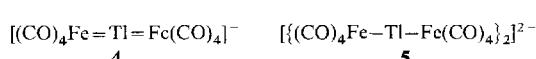
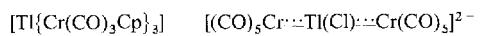


Pb^[2, 17], As^[4, 18], Sb^[5, 19]) bekannt ist, findet man für die „Cumulen“-Komplexe erwartungsgemäß jeweils etwas kürzere M-E-Bindungen (7–11 pm) als für die entsprechenden „Iniden“-Verbindungen. Dementsprechend ist der Tl-Cr-



Abstand im „Cumulen“-Komplex **1** etwa 4 pm kleiner als der Tl-Cr-Abstand in dem ihm zugeordneten „Iniden“-Komplex **3**^[13]. Der zu **1** isoelektronische „Cumulen“-Komplex **4** stabilisiert sich durch Dimerisierung zu **5** mit dreifach koordiniertem Tl^[20]. Erst die sperrigen und rigiden Cr(CO)₅-Gruppen schirmen das linear koordinierte Thallium so gut ab, daß der „Cumulen“-Komplex **1** isoliert werden kann.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden mit frisch getrockneten und destillierten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. IR-Spektren: Bruker IFS 66, NMR-Spektren: Bruker AC 200. Zu einer Suspension von 568 mg (4.2 mmol) KC₈ in 15 mL THF werden bei –70 °C auf einmal 440 mg (2 mmol) Cr(CO)₆ gegeben. Die schmutziggrüne Suspension des entstehenden K₂[Cr(CO)₆] [8] wird bei –70 °C mit 218 mg (0.7 mmol) TlCl₃ versetzt. Man erwärmt unter Röhren innerhalb von 5 h auf 20 °C; die Suspension nimmt dabei eine orange Farbe an. Es werden 263 mg (0.7 mmol) [2,2,2]Cryptand zugesetzt; die Mischung wird weitere 5 min gerührt. Danach dekantiert man ab, filtriert über 2 cm Kieselgur/THF, wäscht den schwarzen Rückstand (Graphit) zweimal mit je 10 mL THF und destilliert die Lösungsmittel von den vereinigten orangefarbenen Filtraten im Ölumpenvakuum bei 20 °C ab. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 mL desoxygenterem H₂O gewaschen. Nach Abdekantieren der Waschlösung verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der bei 20 °C im Ölumpenvakuum 3 h getrocknet und erneut in 5 mL THF gelöst wird. Die so erhaltene Lösung wird zu gleichen Teilen auf drei Reagensgläser (Ø = 1 cm) verteilt, die in ein Schlenkrohr (250 mL) eingebracht sind. Das Schlenkrohr wird mit 50 mL Diethylether beschickt und bei 20 °C 3 h erschütterungsfrei stehen gelassen. Während dieser Zeit diffundieren ca. 0.5 mL Diethylether auf die Lösung. Danach wird der Diethylether aus dem Schlenkrohr entfernt und die Lösung in den Reagensgläsern mit je 2 mL Petrolether 40/60 überschichtet. [K⁺-[2,2,2]Cryptand · **1** · 0.6 THF fällt bei 20 °C in drei Tagen in Form orangefarbener Nadeln aus. – $M = 1004.07 \text{ g/mol}^1$, C₂₈H₃₆Cr₂KN₂O₁₆Tl · 0.6 C₈H₁₈O, Ausb.: 700 mg (40% bezogen auf Tl), korrekte C, H-NAnalyse, IR (THF): $\tilde{\nu} = 2030\text{cm}^{-1}$, 1982w, 1939vs, 1906s, 1878cm⁻¹ (CO). Die Anzahl der Bänder und die Ähnlichkeit der Bandenformen mit dem Absorptionsmuster, das für den „Iniden“-Komplex **3** [13] beobachtet wird, deuten darauf hin, daß das Tl von **1** in THF-Lösung zusätzlich vom Solvens koordiniert ist. ¹H-NMR (200 MHz, [D₆]Aceton, 193 K): $\delta = 3.77$ (m, 12H), 3.64 (m, 24H), 3.62 (m, THF), 2.61 (t, THF).

Eingegangen am 8. Juli 1993 [Z 6199]

- [1] W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 451.
- [2] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1062; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 445.
- [3] Siehe aber auch: N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 337.
- [4] Übersicht: N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56.
- [5] A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1529; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 263; *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 267.
- [6] F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, C3.
- [7] Die Festlegung der Oxidationszahl Tl¹⁺, welche die Koordination an neutrale Cr(CO)₆-Bausteine subsumiert, entspricht der Konvention; sie ist im Vergleich mit den isoelektronischen Bausteinen der 14. und 15. Gruppe nützlich, die üblicherweise als neutrales Ge⁰ [1] und Pb⁰ [2] bzw. kationisches As¹ [4] und Sb¹ [5] begriffen werden.
- [8] M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1990**, *9*, 2814.
- [9] [2,2,2]Cryptand = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan, N(C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄)₃N.
- [10] Die K⁺-Ionen sind jeweils durch einen [2,2,2]Cryptanden koordiniert; statistisch verteilt findet sich bei 60% der Kationen eine zusätzliche Koordination durch ein THF-Molekül. Der THF-Ligand und Teile des Cryptanden sind fehlgeordnet. [K⁺-[2,2,2]Cryptand] · 1 · 0.6 THF: $\alpha = 3059(2)$, $b = 1029.0(5)$, $c = 2937(2)$ pm, $\beta = 113.68(5)$ °, Raumgruppe C2/c, $Z = 8$,

$R_1 = 0.057$, $R_2 = 0.053$. Messung auf Siemens(Nicolet Syntex)-R3m/V-Diffraktometer, (Mo_{K α} -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan, $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$), 3443 unabhängige Reflexe mit ($I \geq 2\sigma(I)$). Verfeinerung: Alle Nicht-Wasserstoffatome bis auf die fehlgeordneten anisotrop; verwendete Programme: SHELX76 (G. Sheldrick, University of Cambridge 1976) und SHELXTL PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Die „lineare“ Koordination von Tl in den Tl^{III}-Verbindungen R₂TlHal ist in Wirklichkeit – infolge der Bildung von Tl-Hal-Tl-Brücken – eine sechsfache Koordination mit zueinander *trans*-ständigen Gruppen R: H.-D. Hausen, E. Veigel, H.-J. Guder, *Z. Naturforsch.* **1974**, *29b*, 269; Y. M. Chow, D. Britton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 1922. Vgl. dazu auch die analoge Situation in R₂PbHal₂: M. Mammi, V. Busetti, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 419. Zweifache Koordination von Tl ist selten. Sie wird nur dann beobachtet, wenn die Besetzung zusätzlicher Koordinationsstellen durch sterische Abschirmung verhindert ist; die Anordnung ist dann jeweils gewinkelt: H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3829; C. Bianchini, D. Masi, K. Linn, C. Mealli, M. Peruzzini, F. Zanobini, *ibid.* **1992**, *31*, 4036.
- [12] L. M. Clarkson, W. Clegg, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2229.
- [13] O. J. Curnow, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [14] Der Terminus „-iniden“ wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung „-andyl“ verwendet.
- [15] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585; G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406.
- [16] B. Schiemenz, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [17] F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1496.
- [18] J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 843.
- [19] F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 33.
- [20] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1432, 1435; K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, A. L. Rheingold, R. R. Ryan, *ibid.* **1988**, *27*, 1347; K. H. Whitmire, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, T. A. Albright, S.-K. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6831.

Ein stabiler η^5 -Germacyclopentadienyl-Komplex: [$\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}\text{Ru}\{\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3\}$]**

Von William P. Freeman, T. Don Tilley*,
Arnold L. Rheingold und Robert L. Ostrander*

In den letzten Jahren hat sich die Chemie von Verbindungen der schweren Elemente E der Gruppe 14 (Si, Ge, Sn und Pb), in denen diese an Mehrfachbindungen beteiligt sind, schnell entwickelt^[1]. Großes Interesse besteht an delokalisierten π -Elektronensystemen, die die Elemente E entsprechend gebunden enthalten, da sie neue chemische und elektrische Eigenschaften aufweisen könnten. Das instabile Silabenzol SiC₅H₆ und seine Derivate wurden bei tiefen Temperaturen nachgewiesen und gut untersucht; sie scheinen aromatisch zu sein^[2]. Chemische und theoretische Untersuchungen^[3] deuten darauf hin, daß auch stabile, in Lösung erzeugte Sila- bzw. Germacyclopentadienid-Ionen, resonanzstabilisiert sind. Zahlreiche Versuche, aus η^4 -Silol- und η^4 -Germol-Übergangsmetallverbindungen die entspre-

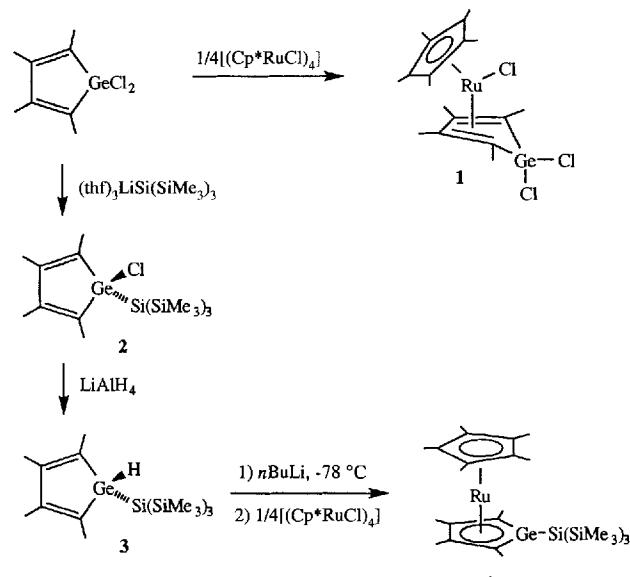
[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, W. P. Freeman
Department of Chemistry, 0506
University of California at San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0506 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-4864

Dr. R. L. Ostrander, Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

chenden η^5 -Sila- bzw. η^5 -Germacyclopentadienyl-Komplexe herzustellen, führten nicht zum Erfolg^[3]. Auch das von Jutzi et al. synthetisierte Kation $[(C_4Ph_4GeMe)_2Fe(CO)]^+$ weist keinen η^5 -GeC₄-Liganden auf, sondern wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch als η^4 -Dien-Komplex mit lokalisierter positiver Ladung am Germaniumatom charakterisiert^[4]. Wir berichten hier über die erstmalige Isolierung und vollständige Charakterisierung eines η^5 -Germacyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexes.

Der η^4 -Germol-Komplex **1** entsteht auf einfache Weise, wenn man das freie Germol zu $\{[Cp^*Ru(\mu-Cl)]_4\}$ ^[5] ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$) gibt. Der Germolring in **1** ist gefaltet,



wobei das Germaniumatom um 0.97 Å außerhalb der besten Ebene, die die vier Kohlenstoffatome aufspannen, liegt (Abb. 1)^[6]. Der Abstand des Rutheniumatoms zu dieser Ebene beträgt 1.76 Å, derjenige zur besten Ebene des Cp*-Rings 1.89 Å. Der Ru-Ge-Abstand (2.985(2) Å) könnte für geringe Bindungsanteile zwischen diesen Atomen sprechen, doch die signifikante Verlängerung der Ge-Cl₂-Bindung

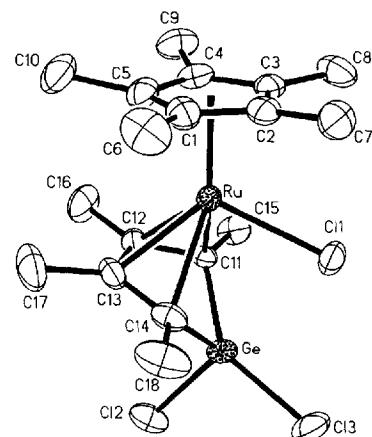


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall, Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-Ge 2.985(2), Ru-C11 2.424(3), Ru-C1 2.278(7), Ru-C2 2.242(7), Ru-C3 2.233(7), Ru-C4 2.242(7), Ru-C5 2.235(9), Ru-C11 2.197(6), Ru-C12 2.199(6), Ru-C13 2.194(7), Ru-C14 2.218(6), Ge-Cl2 2.246(2), Ge-Cl3 2.151(3), Ge-C11 1.936(6), Ge-C14 1.925(7), C11-C12 1.421(9), C12-C13 1.458(9), C13-C14 1.412(11), C11-Ge-C14 86.2(3), C11-Ge-Cl2 102.9(2), C11-Ge-Cl3 134.7(2), C14-Ge-Cl2 108.3(2), C14-Ge-Cl3 127.1(2), Cl2-Ge-Cl3 94.8(1).

(2.246(2) Å) im Vergleich zur Ge-Cl₃-Bindung (2.151(3) Å) deutet auf eine dative Wechselwirkung hin, d. h. Elektronendichte wird hauptsächlich vom Ru-Atom in das σ^* -Orbital der Ge-Cl₂-Bindung transferiert.

Wird *n*BuLi zu einer Lösung von **3** in Tetrahydrofuran bei -78 °C gegeben, so entsteht (Germacyclopentadienyl)-lithium $Li[C_4Me_4GeSi(SiMe_3)_3]$; dies belegt die Gelbfärbung der Lösung ($Li[C_4Me_4GePh]$ ist in THF ebenfalls gelb^[7]). Setzt man die gelöste, lithiierte Verbindung mit $\{Cp^*Ru(\mu-Cl)\}_4$ um, so bildet sich der bernsteinfarbene Germacyclopentadienyl-Komplex **4**, der durch Kristallisation aus Pentan gereinigt wurde. Verbindung **4** ist thermisch stabil, gelöst in Benzol jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum weist zwei Resonanzsignale für die C-Atome des Germacyclopentadienylrings mit ähnlichen chemischen Verschiebungen bei $\delta = 80.23$ und 87.82 auf. Die δ -Werte deuten an, daß der C₄Ge-Ligand aromatischen Charakter hat, da die C-Atome des Cp*-Liganden bei $\delta = 85.38$, d. h. im gleichen Bereich, in Resonanz treten. Hierfür spricht darüber hinaus, daß sich die chemischen Verschiebungen der zwei Signale der C_{Ring}-Atome in η^4 -Germol-Komplexen stärker unterscheiden ($\delta = 80.50$ und 95.77 beispielsweise in **1**).

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4**^[8] wurden aus einer konzentrierten Lösung (Hexamethyl-disiloxan) bei -40 °C erhalten. In der Struktur von **4** (Abb. 2) sind die zwei planaren Fünfringe Sandwich-artig wie in Metallocenen an das Ru-Atom gebunden. Die besten

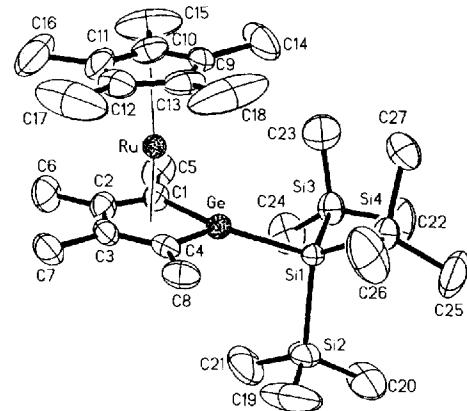


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall, Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-Ge 2.493(1), Ru-C1 2.245(8), Ru-C2 2.172(8), Ru-C3 2.174(8), Ru-C4 2.252(7), Ru-C9 2.187(11), Ru-C10 2.169(9), Ru-C11 2.172(8), Ru-C12 2.166(11), Ru-C13 2.172(10), Ge-Si1 2.357(2), Ge-C1 1.900(6), Ge-C4 1.899(7), C1-C2 1.425(11), C2-C3 1.415(11), C3-C4 1.424(9); C1-Ge-C4 89.1(3), C1-Ge-Si1 136.4(2), C4-Ge-Si1 132.6(2), Ge-Si1-Si2 103.1(1), Ge-Si1-Si3 106.7(1), Ge-Si1-Si4 113.8(1).

Ebenen der beiden Fünfringe bilden einen Winkel von 8.6°, wobei das Ru-Atom symmetrisch zwischen diesen Ebenen angeordnet ist (1.81 Å von der C₄Ge-Ebene und 1.82 Å von der Cp*-Ebene entfernt). Das Ge-Atom ist nur 0.02 Å außerhalb der besten Ebene des C₄Ge-Rings, und auch die Winkelsumme am Ge-Atom deutet mit 358.1° auf die sp²-Hybridisierung hin. In Einklang mit einem erhöhten s-Charakter der Ge-Hybridisierung stehen die Ge-C-Abstände in **4** (im Mittel 1.90 Å), die geringfügig kürzer (um 0.03–0.04 Å) sind als die entsprechenden Abstände in **1**. Ebenso sind die Abstände des Ru-Atoms zu den C-Atomen des η^5 -Germacyclopentadienylgäanden (im Mittel 2.21 Å) den Ru-C(Cp*)-Abständen (Mittelwert: 2.17 Å) sehr ähnlich. Der sperrige Si(SiMe₃)₃-Substituent ist – wie erwartet – aus der C₄Ge-Ebene abgewinkelt, und zwar um 12.9°. Die Methylgruppen an den C₄Ge-Ringen (bend-back-Winkel) in

1 und **4** weichen zwischen -2 und $+10^\circ$ von der besten Ebene des Fünfrings ab. Eindeutig bindend ist der Ru-Ge-Abstand mit $2.493(1)$ Å (Ru-Ge-Einfachbindungen haben einen Mittelwert von 2.46 Å^[19]).

Interessant ist weiterhin, daß der $\eta^5\text{-C}_4\text{Ge-}$ und der Cp^* -Ligand ähnlich an das Ru-Zentrum koordiniert sind. Das Cyclovoltammogramm von Komplex **4** zeigt eine irreversible Oxidationswelle bei $E_{1/2} = 0.25$ V (in Dichlormethan, 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ als Leitsalz, gegen die gesättigte Kalomel-elektrode), das von Cp_2^*Ru unter vergleichbaren Bedingungen eine reversible Oxidationswelle bei 0.42 V^[10]. Somit deuten die elektrochemischen Daten darauf hin, daß der $\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{GeSi}(\text{SiMe}_3)_3$ -Ligand ein stärkerer Elektronendonator als der Cp^* -Ligand ist. Weitere chemische und elektronische Eigenschaften des $\eta^5\text{-Germacyclopentadienyl}$ -Liganden in **4** werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Die Durchführung der Experimente erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsauschluß. Die NMR-Spektren wurden in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (sofern nicht anders angegeben) auf einem GE-QE-300-Spektrometer bei 300 (^1H) oder 75.5 MHz (^{13}C) gemessen.

1: Die Lösungen von Germol $\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeCl}_2$ [11] (0.708 g, 2.81 mmol) und von $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ (0.765 g, 2.81 mmol) in 20 mL Benzol wurden bei 5°C vereinigt. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Anteile entfernt. Extraktion des Rückstands mit Diethylether (8×50 mL) ergab eine orangefarbene Lösung, die nach Aufkonzentrieren und Kühlen (-40°C) **1** in Form orangefarbener Kristalle in 70% Ausbeute lieferte. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{Ge}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (s, 15 H, Cp^*), 1.51 , 1.59 (s, 6 H, CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 8.92$ (C_5Me_5), 11.26 , 13.62 (CMe), 80.50 , 95.77 (CMe), 96.78 (C_5Me_5).

2: Zu $\text{C}_4\text{Me}_4\text{GeCl}_2$ (0.998 g, 3.97 mmol) in 75 mL Benzol wurde bei 5°C ($\text{thf}_3\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3$ [12] (1.68 g, 3.97 mmol)) in 10 mL Benzol gegeben. Nach 1 h Röhren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten entfernt, das Produkt mit Pentan (3×50 mL) extrahiert und aus der konzentrierten Lösung bei -78°C kristallisiert. Ausbeute 70% . Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{GeSi}_4$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.32$ (s, 27 H, SiMe_3), 1.59 , 2.07 (s, 6 H, CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.42$ (SiMe_3), 14.53 , 15.47 (CMe), 133.63 , 146.02 (CMe).

3: Eine Lösung von **2** (0.30 g, 0.63 mmol) in 20 mL THF wurde bei 0°C zu LiAlH_4 (0.024 g, 0.63 mmol) in 50 mL THF gegeben. Die resultierende Lösung wurde 5 min bei 0°C und danach 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde mit Pentan (2×20 mL) extrahiert und bei -78°C aus der konzentrierten Lösung kristallisiert. Ausbeute 80% . Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{17}\text{H}_{40}\text{GeSi}_4$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.29$ (s, 27 H, SiMe_3), 1.77 , 2.13 (s, 6 H, CMe), 4.96 (s, 1 H, GeV); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 2.46$ (SiMe_3), 14.80 , 17.36 (CMe), 132.89 , 146.45 (CMe).

4: Zu einer Lösung von **3** (0.980 g, 2.28 mmol) in 25 mL THF wurde bei -78°C $n\text{BuLi}$ (1.43 mL, 1.6 M in Hexan) gegeben. Anschließend wurde zur resultierenden gelben Lösung bei -78°C $[(\text{Cp}^*\text{RuCl})_4]$ (0.62 g, 2.28 mmol) in 25 mL THF (auch auf -78°C gekühlt) gegeben. Es wurde weitere 15 min bei -78°C gerührt, danach 90 min bei Raumtemperatur. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der ölige Rückstand mit Pentan (2×50 mL) extrahiert. Einengen und Abkühlen der Lösung auf -78°C ergab bernsteinfarbene Kristalle in 50% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{GeRuSi}_4$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.36$ (s, 27 H, SiMe_3), 1.78 (s, 6 H, CMe), 1.80 (s, 21 H, $\text{Cp}^* + \text{CMe}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.54$ (SiMe_3), 11.61 (C_5Me_5), 13.05 , 17.87 (CMe), 80.23 , 87.82 (CMe), 85.38 (C_5Me_5).

Eingegangen am 13. Juli 1993 [Z 6209]

- [1] a) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419; J. Barrau, J. Escudé, J. Satgé, *ibid.* **1990**, *90*, 283; A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 1; A. G. Brook, K. M. Baines, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 1; A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1011; R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 141.
- [2] a) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 52; P. Jutzi, M. Meyer, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1227; G. Märkl, W. Schlosser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 963; J. D. Rich, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6884; H. B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, Jr., *ibid.* **1978**, *100*, 6499.
- [3] E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 265.
- [4] P. Jutzi, A. Karl, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 484.
- [5] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.

- [6] a) Röntgenstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{GeRu}$, $M_r = 523.4$, monoklin, Cc , $a = 8.345(2)$, $b = 17.831(4)$, $c = 14.612(4)$ Å, $\beta = 103.90(2)^\circ$, $V = 2110.5(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.647$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.17$ cm⁻¹, $T = 296$ K; 2518 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, davon 2219 mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung verwendet. $R(F) = 0.0277$, $R_w(F) = 0.0353$, GOF = 0.89. Die azentrische Raumgruppe wurde aufgrund der Verteilung der E -Werte gewählt und anschließend auf Grundlage der Verfeinerungsstatistiken und der Symmetrie des Moleküls beibehalten. Ein Rogers-Test bestätigte die korrekte Wahl der absoluten Konfiguration, $\eta = 1.05(6)$. Eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf 216 Daten (6 Reflexe, 106 Inkremente) wurde angewandt, $\eta(\text{max})/T(\text{min}) = 1.30$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden als idealisierte isotrope Streuzentren behandelt. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] P. Dufour, J. Dubac, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *Organometallics* **1990**, *9*, 3001.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{GeRu}$, $M_r = 664.7$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.848(6)$, $b = 12.192(7)$, $c = 15.854(9)$ Å, $\alpha = 93.83(5)$, $\beta = 90.54(5)$, $\gamma = 107.89(4)^\circ$, $V = 1806.5(18)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.222$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.95$ cm⁻¹, $T = 295$ K; 6370 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden aufgenommen (Siemens P4), davon wurden 3684 mit $F_o > 5\sigma(F_o)$ für die Verfeinerung verwendet. $R(F) = 0.0443$, $R_w(F) = 0.0539$, GOF = 1.13. Die zentrosymmetrische Raumgruppe wurde aufgrund der Verteilung der E -Werte gewählt und anschließend auf Grundlage der Verfeinerungsstatistiken und der Symmetrie des Moleküls beibehalten. Da der Absorptionskoeffizient klein und der Kristall gut ausgebildet war, wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden als idealisierte isotrope Streuzentren behandelt. Siehe auch [6b].
- [9] a) R. Ball, M. J. Bennett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1806; J. Howard, P. Woodward, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3648; J. A. K. Howard, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 412; L. Y. Y. Chan, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1773.
- [10] P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130.
- [11] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [12] G. Gutekunst, A. G. Brook, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 1.

Metallorganische Ferrocenyl-Polymeren mit gezielt veränderbarer, kooperativer Wechselwirkung zwischen den Fe-Zentren **

Von Daniel A. Foucher, Charles H. Honeyman, James M. Nelson, Ben Zhong Tang und Ian Manners*

Molekulare oder makromolekulare Feststoffe mit nahe beieinanderliegenden Übergangsmetallatomen finden in zunehmendem Maße Beachtung, da sie interessante elektrische, magnetische und optische Eigenschaften sowie außergewöhnliches Redoxverhalten haben können^[1]. Zu den intensiv untersuchten metallorganischen Polymeren zählen Poly(vinylferrocene), die durch organische Spacer getrennte, elektroaktive Ferrocenylseitengruppen enthalten. In solchen Polymeren wechselwirken die Ferrocenyleinheiten im allgemeinen nicht miteinander, und es ist nur eine einzelne Oxidationswelle in den Cyclovoltammogrammen zu beobachten^[2].

Wie wir vor kurzem berichteten, können gespannte [1]Metallocenophane, deren Cp-Ringe gegeneinander geneigt sind, durch Ringöffnung polymerisiert werden, wobei

[*] Prof. I. Manners, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang
Department of Chemistry, University of Toronto
80 St. George St., Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC) gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. H. Morris und Dr. T. Burrow für die Möglichkeit zur Mitverwendung ihrer elektrochemischen Meßapparaturen sowie Prof. Dr. W. E. Geiger (University of Vermont) für wertvolle Anregungen.