Wechselwirkung, die schon früher berücksichtigt wurde [2a,2c,14], sollte eine Rolle spielen, wenn sich  $\Delta E_{1/2}$  mit der Zahl der Brücken zwischen zwei Redoxzentren ändert. Tatsächlich finden wir in THF für **7** mit nur einer Silylbrücke  $\Delta E_{1/2} = 90$  mV (etwa 140 mV in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [1h]); für **2a**, **3a/b** und **4a** mit zwei Silylbrücken liegen die entsprechenden  $\Delta E_{1/2}$ -Werte zwischen 165 und ca. 260 mV. Der nicht genau abschätzbare Vergleich der elektrostatischen Wechselwirkung in **7** und in den restlichen Molekülen von Tabelle 2, sowie der viel zu kleine  $\Delta E_{1/2}$ -Wert von **2b** zeigen aber, daß die Elektronendelokalisierung mit den bisherigen Resultaten nicht separierbar ist.

Die Punkte (1) und (3) werden außerdem durch die Solvation beeinflusst. Das geht aus der Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit von  $\Delta E_{1/2}$  hervor. Offenbar ist die größere Donorzahl von THF gegenüber PrCN [15] entscheidend dafür, daß die zunehmende energetische Stabilisierung der elektronisch ungesättigten Kationen nach jedem ET im Fall von PrCN kleiner ist und daß  $\Delta E_{1/2}$  jeweils größer ist als in THF. Beim Gang von  $-50$  zu  $25^\circ\text{C}$  steigt  $\Delta E_{1/2}(3-2)$  von **3a** und **3b** um 15 und 20 mV, während  $\Delta E_{1/2}(2-1)$  um 10 und 5 mV sinkt. Ersteres ist gemäß dem Entropiebeitrag zu  $\Delta E_{1/2}$  zu erwarten [16]; der Trend für  $\Delta E_{1/2}(2-1)$  liegt wenig über der Nachweisgrenze und muß durch weitere Beispiele bestätigt werden. Die detaillierte Diskussion der CV-Daten ist demnach durch die Solvation erschwert, die ihrerseits von der Ladung und der Größe der Moleküle abhängt.

### *Magnetische NMR-Spektren*

Einerseits beweist die NMR-Spektroskopie das Vorliegen des magnetischen Ferricenium-Derivats  $[\mathbf{2a}]^+$ , andererseits sind die Signalverschiebungen (vgl. Fig. 3 und Experimenteller Teil) überraschend klein. Die Fünfring- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale erscheinen normalerweise 20–30 und etwa 150–330 ppm zu hoher Frequenz relativ zu den Signalverschiebungen analoger Ferrocene [6c,7,17]. Für  $[\mathbf{2a}]^+$  sinkt der Betrag der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung jedoch (teils wegen substitutionsbedingter Signalaufspaltung) bis auf 12.3 und 93 ppm ab. Außerdem zeigt Fig. 3 keine Signale für einen diamagnetischen Molekülteil von  $[\mathbf{2a}]^+$  oder von **2a** und  $[\mathbf{2a}]^{2+}$ , die nach Disproportionierung zu erwarten sind (vorbehaltlich von Störungen des Redoxgleichgewichts ergibt die Abschätzung mit  $\Delta E_{1/2}$  und der Konzentration der NMR-Probe ca. 8%). Daraus folgt, daß schneller intra- und/oder intermolekularer ET zu Signalen führt, die zwischen den gering verschobenen des Ferrocen- und den stark verschobenen des Ferricenium-Teils gemittelt sind.

Die Vorzeichen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalverschiebungen von  $[\mathbf{2a}]^+$  entsprechen völlig dem Muster, das für einkernige Ferricenium-Ionen gefunden wurde [7,17]. Dementsprechend erscheint das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal, wie für zum Fünfring  $\gamma$ -ständige Kerne zu erwarten, bei niedriger Frequenz.

### **Experimenteller Teil**

Die Handhabung lithiumorganischer Verbindungen erfolgte unter gereinigtem Distickstoff und getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln. Zur Trennung der Eisenverbindungen diente eine Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie-Apparatur der Firma Kronwald bestehend aus Sepapress HPP-100/50 Pumpe und HPD Pulsdämpfer, Sepacon PCU 60 Druckkontrolleinheit und Sepachrom FPGC Glassäule (Länge/Durchmesser 500/26 mm); stationäre Phase war Kieselgel 60 der Firma Merck (15–40  $\mu\text{m}$ ). Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapil-

laren mit dem Gerät Büchi 510 erhalten, die Massenspektren mit den Spektrometern Varian MAT 311A (EI, 70 eV, Einlaßtemperatur variiert) und Finnigan MAT 90 (EI, 70 eV und CI), die NMR-Spektren mit einem JEOL JNM GX 270 Spektrometer. Die Messung der Signalverschiebungen erfolgte relativ zu internem Hexamethyldisiloxan mit  $\delta(^{29}\text{Si})$  6.87 oder den Solvenssignalen von  $\text{C}_6\text{D}_6$  mit  $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H})$  7.15 und  $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$  128.0 sowie Toluol- $d_8$  mit  $\delta(\text{CD}_2\text{H})$  2.10 und  $\delta(\text{CD}_3)$  20.4. Für die cyclovoltammetrischen Messungen diente ein Princeton Applied Research Potentiostat 173/276, ein Plotter Hewlett-Packard HP 7090A und ein Apple IIe Rechner; die (temperierbaren) Eigenbau-Zellen waren mit einer Platindraht- oder Platinscheiben-Arbeitselektrode, einer Platinblech- oder Platindraht-Gegenelektrode und, falls nicht anders vermerkt, einer Ag/AgCl/3 M KCl- oder einer Ag/AgCl-Referenzelektrode ausgestattet. Die Drift der Ag/AgCl-Elektrode wurde durch Messung relativ zu internem  $\text{Cp}_2\text{Co}$  ausgeschaltet. Alle CVs wurden unter Inertgas aufgenommen, THF wurde über KOH vorgetrocknet und über Natrium destilliert, PrCN wurde über gekörntem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  vorgetrocknet, über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  destilliert und in der Meßzelle mit aktivem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  feingereinigt. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt.

*Umsetzung eines Gemisches von  $1\text{Li}_2$  und  $\text{CpNa}$  mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$*

In den unten angegebenen Mengenverhältnissen wurden Lösungen von  $1\text{Li}_2$  und  $\text{CpNa}$  und Suspensionen von  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$  im jeweiligen Lösungsmittel hergestellt. Zur temperierten Suspension wurde die Lösung der Anionen so langsam zugetropft, daß sich die Temperatur nicht nennenswert änderte. Nach beendeter Zugabe wurde noch zwei Stunden gerührt, das orange Gemisch auf Raumtemperatur gebracht und die Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde dreimal mit 60 ml heißem Hexan extrahiert, das Solvens im Vakuum entfernt und Ferrocen bei  $60^\circ\text{C}/10^{-2}$  Pa weitgehend absublimiert. Der Rückstand wurde durch Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie getrennt. Zum Eluieren diente Pentan, für die letzten vier Banden wurde zur Beschleunigung bis zu ca. 5% Toluol zugesetzt. Nach Eluieren der Banden und Abziehen des Solvens wurden unterschiedlich tief orange gefärbte Feststoffe erhalten, deren Ausbeuten in Tabelle 3 aufgeführt sind.

*Ansatz A.* Lösung von 5.2 mmol  $1\text{Li}_2$  und 52 mmol  $\text{CpNa}$  in 120 ml THF, Suspension von 7.5 g (16 mmol)  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$  in 50 ml THF, Reaktionstemperatur  $-40^\circ\text{C}$ .

*Ansatz B.* Lösung von 5.7 mmol  $1\text{Li}_2$  und 57 mmol  $\text{CpNa}$  in 120 ml THF, Suspension von 8.2 g (17.5 mmol)  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$  in 50 ml THF, Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$ .

*Ansatz C.* Lösung von 5.6 mmol  $1\text{Li}_2$  und 56 mmol  $\text{CpNa}$  in 50 ml THF und 50 ml TMEDA (erwärmt auf  $65^\circ\text{C}$ ), Suspension von 8.2 g (17.5 mmol)  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{THF})_3$  in 150 ml TMEDA, Reaktion bei einer Badtemperatur von  $100^\circ\text{C}$ .

**2a:** MS (EI):  $m/z$  (%) 484 (100,  $M^+$ ), 469 (17,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 403 (11,  $M^+ - \text{CH}_3 - \text{CpH}$ ), 401 (7), 242 (20,  $M^{2+}$ ), 121 (7,  $\text{CpFe}^+$ ); Isotopenmuster von  $M^+$ :  $m/z$  (% gef./ber.): 482 (13.0/12.5), 483 (4.9/4.9), 484 (100/100), 485 (42.0/41.5), 486 (15.5/15.5), 487 (3.3/3.7). Fp.  $169^\circ\text{C}$ . Anal. Gef.: C, 60.16; H, 6.03.  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{Si}_2$  ber.: C, 59.51; H, 5.83%.

**2b:** MS (EI):  $m/z$  (%) 484 (100,  $M^+$ ), 469 (18,  $M^+ - \text{CH}_3$ ), 419 (13,  $M^+ - \text{Cp}$ ), 298 (2,  $[\text{1Fe}]^+$ ), 283 (7,  $[\text{1Fe} - \text{CH}_3]^+$ ), 242 (18,  $M^{2+}$ ), 234.7 (3,  $[M - \text{CH}_3]^{2+}$ ), 121 (5,  $\text{CpFe}^+$ ), 56 (2,  $\text{Fe}^+$ ); Isotopenmuster von  $M^+$  gleicht **2a** innerhalb der

Fehlergrenzen. Fp. 182°C. Anal. Gef.: C, 59.69; H, 5.82.  $C_{24}H_{28}Fe_2Si_2$  ber.: C, 59.51; H, 5.83%.

**3a:** MS (EI):  $m/z$  (%) 782 (100,  $M^+$ ), 419 (6,  $[1Fe_2Cp]^+$ ), 391 (19,  $M^{2+}$ ), 299 (16,  $[1HFe]^+$ ), 283 (6,  $[1Fe - CH_3]^+$ ), 243 (8,  $[C_{12}H_{15}FeSi]^+$ ), 121 (3,  $CpFe^+$ ); Isotopenmuster von  $M^+$ :  $m/z$  (% gef./ber.): 780 (19.7/17.6), 781 (11.8/11.9), 782 (100/100), 783 (67.0/68.2), 784 (34.3/36.2), 785 (13.0/13.6), 786 (4.3/4.0). Fp. 265–270°C bei schnellem Erhitzen, ab 240°C langsame Zersetzung. Anal. Gef.: C, 58.46; H, 6.09; Fe, 20.55; Si, 14.7.  $C_{38}H_{46}Fe_3Si_4$  ber.: C, 58.31; H, 5.92; Fe, 21.41; Si, 14.36%.

**3b:** MS (EI):  $m/z$  (%) 782 (100,  $M^+$ ), 419 (21,  $[1Fe_2Cp]^+$ ), 391 (27,  $M^{2+}$ ), 299 (16,  $[1HFe]^+$ ), 283 (11,  $[1Fe - CH_3]^+$ ), 243, 11,  $[C_{12}H_{15}FeSi]^+$ ), 121 (2,  $CpFe^+$ ); Isotopenmuster von  $M^+$  gleicht **3a** innerhalb der Fehlergrenzen. Aus Toluol kristallisierte **3b** mit einem Mol Solvens pro Formeleinheit. Nach Wiederauflösen der Kristalle in Aceton- $d_6$  wurde  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch die Zusammensetzung **3b**( $C_7H_8$ ) bestätigt. Fp. 236°C. Anal. Gef.: C, 61.23; H, 6.15.  $C_{45}H_{54}Fe_3Si_4$  ber.: C, 61.78; H, 6.22%.

**4a:** MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) 1080 (100,  $M^+$ ); Isotopenmuster:  $m/z$  (% gef./ber.): 1078 (30.8/23.0), 1079 (30.3/21.7), 1080 (100/100), 1081 (98.0/92.2), 1082 (86.1/62.6), 1083 (45.0/31.4), 1084 (16.7/13.0).

**4b:** MS (EI):  $m/z$  (%) 1080 (27,  $M^+$ ), 540 (13,  $M^{2+}$ ), 360 (2,  $M^{3+}$ ), 186 (100,  $Cp_2Fe^+$ ); Isotopenmuster für  $M^+$  normiert auf 100%:  $m/z$  (% gef./ber.): 1078 (22.8/23.0), 1079 (25.9/21.7), 1080 (100/100), 1081 (89.3/92.2), 1082 (60.5/62.6), 1083 (29.8/31.4), 1084 (11.9/13.0), 1085 (4.6/4.5).

**5:**  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  0.25 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ); 0.69 (t,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $SiCH_2$ ); 0.90 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H,  $CH_3$ ); 1.34–1.35 (m, 4H,  $CH_2CH_2$ ); 4.02, 4.19 (je vt,  $^3J(H3-H4) + ^4J(H3-H5) = 3.4$  Hz, je 2H, H2/5, H3/4); 4.03 (s, 5H, Cp).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 30°C):  $\delta$  -2.04 ( $Si(CH_3)_2$ ); 16.98 ( $SiCH_2$ ); 14.00 ( $CH_3$ ); 26.70/26.94 ( $CH_2CH_2$ ); 68.44 (Cp); 71.04 (C3/4); 73.30 (C2/5); 72.40 (C1). Die Unterscheidung der Positionen 2/5 und 3/4 erfolgte jeweils in Analogie zu  $(Me_3SiCp)_2Fe$  [18]. MS (EI):  $m/z$  (%) 300 (100,  $M^+$ ), 243 (99,  $[M - C_4H_9]^+$ ), 229 (11,  $[M - C_5H_{11}]^+$ ), 213 (4,  $[C_{10}H_{10}FeSi]^+$ ), 186 (8,  $Cp_2Fe^+$ ), 121 (21,  $CpFe^+$ ).

**6:**  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  -0.48 (s, 3H,  $H\gamma$ ); 0.34/0.45/0.47 (je s, je 3H,  $H\alpha, \beta, \delta$ ); 4.02 (s, 5H, Cp); 4.18 und 4.18/4.23 (je m und 1H, H4a und H1/3); 4.39 (t, 1H, H2); 6.87 (breit, 2H, H6/7); 7.05 (m, 1H, H5). Temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen eine Moleküldynamik ähnlich wie in Ref. 3; analog zu [3] wurde auch die Signalzuordnung getroffen.

**7:**  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  0.49 (s, 6H,  $Si(CH_3)_2$ ); 4.02 (s, 10H, Cp); 4.08, 4.19 (je vt,  $^3J(H3-H4) + ^4J(H3-H5) = 3.4$  Hz, je 4H, H2/5, H3/4).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 30°C):  $\delta$  -0.61 ( $Si(CH_3)_2$ ); 68.57 (Cp); 71.09 (C3/4); 73.46 (C2/5); 74.22 (C1). Die Unterscheidung der Positionen 2/5 und 3/4 erfolgte jeweils in Analogie zu  $(Me_3SiCp)_2Fe$  [18]. MS (EI):  $m/z$  (%) 428 (100,  $M^+$ ), 413 (9,  $M^+ - CH_3$ ), 363 (43,  $M^+ - Cp$ ), 242 (18,  $M^+ - Cp_2Fe$ ), 227 (10, 242 -  $CH_3$ ), 214 (17,  $M^{2+}$ ), 186 (5,  $Cp_2Fe^+$ ,  $Cp_2SiMe_2^+$ ), 121 (6,  $CpFe^+$ ).

**8:**  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  0.42 und 0.49 (je s, je 12H,  $Si(CH_3)_2$ ); 3.95 (s, 10H, Cp); 4.23 (d,  $J = 2.2$  Hz, 4H, H3/5); 4.29 (t,  $J = 2.2$  Hz, 2H, H4).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 30°C):  $\delta$  3.08 und 3.29 ( $Si(CH_3)_2$ ); 68.91 (Cp); 72.67 (C4); 76.46 (C1/2); 78.42 (C3/5). MS (EI):  $m/z$  (%) 632 (100,  $M^+$ ), 316 (32,  $M^{2+}$ ,  $[CpFe(C_5H_3SiMe_2-OSiMe_2)]^+$ ), 301 (19, 316 -  $CH_3$ ). Im NMR-Rohr kristallisierte **8** mit einem Mol

Solvens pro Formeleinheit. Anal. Gef.: C, 57.01; H, 6.85.  $C_{34}H_{40}D_6Fe_2O_2Si_4$  ber.: C, 56.98; H, 7.31%.

#### Reaktion von **2a** mit $HBf_4(Et_2O)$

290 mg (0.6 mmol) **2a** gelöst in 50 ml  $CH_3NO_2$  wurde bei  $-15^\circ C$  mit 0.6 mmol einer Lösung von  $HBf_4$  in  $Et_2O$  versetzt und langsam unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht. Dabei bildete sich ein dunkles Reaktionsgemisch, das mit Benzol extrahiert wurde. Der Rückstand löste sich in  $CH_3NO_2$  mit tiefblauer Farbe und zeigte im  $^1H$ -NMR-Spektrum viele Signale im für Ferricenium-Ionen typischen Bereich zwischen ca. 15 und 35 ppm zu hoher Frequenz von Ferrocen. Der orange Benzolextrakt enthielt laut  $^{13}C$ -NMR-Spektrum eine Reihe von Ferrocenen, von denen  $Cp_2Fe$  und **2a** durch die charakteristischen Signale identifiziert werden konnten. Nach Entfernen des Benzols sublimierte aus dem Rückstand zunächst  $Cp_2Fe$ , danach wenige mg von 1,2-Bis(dimethylfluorosilyl)- $\eta^5$ -cyclopentadienyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)isen (**9**).

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $20^\circ C$ ):  $\delta$  0.40 (t,  $J(FH) = 7.8$  Hz, 12H,  $Si(CH_3)_2$ ); 4.07 (s, 5H, Cp); 4.24 (d,  $J(HH) = 2.2$  Hz, 2H, H3/5); 4.30 (t,  $J(HH) = 2.2$  Hz, 1H, H4).  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ,  $30^\circ C$ ):  $\delta$  0.21/0.68 (je dd,  $^2J(FC) = 16.9/17.5$  Hz,  $^5J(FC) = 1.0/1.0$  Hz, diastereotope  $SiCH_3$ ); 69.20 (Cp); 73.83 (t,  $^4J(FC) = 1.1$  Hz, C4); 78.96 (t,  $^3J(FC) = 1.8$  Hz, C3/5); C1/2 konnte nicht sicher ermittelt werden. MS (EI):  $m/z$  (%) 338 (100,  $M^+$ ), 323 (18,  $[M - CH_3]^+$ ), 121 (6,  $CpFe^+$ ): Isotopenmuster von  $M^+$ :  $m/z$  (%) gef./ber.): 337 (2.1/1.5), 338 (100/100), 339 (28.2/28.3), 340 (10.4/10.5), 341 (1.8/1.8).

#### Reaktion von **2a** mit Iod

Zu einer Lösung von 115 mg (0.23 mmol) **2a** in 50 ml  $CHCl_3$  wurden unter Rühren bei  $25^\circ C$  27.6 ml einer  $12.8 \times 10^{-3}$  molaren Lösung von Iod (0.35 mmol) in  $CHCl_3$  getropft. Es entstand ein dunkler Feststoff, der von der orangen Lösung abfiltriert und dreimal mit 5 ml  $CHCl_3$  gewaschen wurde. Schwarzes Pulver, Ausbeute 140 mg (48% relativ zu **2a**). Anal. Gef.: C, 23.16; H, 2.24; I, 61.03.  $C_{24}H_{28}I_6Fe_2Si_2$  ber.: C, 23.14; H, 2.24; I, 61.12%.

#### Reaktion von **2a** mit $AgPF_6 \cdot 2MeCN$

Zu einer Lösung von 275 mg (0.57 mmol) **2a** in 50 ml Benzol wurde unter Rühren bei  $5^\circ C$  langsam eine gesättigte Lösung von  $AgPF_6 \cdot 2MeCN$  [19] in Benzol getropft, wobei sofort ein dunkler Niederschlag entstand. Das Reagenz wurde so lange zugegeben, bis die anfangs orange Lösung entfärbt war, danach wurde filtriert, der Feststoff mit je 10 ml Benzol,  $Et_2O$  und THF gewaschen und mit 20 ml Acetonitril versetzt. Die dunkle Suspension wurde durch trockenes  $Na_2SO_4$  filtriert und die schwarze Lösung zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit 5 ml Aceton gewaschen und aus Aceton/Acetonitril (5/1) bei  $-78^\circ C$  umkristallisiert. Nach erneutem Waschen mit 10 ml THF und Trocknen wurden 132 mg (37% relativ zu **2a**) schwarze Kriställchen von  $[2a]PF_6$  erhalten.  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta^{para}$  -23.8 (Cp), -15.2 (H1/3/5/7), -12.3 (H2/6), 15.7 ( $CH_3$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ,  $25^\circ C$ )  $\delta^{para}$  -124 (Cp), -112 oder -115 und -142 oder -144 (C1/3/5/7 und C3a/4a/7a/8a), -93 (C2/6), 10.9 ( $CH_3$ ); da  $\delta^{para}$ -Werte relativ zu den Verschiebungen analoger Kerne in strukturgleichen diamagnetischen Verbindungen (hier **2a**) berechnet werden und da die Unterscheidung von C1/3/5/7 und C3a/4a/7a/8a nicht gesichert ist, ergeben sich obige Wertepaare.  $^{29}Si$ -NMR ( $CD_3CN$ ,  $25^\circ C$ ):  $\delta^{para}$

14.5. Sämtliche  $\delta^{para}$ -Werte tragen ein negatives Vorzeichen für Verschiebungen nach hoher Frequenz. Anal. Gef.: C, 45.77; H, 4.59.  $C_{24}H_{28}F_6Fe_2PSi_2$  ber.: C, 45.80; H, 4.48%.

## Dank

Diese Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Dr.-Ing. Leonhard-Lorenz-Stiftung, der Degussa AG und der Firma Wacker Chemie unterstützt. Herrn Dr. N. Hertkorn danken wir für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

## Literatur

- 1 Frühe Beispiele sind (a) J.E. Gorton, H.L. Lentzner und W.E. Watts, *Tetrahedron*, 27 (1971) 4353; (b) J. Kotz und W.J. Paintner, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 231; (c) W.H. Morrison, Jr., S. Krogsrud und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1998; (d) P. Shu, K. Bechgaard und D.O. Cowan, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1849; (e) C. LeVanda, K. Bechgaard und D.O. Cowan, *ibid.*, 41 (1976) 2700; (f) M.J. Powers und T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4393; (g) D.O. Cowan, P. Shu, F.L. Hedberg, M. Rossi und T.J. Kistenmacher, *ibid.*, 101 (1979) 1304; (h) A.B. Bocarsly, E.G. Walton, M.G. Bradly und M.S. Wrighton, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 283; (i) A.J. Fry, P.S. Jain und R.L. Krieger, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 381; (j) J. Kotz, G. Neyhart, W.J. Vining und M.D. Rausch, *Organometallics*, 2 (1983) 79; (k) M.-T. Lee, B.M. Foxman und M. Rosenblum, *ibid.*, 4 (1985) 539.
- 2 (a) C. LeVanda, D.O. Cowan und K. Bechgaard, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1980; (b) G.M. Brown, T.J. Meyer, D.O. Cowan, C. LeVanda, F. Kaufman, P.V. Røling und M.D. Rausch, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 506; (c) C. LeVanda, K. Bechgaard, D.O. Cowan und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2964.
- 3 J. Hiermeier, F.H. Köhler und G. Müller, *Organometallics*, im Druck.
- 4 N.G. Connelly und W.E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.*, 23 (1984) 1.
- 5 D.E. Richardson und H. Taube, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1278.
- 6 (a) H. Schumann, *Chem.-Ztg.*, 107 (1983) 65; (b) E.W. Neuse und M.S. Loonat, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 329; (c) S.E. Anderson und R. Rai, *Chem. Phys.*, 2 (1973) 216.
- 7 (a) H.P. Fritz, H.J. Keller und K.E. Schwarzahns, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 652; (b) F.H. Köhler, *ibid.*, 64 (1974) C27; (c) F.H. Köhler, *ibid.*, 69 (1974) 145.
- 8 H. Atzkern, B. Huber, F.H. Köhler, G. Müller und R. Müller, *Organometallics*, 10 (1991) 238.
- 9 H. Rosenberg, U.S. Patent 3.426.053, 1969; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 78551v.
- 10 (a) C.K. Mann und K.K. Barnes, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Solvents*, Dekker, New York, 1970, S. 403; (b) D.W. Slocum und C.R. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 79; (c) D. De Montanzon, R. Poilblanc, P. Lemoine und M. Gross, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1247.
- 11 J. Hiermeier, Dissertation, TU München, 1989.
- 12 F. Ammar und J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 215.
- 13 N. Van Order, Jr., W.E. Geiger, T. Bitterwolf und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5680.
- 14 J.E. Sutton, P.M. Sutton und H. Taube, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1017.
- 15 C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, S. 17.
- 16 F. Ammar und J.M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 115.
- 17 (a) J.A. Liatifov, S.P. Solodovnikov, V.N. Babin und R.B. Materikova, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 863; (b) R.B. Materikova, V.N. Babin, S.P. Solodovnikov, I.R. Liatifov, P.V. Petrovskii und E.I. Fedin, *ibid.*, 35 (1980) 1415.
- 18 F.H. Köhler, W.A. Geike und N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 359.
- 19 D.K. Padma, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18 (1988) 401.