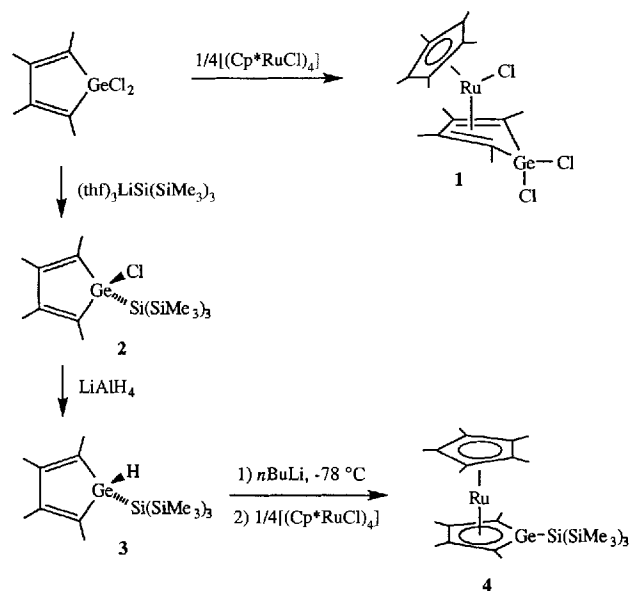


chenden η^5 -Sila- bzw. η^5 -Germacyclopentadienyl-Komplexe herzustellen, führten nicht zum Erfolg^[3]. Auch das von Jutzi et al. synthetisierte Kation $[(C_4Ph_4GeMe)Fe(CO)_3]^+$ weist keinen η^5 - GeC_4 -Liganden auf, sondern wurde ^{13}C -NMR-spektroskopisch als η^4 -Dien-Komplex mit lokalisierter 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

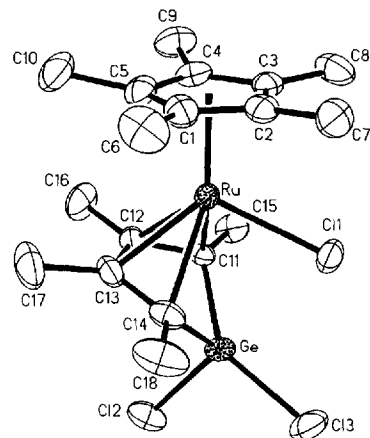


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall, Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-Ge 2.985(2), Ru-C11 2.424(3), Ru-C1 2.278(7), Ru-C2 2.242(7), Ru-C3 2.233(7), Ru-C4 2.242(7), Ru-C5 2.235(9), Ru-C11 2.197(6), Ru-C12 2.199(6), Ru-C13 2.194(7), Ru-C14 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), C12-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 $-78^\circ C$ 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 $^{13}C\{^1H\}$ -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 C_4Ge -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 (Hexamethyldisiloxan) bei $-40^\circ C$ 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

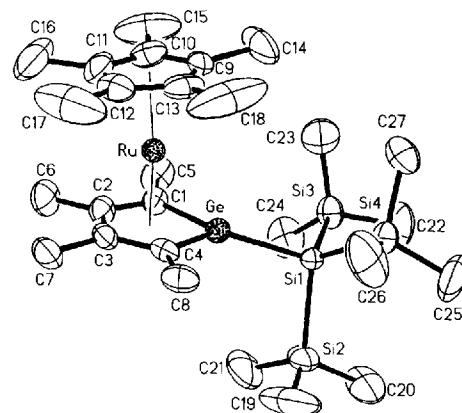


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall, Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru-Ge 2.493(1), Ru-C1 2.245(8), Ru-C2 2.172(8), Ru-C3 2.174(8), Ru-C4 2.252(7), Ru-C9 2.187(11), Ru-C10 2.169(9), Ru-C11 2.172(8), Ru-C12 2.166(11), Ru-C13 2.172(10), Ge-Si1 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 C_4Ge -Ebene und 1.82 Å von der Cp^* -Ebene entfernt). Das Ge-Atom ist nur 0.02 Å außerhalb der besten Ebene des C_4Ge -Rings, und auch die Winkelsumme am Ge-Atom deutet mit 358.1° auf die sp^2 -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 -Germacyclopentadienylliganden (im Mittel 2.21 Å) den Ru-C(Cp^*)-Abständen (Mittelwert: 2.17 Å) sehr ähnlich. Der sperrige $Si(SiMe_3)_3$ -Substituent ist – wie erwartet – aus der C_4Ge -Ebene abgewinkelt, und zwar um 12.9° . Die Methylgruppen an den C_4Ge -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 $2.493(1) \text{ \AA}$ (Ru-Ge-Einfachbindungen haben einen Mittelwert von 2.46 \AA ^[9]).

Interessant ist weiterhin, daß der η^5 -C₄Ge- und der Cp*-Ligand ähnlich an das Ru-Zentrum koordiniert sind. Das Cyclovoltammogramm von Komplex 4 zeigt eine irreversible Oxidationswelle bei $E_{1/2} = 0.25 \text{ V}$ (in Dichlormethan, $0.1 \text{ M nBu}_4\text{NClO}_4$ als Leitsalz, gegen die gesättigte Kalomel-elektrode), das von Cp₂*Ru unter vergleichbaren Bedingungen eine reversible Oxidationswelle bei 0.42 V ^[10]. Somit deuten die elektrochemischen Daten darauf hin, daß der η^5 -C₄Me₄GeSi(SiMe₃)₃-Ligand ein stärkerer Elektronendonator als der Cp*-Ligand ist. Weitere chemische und elektronische Eigenschaften des η^5 -Germacyclopentadienyl-Liganden in 4 werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Die Durchführung der Experimente erfolgte unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß. Die NMR-Spektren wurden in [D₆]Benzol (sofern nicht anders angegeben) auf einem GE-QE-300-Spektrometer bei $300 \text{ } ^1\text{H}$ oder $75.5 \text{ MHz } ^{13}\text{C}$ gemessen.

1: Die Lösungen von Germol C₄Me₄GeCl₂ [11] (0.708 g, 2.81 mmol) und von [(Cp*₂RuCl₂)] (0.765 g, 2.81 mmol) in je 20 mL Benzol wurden bei 5°C vereinigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Anteile entfernt. Extraktion des Rückstands mit Diethylether ($8 \times 50 \text{ mL}$) ergab eine orangefarbene Lösung, die nach Aufkonzentrieren und Kühlen (-40°C) 1 in Form orangefarbener Kristalle in 70% Ausbeute lieferte. Korrekte Elementaranalyse für C₁₈H₂₇Cl₃Ge; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (s, 15 H, Cp*), 1.51, 1.59 (s, 6 H, CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 8.92$ (C₅Me₃), 11.26, 13.62 (CMe), 80.50, 95.77 (CMe), 96.78 (C₅Me₃).

2: Zu C₄Me₄GeCl₂ (0.998 g, 3.97 mmol) in 75 mL Benzol wurde bei 5°C (thf)₂LiSi(SiMe₃)₃ [12] (1.68 g, 3.97 mmol) in 10 mL Benzol gegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Komponenten entfernt, das Produkt mit Pentan ($3 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert und aus der konzentrierten Lösung bei -78°C kristallisiert. Ausbeute 70%. Korrekte Elementaranalyse für C₁₇H₃₀ClGeSi₄; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.32$ (s, 27 H, SiMe₃), 1.59, 2.07 (s, 6 H, CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2.42$ (SiMe₃), 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 LiAlH₄ (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 ($2 \times 20 \text{ mL}$) extrahiert und bei -78°C aus der konzentrierten Lösung kristallisiert. Ausbeute 80%. Korrekte Elementaranalyse für C₁₇H₃₀GeSi₄; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.29$ (s, 27 H, SiMe₃), 1.77, 2.13 (s, 6 H, CMe), 4.96 (s, 1 H, GeH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2.46$ (SiMe₃), 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 nBuLi (1.43 mL, 1.6 M in Hexan) gegeben. Anschließend wurde zur resultierenden gelben Lösung bei -78°C [(Cp*₂RuCl₂)] (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 ($2 \times 50 \text{ mL}$) extrahiert. Einengen und Abkühlen der Lösung auf -78°C ergab bernsteinfarbene Kristalle in 50% Ausbeute. Korrekte Elementaranalyse für C₂₇H₅₄GeRuSi₄; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.36$ (s, 27 H, SiMe₃), 1.78 (s, 6 H, CMe), 1.80 (s, 21 H, Cp* + CMe); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 2.54$ (SiMe₃), 11.61 (C₅Me₃), 13.05, 17.87 (CMe), 80.23, 87.82 (CMe), 85.38 (C₅Me₃).

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. Jutz, 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. Jutz, 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: C₁₈H₂₇Cl₃GeRu, $M_r = 523.4$, monoklin, C_c , $a = 8.345(2)$, $b = 17.831(4)$, $c = 14.612(4) \text{ \AA}$, $\beta = 103.90(2)^\circ$, $V = 2110.5(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.647 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.17 \text{ cm}^{-1}$, $T = 296 \text{ K}$; 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, $T(\text{max})/T(\text{min}) = 1.30$. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die 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 CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] P. Dufour, J. Dubac, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, *Organometallics* **1990**, *9*, 3001.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von 4: C₂₇H₅₄Cl₃GeRu, $M_r = 664.7$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 9.848(6)$, $b = 12.192(7)$, $c = 15.854(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.83(5)$, $\beta = 90.54(5)$, $\gamma = 107.89(4)^\circ$, $V = 1806.5(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.222 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 13.95 \text{ cm}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$; 6370 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ wurden aufgenommen (Siemens P4), davon wurden 3684 mit $F_o > 6\sigma(F_o)$ 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-Polymere 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]Metallophenane, 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.