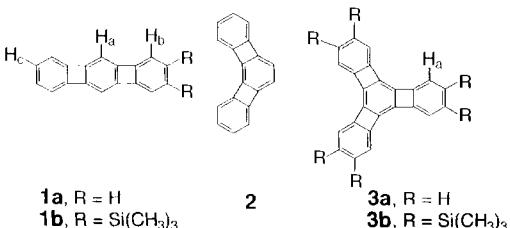


C₃-symmetrisches Hexakis(trimethylsilyl)[7]phenylen [„Tris(biphenylenocyclobutadieno)cyclohexatrien“] – ein polycyclischer, benzoider Kohlenwasserstoff mit leicht gekrümmter Struktur**

Roland Boese*, Adam J. Matzger, Debra L. Mohler und K. Peter C. Vollhardt*

Professor Ivar Ugi zum 65. Geburtstag gewidmet

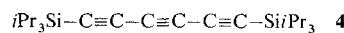
Die Phenylene bilden eine Klasse von [4n]Annuleno[4n+2]-annulen, in denen sich kantenverknüpfte Benzol- und Cyclobutadienringe abwechseln^[1]. Unter den denkbaren Strukturen sind das lineare Gerüst von **1**^[2], das gewinkelte von **2**^[3] und das



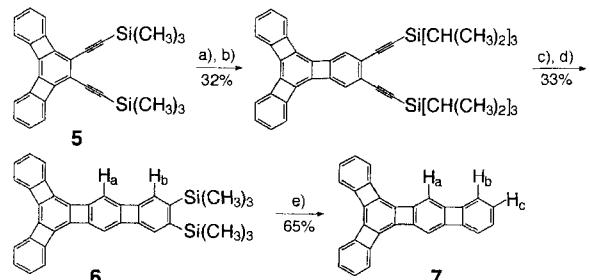
an einen dreizackigen Stern erinnernde von **3**^[4] die einfachsten. Solche außergewöhnlichen, durch Gerüstspannungen und elektronische Eigenschaften aktivierten π -Systeme sind für das Studium der relativen Beiträge von σ - und π -Elektronen zur Struktur und Reaktivität des „aromatischen“ Benzolrings^[5] von besonderem theoretischem Interesse und haben auch als potentielle organische molekulare Magnete und/oder leitfähige Materialien Bedeutung^[6]. Während die zu **1** und **2** homologen linearen^[7] bzw. gewinkelten [4]- und [5]Phenylene^[8] synthetisiert werden konnten, ist **3** die bislang einzige derartige Verbindung mit der Form eines dreizackigen Sterns. Diese Symmetrie ist jedoch besonders interessant, da die hiermit verbundene Orbitalentartung unter bestimmten Bedingungen zu stabilen Molekülen mit einem Triplet-Grundzustand führen dürfte, die bei richtiger Anordnung zueinander makroskopischen Ferromagnetismus verursachen könnten^[9].

Wir berichten hier über die Synthese des sechsfach silylsubstituierten, C_3 -symmetrischen [7]Phenylens **9**, vergleichen seine physikalischen Eigenschaften mit denen von **1** und **3** sowie denen der entsprechenden, nur in einer Raumrichtung erweiterten Verbindungen **6** und **7** und beschreiben schließlich seine ungewöhnliche Struktur. Die Titelverbindung **9** ist das größte bislang bekannte Phenylen und die Modellverbindung **7** ein neues Isomer in der Reihe der [5]Phenylene (die dritte von zwölf mög-

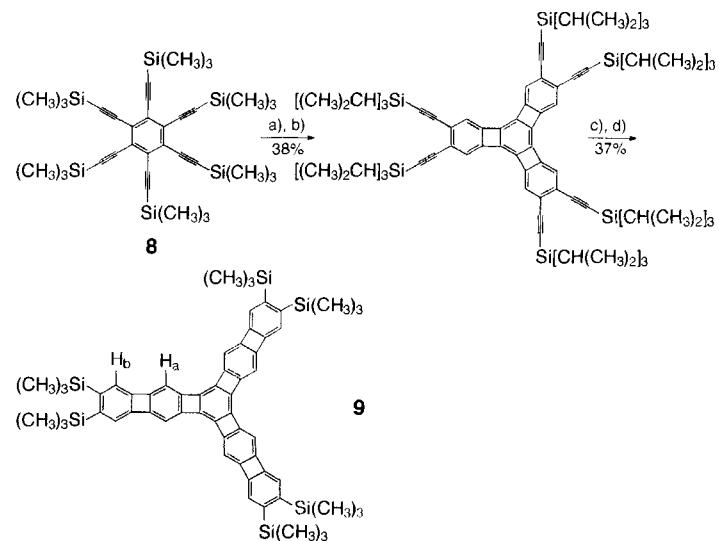
lichen Strukturen). Bei beiden Synthesen wurde das 1,6-Bis(trimethylsilyl)-1,3,5-hexatriin **4** als Cyclisierungspartner in den entscheidenden, CpCo-katalysierten Kettenverlängerungsschritten genutzt^[7b], wodurch die schrittweise Erweiterung von **3b** umgangen wurde, da dessen zentraler Ring elektrophil leicht angreifbar ist.



Die Schemata 1 und 2 zeigen die Synthesen von **7** und **9**^[10] ausgehend von den bekannten Vorstufen **5**^[4] bzw. **8**^[11]. Erwähnenswert sind die exzellente Ausbeute bei der Überführung von **8** in **9** (sie entspricht ca. 73 % Ausbeute für jede der CpCo-katalysierten [2+2+2]-Cycloadditionen) und die Tatsache, daß zwölf der dreizehn Ringe in **9** unter Cobaltkatalyse aufgebaut werden. CpCo-Komplexe von **6** und **9** entstehen dabei nicht^[7].



Schema 1. a) $Bu_4N^+F^-$, THF, Toluol, 23 °C, 2 h; b) **4** (5 Äquiv.), $[CpCo(CO)_2]$, Toluol, Δ , $h\nu$, 16 h; c) $Bu_4N^+F^-$, THF, 23 °C; d) $(CH_3)_3SiC\equiv CSi(CH_3)_3$, $[CpCo(CO)_2]$, THF, Δ , $h\nu$, 16 h; e) CF_3COOH , CH_2Cl_2 , 23 °C, 16 h.



Schema 2. a) $KF \cdot 2H_2O$, $[18]Krone-6$, DME, 23 °C; b) **4** (7 Äquiv.), $[CpCo(CO)_2]$, Toluol, Δ , $h\nu$, 16 h; c) $Bu_4N^+F^-$, THF, 23 °C, 30 min; d) $(CH_3)_3SiC\equiv CSi(CH_3)_3$, $[CpCo(CO)_2]$, THF, Δ , $h\nu$, 16 h.

Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften der mäßig luftstabilen [5]- und [7]Phenylene (Tabelle 1) untereinander sowie mit Verbindungen, die Substrukturen von ihnen enthalten, insbesondere mit **3**, ist von besonderem Interesse. Man erkennt deutlich, daß die Gegenwart einer linearen [3]Phenyleneinheit (z.B. **3a** → **7**) zu einer relativ starken bathochromen Verschiebung im UV/Vis-Spektrum führt [$\Delta\lambda_{\max}$ (längstwellige Bande) = 107 nm], während die weitere Anellierung von Benzocyc-

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, A. J. Matzger, Dr. D. L. Mohler
 Department of Chemistry, University of California at Berkeley
 and

the Chemical Sciences Division, Lawrence Berkeley Laboratory
 Berkeley, CA 94720 (USA)
 Telefax: Int. + 510/643-5208

Prof. Dr. R. Boese
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
 Universitätsstraße 5-7, D-45117 Essen

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation (CHE-9202152), die National Institutes of Health (für Geräte anteilig genutzte Mittel aus S10RR5651A) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. J. Matzger dankt für ein Syntex-Promotionsstipendium (1994-1995). Wir danken Prof. A. Streitwieser für hilfreiche Diskussionen.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6**, **7** und **9**.

6: Orangerote Flocken (aus Essigester), Schmp. > 280 °C; UV/Vis (Hexane): λ_{max} (lg ϵ) = 229 (4.08), 238 (4.11), 258sh (4.27), 268 (4.31), 288sh (4.29), 299 (4.43), 317 (4.27), 331sh (4.24), 351 (4.04), 371sh (4.11), 379 (4.14), 395 (4.29), 430 (3.54), 458 (3.64), 490 (3.65) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2965, 2935, 1403, 1250, 1095, 1030, 1013, 848, 797, 739, 679 cm ⁻¹ ; MS (70 eV): m/z (%): 518 (M^+ , 100), 503(6), 488(6), 487(8), 473(4), 446(14), 431(11), 430(12), 429(8), 415(9); ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 7.09–7.22 (ABCDm, 8 H), 6.90 (s, 2 H), 6.68 (s, 2 H), 0.32 (s, 18 H); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (75 MHz, CDCl ₃): δ = 153.68, 149.43, 148.86, 148.69, 148.44, 148.11, 128.91, 128.55, 128.42, 128.36, 127.17, 122.22, 119.90, 119.65, 111.40, 2.14; hochauflösendes MS: ber. für C ₃₆ H ₃₀ Si ₂ : 518.18861, gef.: 518.18970
7: Orangerote Flocken (aus Hexanen), Schmp. > 270 °C; UV/Vis (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.49), 238sh (4.41), 260sh (4.63), 264 (4.64), 297 (4.68), 313 (4.59), 346 (4.36), 377 (4.45), 392 (4.57), 428 (3.80), 456 (3.94), 486 (3.94) nm; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2862, 2828, 1466, 1403, 1348, 1307, 1151, 1099, 961, 856, 735, 618 cm ⁻¹ ; MS (70 eV): m/z (%): 374 (M^+ , 100), 373(11), 372(31), 371(34), 187(16), 186(13), 185(10), 111(11), 97(16), 85(14), 83(14), 71(20), 57(30); ¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃): δ = 7.15–7.21 (ABCDm, 8 H), 6.71–6.75 (AA'm, 2 H), 6.65 (s, 2 H), 6.55–6.59 (BB'm, 2 H); ¹ H-NMR (200 MHz, CD ₂ Cl ₂): δ = 7.18–7.28 (ABCDm, 8 H), 6.74–6.81 (AA'm, 2 H), 6.72 (s, 2 H), 6.62–6.67 (BB'm, 2 H)
9: Rote Kristalle (aus THF), Schmp. > 250 °C; UV/Vis (Hexane): λ_{max} (lg ϵ) = 279 (4.57), 298 (4.69), 332 (4.30), 392sh (4.64), 410 (4.81), 448sh (4.48), 527sh (3.72) nm; IR (CHCl ₃): $\tilde{\nu}$ = 2953, 2905, 1351, 1311, 1267, 1093, 1039, 1021, 961, 865, 650, 636 cm ⁻¹ ; MS (FAB ⁺): m/z (%): 955 (M^+ , 41), 401(36), 326(43), 281(55), 221(100), 207(68); ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 6.92 (s, 6 H), 6.56 (s, 6 H), 0.34 (s, 54 H); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (75 MHz, CDCl ₃): δ = 153.24, 149.53, 148.62, 148.57, 124.66, 122.37, 111.20, 2.18; hochauflösendes FAB-MS: ber. für C ₆₀ H ₆₆ Si ₂ : 954.37803, gef.: 954.37925

clobutadien-Einheiten eher einen geringen Einfluß hat (z.B. **3b** → **9**: $\Delta\lambda_{\text{max}} = 133$ nm; **6** → **9**: $\Delta\lambda_{\text{max}} = 37$ nm; die geringfügige Inkongruenz beruht auf dem unterschiedlichen Grad an Silylsubstitution). In ähnlicher Weise nehmen die charakteristischen chemischen Verschiebungen von H_a (CDCl₃) von **3a** über **6** zu **9** in stark unterschiedlichem Maße ab (δ = 7.18, 6.68 bzw. 6.56), obwohl die entsprechenden Werte für H_b in **6** und **9** nahezu identisch sind. Die Beobachtungen deuten darauf hin, daß in **9** nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den drei „äußeren“ Biphenyleneinheiten über die zentrale Cyclohexatrieneinheit existiert, was nicht unähnlich der Situation in **3**^[4] ist. Alternativ dazu könnte man die Strukturen von **6**, **7** und **9** im wesentlichen als gestörte lineare [3]Phenylene auffassen, in denen einer der endständigen Benzolringe (und zwar derjenige, der dem zentralen Ring der Untereinheit **3** entspricht) in einen Zustand mit vollständig alternierenden Bindungen gezwungen worden ist (wie es in den gewählten Resonanzstrukturen von **6**, **7** und **9** angedeutet ist; siehe auch die im folgenden angegebenen Röntgenstrukturdaten). Dieses Modell läßt eine verminderte Paratropie der Cyclobutadienringe vermuten und erwarten, daß H_a–H_c im Vergleich zu den entsprechenden Wasserstoffatomen in **1a** und **1b** (den Vergleichssystemen für **7** bzw. **6** und **9**)^[2] deutlich entschirmt sind. Ein derartiger Effekt kann tatsächlich beobachtet werden ($\Delta\delta$ -Werte in CDCl₃): **7** – **1a**: H_a 0.41, H_b ca. 0.15, H_c ca. 0.10; **6** – **1b**: H_a 0.37, H_b ca. –0.04; **9** – **1b**: H_a 0.25, H_b ca. –0.02. In Einklang mit dieser Betrachtungsweise sind die chemischen Verschiebungen von H_a–H_c in **6**, **7** und **9** sehr ähnlich, wenn nicht sogar identisch mit denen von Biphenolen und 2,3-Bis(trimethylsilyl)biphenylen^[2].

Wie erwartet, spiegeln sich solche feinen Trends nicht in den ¹³C-NMR-Daten wider, die für den Nachweis von Ringstromeffekten weniger geeignet sind. Statt dessen lassen sich die ¹³C-chemischen Verschiebungen leicht über kumulierende inkrementelle Änderungen aus den Werten der Phenylene **1**–**3** abschätzen. Eine Ausnahme bilden die Kohlenstoffatome des zentralen Cyclohexatrienrings in **3b** (δ = 131.23), die durch die zunehmende Benzocyclobutadieno-Anellierung beim Übergang zu **6** (δ = 128) und **9** (δ = 122.37) eine über große Entfernung wirkende Abschirmung erfahren. Berücksichtigt man, daß die

Cyclobutadien-¹³C-NMR-Signale von Biphenylen bei δ = 151.9 erscheinen, so sind die geringeren chemischen Verschiebungen in **6** und **9** von besonderer Bedeutung und am ehesten auf eine ungewöhnliche Hybridisierung in diesen Positionen zurückzuführen, die aus der Anpassung an σ -Spannungen und der Verringerung antiaromatischer π -Beiträge resultiert^[5a–c].

Um einen genaueren Einblick in die strukturellen Folgen der Spannungen in diesen Molekülen zu erhalten, wurden Röntgenstrukturuntersuchungen durchgeführt. Leider konnte im Falle von **6** wegen dessen extremer Neigung zur Zwillingsbildung die Struktur nur grob ermittelt und nicht verfeinert werden. Dagegen konnten für das wichtigere **9** bessere Resultate erhalten werden (Abb. 1)^[12]. In der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle gestaffelt, cofacial, versetzt angeordnet, offensichtlich um π - π -Wechselwirkungen zwischen den inneren Biphenyleneinheiten zu ermöglichen^[13]. Der Abstand zwischen C12a und C21b in den über ein Inversionszentrum symmetrieverknüpften Molekülen beträgt 3.39 Å, der zwischen den beiden Flächen der viergliedrigen Ringe C5, C6, C19, C24 (I) liegt bei 3.52 Å und ist mit analogen Abständen in Biphenylen^[14a] und dessen Charge-Transfer-Komplexen^[14b] vergleichbar. Ein Molekül THF pro Molekül **9** findet sich in der Elementarzelle, steht aber in keinem direkten Kontakt zu diesen.

Abbildung 2 zeigt deutlich die Veränderungen, die sich durch die Anellierung dreier Benzocyclobutadien-Einheiten an **3b**

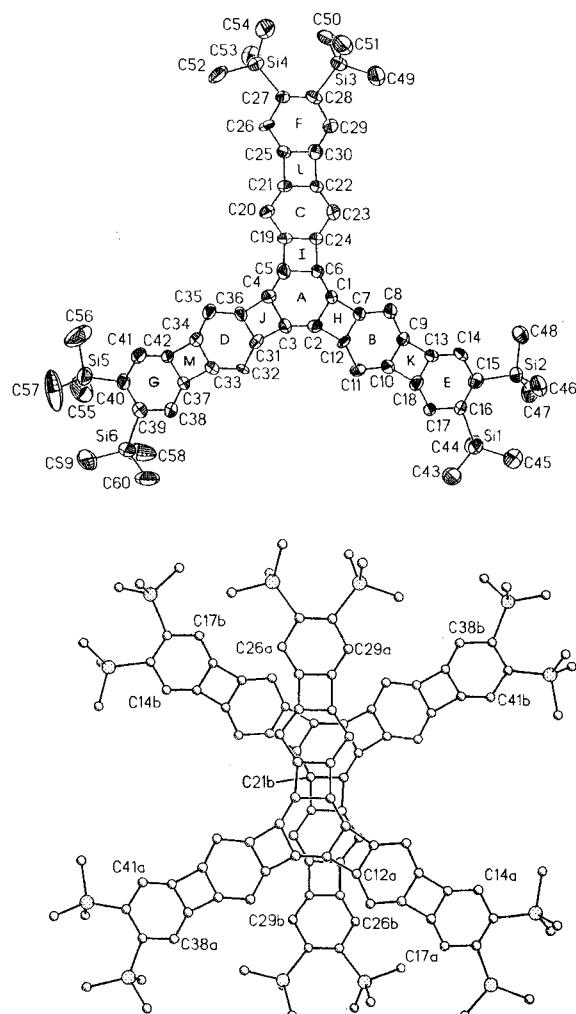


Abb. 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall (oben) und Anordnung der zwei in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle (unten).

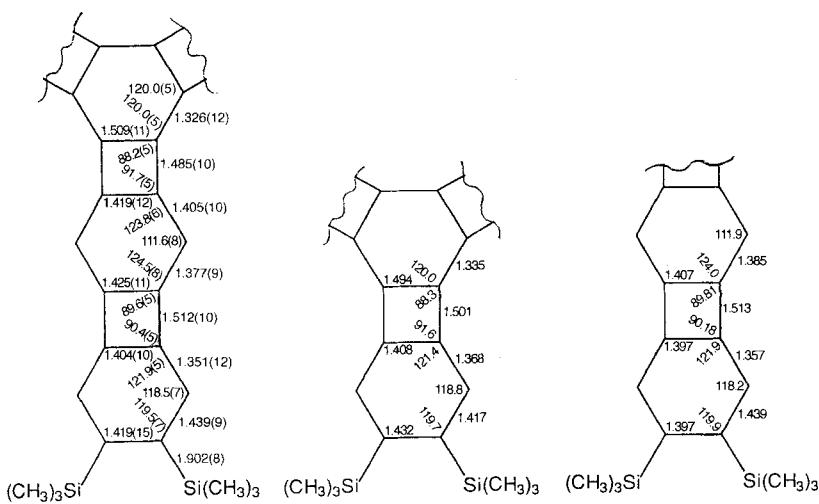


Abb. 2. Gemittelte (für idealisierte Geometrie) ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 9 (links), 3b (Mitte) [4] und 1b mit zwei zusätzlichen Silylsubstituenten (2,3,7,8-Tetrakis(trimethylsilyl)[3]phenylen [2], rechts).

oder durch das Erzwingen von Bindungsalternanz in einem der endständigen Benzolringen von 1 durch zweifache Benzocyclobutadieno-Anellierung ergeben. Ein erster Vergleich läßt deutlich die vollständige Lokalisierung der Bindungen des zentralen sechsgliedrigen Rings in 9 erkennen (1.326, 1.509 Å), die unter Vorbehalt (siehe Standardabweichungen) sogar stärker ausfällt als in 3b (1.335, 1.494 Å)^[22]. Außerdem weichen die Ringe H, I und J in 9 weniger von der quadratischen Form ab (1.419, 1.485 Å im Vergleich zu 1.408, 1.501 Å in 3b), und die Bindungsalternanz der nicht kantenverknüpften Bindungen der Ringe B, C und D ist vertauscht (1.405, 1.377 Å verglichen mit 1.368, 1.417 Å). Die endständigen Benzolringe weisen eine den Referenzverbindungen und – nach Korrektur wegen der *ortho*-Bis(trimethylsilyl)-Substitution^[15] – Biphenylen selbst^[16] vergleichbare Geometrie auf. Mit dem Tetrasilyl[3]phenylen als Bezugspunkt verursacht der Übergang zu 9 strukturelle Veränderungen, wie man sie für ein an Cyclobutacyclohexatrien angeknüpftes Biphenyl erwartet würde. Unter dem Vorbehalt der durch die Standardabweichungen bedingten Ungenauigkeiten und der eher qualitativen Natur solcher Vergleiche, jedoch gestützt durch die Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Daten glauben wir, daß 9 annähernd als ein Tris(biphenylenocyclobutadieno)cyclohexatrien aufgefaßt werden kann.

Die wahrscheinlich auffälligste Beobachtung aber ist wohl, daß 9 nicht planar, sondern (leicht) schüsselförmig vorliegt und daß die beiden Moleküle in der Elementarzelle eine Konkav-konkav-Anordnung aufweisen (Abb. 3). Eine einfache Quantifizierung der Abweichung von 9 aus der Ebene ist schwierig, da die Ebenen benachbarter Ringe nicht nur gegeneinander gekippt, sondern die Ringe auch in sich verdreht sind^[12]. Am besten kann das Ausmaß der Krümmung durch die Abweichungen der Perimeteratome C15, C16, C27, C28, C39 und C40 von der Ebene des zentralen Rings (A) charakterisiert werden. Diese Auslenkung beträgt zwischen 0.20 und 1.08 Å mit einem Mittelwert von 0.63 Å. Der „Arm“ A–F ist am wenigsten gebogen, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf dem relativen Versatz der beiden Moleküle in der Elementarzelle entlang dieser Achse beruht (siehe Abb. 1). Da keine offensichtlichen Packungseffekte die beobachtete Krümmung von 9 bewirken, scheint das Molekül „freiwillig“ die nichtplanare Konformation einzunehmen. In der Tat könnte dieses Phänomen generell bei (einigen höheren) Phenylethen auftreten. So ist das gewinkelte 2 vollständig

planar^[3], dagegen erscheint das lineare Analogon sinusförmig deformiert^[2], und – besonders wichtig – das *C*₃-symmetrische 3b ist in exakt derselben Weise wie 9 verzerrt^[4], wobei damals Kristallpackungskräfte zur Erklärung der Befunde herangezogen wurden.

Rechnungen auf dem für 3a höchstmöglichen Niveau (6-31G*) zeigen, daß ein symmetrisches Verbiegen der Ebenen der anellierten Cyclobutadien- und Benzolringe relativ zum zentralen Ring energetisch beachtenswert leicht durchführbar ist^[17]. In diesem Zusammenhang sind mehrere Aspekte erwähnenswert: 1) Eines der Moleküle in der Biphenyl-Elementarzelle weist eine leichte Nichtplanarität mit einer Deformation von 1.9° (Winkel zwischen den Ebenen) auf^[14a]. 2) Das Biphenylgerüst kann durch [d,e,f]-Ringverknüpfung^[18a] oder durch Einbau in ein Cyclophangerüst^[18b] zur Aufgabe der Planarität gezwungen werden. 3) Kondensierte benzoide Kohlenwasserstoffe sind planar, wenn sie nicht durch nichtbindende Wechselwirkungen^[19] oder durch spezifische Anellierung, wie sie besonders eindrucks-

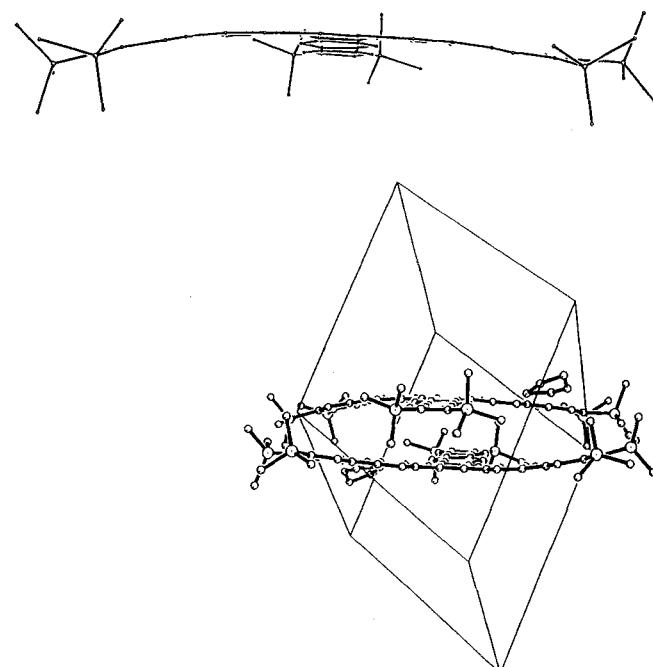


Abb. 3. Seitenansicht eines einzelnen Moleküls 9 (oben) und der Elementarzelle mit den THF-Molekülen (unten).

voll in den „buckybowls“ Corannulen und Semibuckminsterfuleren auftritt^[20], in andere Formen gezwungen werden. 4) Eine mögliche Triebkraft zur Aufgabe der Planarität von Phenylethen könnte auf Enthalpie- (Abbau von Ringspannungen und Verminderung antiaromatischer Orbitalüberlappung) und Entropieursachen (Zahl der Freiheitsgrade) zurückzuführen sein. 5) Für den Fall, daß Punkt 4 durch künstliche Experimente bestätigt werden sollte, könnte dies weitreichende Konsequenzen für die Stabilität und somit die synthetische Zugänglichkeit cyclobutadienoider Fullerene haben^[21, a, b]. Das gilt insbesondere für die

sphärischen Phenylene, die durch einen gekappten Kubooktaeder, C_{48} , oder einen gekappten Icosidodekaeder, C_{120} („Archimeden“), beschrieben werden können^[21c].

Eingegangen am 1. Februar 1995 [Z 7678]

Stichworte: Antiaromatizität · Gespannte Ringe · Oligophenylene

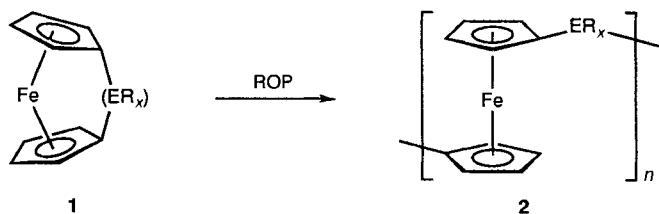
- [1] K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 153; D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: B. Halton), JAI Press, London, **1995**; M. K. Shepherd, *Cyclobutarenes*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [2] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670.
- [3] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 266.
- [4] R. Diercks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150.
- [5] Siehe: a) R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maultz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 313; b) E. D. Glendening, R. Faust, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10952; c) R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1992**, *114*, 8263; d) N. Trinajstić, T. G. Schmalz, T. P. Živković, S. Nikolić, G. E. Hite, D. J. Klein, W. A. Seitz, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 27; e) I. Gutman, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, *Monatsh. Chem.* **1994**, *125*, 887, zit. Lit.
- [6] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; b) U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, *23*; c) R. H. Baughman, H. Eckhardt, M. Kertesz, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6687; d) J. L. Brédas, R. H. Baughman, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1983**, *21*, 475.
- [7] a) M. Hirthammer, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2481; b) L. Blanco, H. E. Nelson, M. Hirthammer, H. Mestdagh, S. Spiroudis, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1246.
- [8] R. H. Schmidt-Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9713.
- [9] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201; b) R. Breslow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 199, und die in dieser Ausgabe folgenden Veröffentlichungen; c) J. Thomaides, P. Mastak, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3970, zit. Lit. d) Im Falle von **3** und **9** könnte eine Radikalkationenstapel $[M^+M^{+} \leftrightarrow M^0M^{2+}]$ die Bedingungen für diese Eigenschaft liefern: J. B. Torrance, S. Oostra, A. Nazzal, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 709.
- [10] Alle neuen Verbindungen ergaben zufriedenstellende analytische und spektroskopische Daten (siehe Tabelle 1).
- [11] R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268.
- [12] Kristallgröße $0.13 \times 0.10 \times 0.04 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P\bar{1}$, Scansbereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $a = 14.059(6)$, $b = 14.996(8)$, $c = 16.593(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.75(4)$, $\beta = 104.14(4)$, $\gamma = 107.28(4)^\circ$, $V = 3146(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.19 \text{ min}^{-1}$, 4783 unabhängige Reflexe bei Raumtemperatur, von denen 2823 als beobachtet angenommen wurden [$F_0 \geq 3\sigma(F_0)$], $R = 0.0790$, $R_w = 0.0786$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-491555 angefordert werden.
- [13] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525; b) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584; *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *101*.
- [14] a) J. K. Fawcett, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 87; R. Boese, unveröffentlicht; b) J. J. Steszowski, R.-D. Stigler, N. Karl, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5162; G. Agostini, C. Corvaja, G. Giacometti, L. Pasimeni, D. A. Clemente, G. Bandoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *141*, 165.
- [15] Vgl.: R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 304; K. P. Moder, E. N. Duesler, N. J. Leonard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 1524.
- [16] A. Yokozeki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1026.
- [17] ΔE in kJ mol^{-1} ; in Klammern Grad der Auslenkung eines jeden der beiden Ringe der angeknüpften Benzocyclobutadien-Einheiten: $0.59(3)$, $2.36(6)$, $5.31(9)$, $9.43(12)$. Die Berechnungen wurden mit Gaussian 92, Revision E.2, durchgeführt (M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**). Eine ausführliche theoretische Analyse dieses Problems wird separat veröffentlicht werden: A. J. Matzger, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, in Vorbereitung.
- [18] a) F. Vögtle, J. E. Schulz, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *120*; b) K. Saitmacher, J. E. Schulz, M. Neyer, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *175*.

- [19] W. C. Herndon, P. C. Nowak in *Advances in Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 2 (Hrsg.: R. P. Thummel), JAI Press, London, **1992**, S. 113; W. C. Herndon, P. C. Nowak, D. A. Connor, P. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 41.
- [20] Neuere Arbeiten: a) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065; b) P. W. Rabideau, A. H. Abdourazak, H. E. Folsom, Z. Marcinow, A. Sygula, R. Sygula, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7891; c) A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1497; d) A. Sygula, H. E. Folsom, R. Sygula, A. H. Abdourazak, Z. Marcinow, F. R. Fronczeck, P. W. Rabideau, *ibid.* **1994**, 2571; e) R. Faust, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* **1993**, 1471.
- [21] a) R. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1629; b) Y.-D. Gao, W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8459; c) A. D. J. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 421.
- [22] Zur Frage der Bindungskontrolle in Benzol siehe auch J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1721.

Synthese und Struktur des ersten [1]Ferrocenophans mit Schwefel als Brückenkatom**

John K. Pudelski, Derek P. Gates, Ron Rulkens, Alan J. Lough und Ian Manners*

[1]Ferrocenophane haben aufgrund ihrer interessanten Strukturen sowie ihrer Reaktivität^[1], ihrer Anwendung zur Derivatisierung von Oberflächen^[2] und erst kürzlich als Vorstufen für neuartige metallorganische Polymere durch Ringöffnungspolymerisation (ROP)^[3] die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Das erste [1]Ferrocenophan **1** ($ER_x = SiPh_2$) erhielten Osborn et al. 1975 bei der Reaktion von Dilithioferrocen · tmeda ($tmeda = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin) mit Ph_2SiCl_2 ^[4]. Diese Verbindung hat im Kristall eine ungewöhnliche, gespannte Struktur, bei der die Ringebenen der Cyclopentadienylgruppen jeweils um ca. 19° gegeneinander geneigt sind^[5]. Über [1]Ferrocenophane **1** mit Germanium in der Brücke ($E = Ge$), die eine weniger stark gespannte Struktur^[1, 6] haben, wurde wenige Jahre später berichtet. Elemente der Gruppe 15 wie Phosphor und Arsen konnten ebenfalls in die Brücke eingebaut werden^[1, 6–8], und die Komplexe **1** ($E = P$ oder As) zeigen mit ca. $23–27^\circ$ eine größere Neigung der Cyclopentadienylgruppen^[6, 8]. Wir haben 1992 darüber berichtet, daß Silicium-verbrückte [1]Ferrocenophane leicht thermisch induzierte ROP-Reaktionen eingehen und daß dabei Poly(ferrocenylsilane) **2** ($E = Si$, $R_x = Me_2, Ph_2$) mit hohen Molmassen ($M_n > 10^5$) entstehen (Schema 1)^[9]. Außerdem haben wir beobachtet, daß die



Schema 1.

[*] Prof. I. Manners, Dr. J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, Dr. A. J. Lough
Department of Chemistry
University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario, M5S 1A1 (Kanada)
Telefax: Int. + 416/978-8775
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. D. P. G. dankt dem National Science and Engineering Research Council für ein Graduiertenstipendium. I. M. dankt der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1994–1996).