

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

Eingegangen am 1. Februar 1995 [Z 7678]

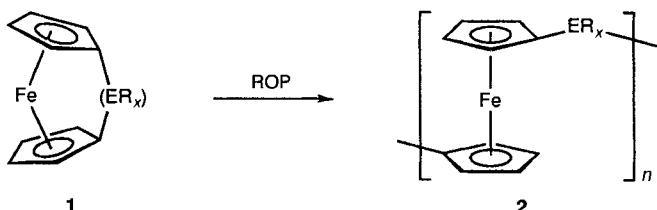
**Stichworte:** Antiaromatizität · Gespannte Ringe · Oligophenylen

- [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. Brunvol, *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 [ $M^{+}M^{+} \leftrightarrow M^{0}M^{2+}$ ] 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  $\overline{P}\bar{1}$ , 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. Stelzowski, 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]  $\Delta E$  in  $\text{ kcal mol}^{-1}$ ; 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. Nieger, 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. Fronczek, 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 Bindungslokalisierung 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]Ferroceno-phans mit Schwefel als Brückenantom\*\*

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

[1]Ferrocenophane haben aufgrund ihrer interessanten Strukturen sowie ihrer Reaktivität<sup>[1]</sup>, ihrer Anwendung zur Derivatisierung von Oberflächen<sup>[2]</sup> und erst kürzlich als Vorstufen für neuartige metallorganische Polymere durch Ringöffnungspolymerisation (ROP)<sup>[3]</sup> 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 =  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin) mit  $Ph_2SiCl_2$ <sup>[4]</sup>. Diese Verbindung hat im Kristall eine ungewöhnliche, gespannte Struktur, bei der die Ringebenen der Cyclopentadienylliganden jeweils um ca.  $19^\circ$  gegeneinander geneigt sind<sup>[5]</sup>. Über [1]Ferrocenophane **1** mit Germanium in der Brücke ( $E = Ge$ ), die eine weniger stark gespannte Struktur<sup>[1, 6]</sup> haben, wurde wenige Jahre später berichtet. Elemente der Gruppe 15 wie Phosphor und Arsen konnten ebenfalls in die Brücke eingebaut werden<sup>[1, 6–8]</sup>, und die Komplexe **1** ( $E = P$  oder  $As$ ) zeigen mit ca.  $23–27^\circ$  eine größere Neigung der Cyclopentadienylliganden<sup>[6, 8]</sup>. 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)<sup>[9]</sup>. Außerdem haben wir beobachtet, daß die



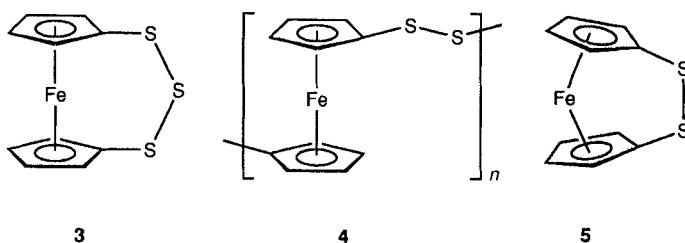
Schema 1.

[\*] 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).

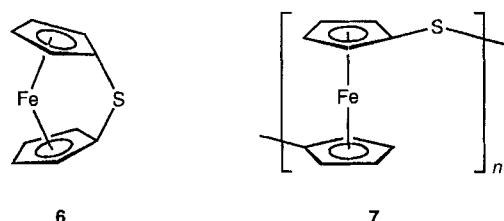
entsprechenden [1]Ferrocenophane mit einem Germanium- oder Phosphoratom in der Brücke thermisch polymerisieren und in Lösung in Gegenwart anionischer Starter eine ROP-Reaktion induziert werden kann<sup>[3, 10–12]</sup>.

[1]Ferrocenophane mit Elementen der Gruppe 16 in der Brücke waren unbekannt. Es ist jedoch zu erwarten, daß diese Verbindungen wesentlich stärker gespannte Strukturen mit gekippten Ringen aufweisen<sup>[13]</sup> als die analogen Verbindungen mit Elementen der Gruppe 14 und 15 und daher ebenfalls als Vorstufe für neue Polymere dienen könnten. Trithio-verbrückte [3]Ferrocenophane wie **3** wurden vor einiger Zeit durch Umsetzung von dilithiierten Ferrocenen mit elementarem Schwefel



fei<sup>[14, 15]</sup> hergestellt. Obgleich in diesen Verbindungen keine wesentliche Spannung auftritt (Diederwinkel < 4.5°)<sup>[16, 17]</sup>, haben Rauchfuss et al. kürzlich über eine elegante Abspaltung eines der Schwefelatome berichtet, welche über eine durch  $\text{PBu}_3$  induzierte ROP-Reaktion zu Polymeren vom Typ **4** führt<sup>[17–19]</sup>. Bei diesen Polymerisationsreaktionen werden als mögliche Zwischenstufen gespannte Dithio-verbrückte [2]Ferrocenophane **5** vermutet, sie konnten aber bislang weder nachgewiesen noch isoliert werden. An dieser Stelle berichten wir über das erste Beispiel eines Thio-verbrückten [1]Ferrocenophans<sup>[20]</sup>.

Wir versuchten, das Thio-verbrückte [1]Ferrocenophan **6** durch Tieftemperaturreaktion von Dilithioferrocen · tmeda mit  $(\text{PhSO}_2)_2\text{S}$  in THF herzustellen<sup>[21, 22]</sup>. Nach Entfernen des Nebenprodukts  $\text{LiSO}_2\text{Ph}$  und nachfolgender Sublimation des Rückstandes im Vakuum erhielten wir ein purpurrotes Sublimat, welches mit geringen Spuren Ferrocen verunreinigt war. Die Umkristallisation des Sublimats aus Hexan bei –30 °C lieferte ferrocenfreies **6** als purpurroten, kristallinen Feststoff in einer Ausbeute von 14%.



Die Charakterisierung von **6** durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie bestätigte die vorgeschlagene Struktur und lieferte einen interessanten Einblick in die Art der Spannung in dieser Verbindung. So zeigt beispielsweise das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  nur ein Paar relativ weit voneinander entfernte Pseudotriplets bei  $\delta = 3.96$  und 4.61, die den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclopentadienylprotonen zuzuschreiben sind. Das Resonanzsignal der *ipso*-Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden von **6** (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) erscheint bei  $\delta = 14.3$  (Abb. 1) und hat damit die extremste Hochfeldlage aller Signale von *ipso*-Kohlenstoffatomen in einem [1]Ferrocenophan<sup>[23]</sup>. Diese chemische Verschie-

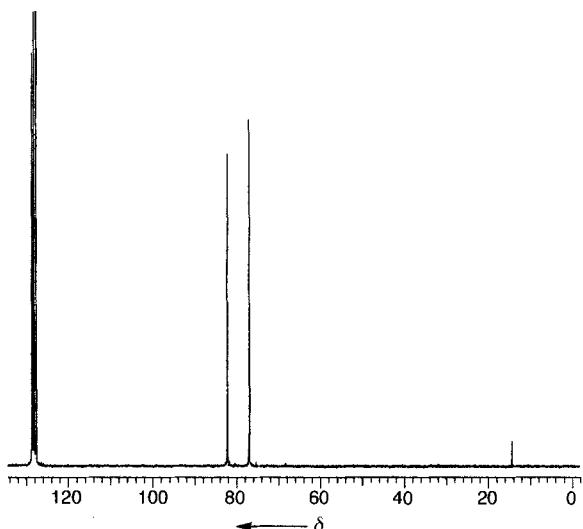


Abb. 1.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

bung spiegelt deutlich die Strukturverzerrung an diesen Stellen wider<sup>[11]</sup>. In Hexan zeigt **6** eine UV/Vis-Absorption bei 504 nm, die, verglichen mit der Absorption von Ferrocen bei 440 nm, beträchtlich rotverschoben ist und damit auf einen stark gekippten Cyclopentadienylliganden hindeutet<sup>[1, 24]</sup>.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **6** wurde durchgeführt, um die Struktur dieser neuartigen Verbindung genauer zu untersuchen<sup>[25]</sup>. Ein geeigneter Kristall konnte durch Abkühlen einer Hexanolösung von **6** auf –30 °C erhalten werden. Die ermittelte Struktur ist in Abbildung 2 dargestellt. Das auf-

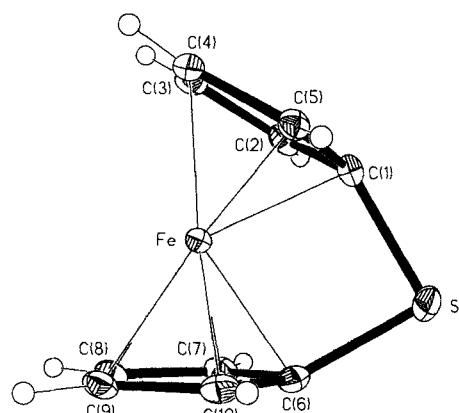


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: S-C(1) 1.807(2), S-C(6) 1.805(2), Fe-C(2) 1.969(2), Fe-C(2) 2.005(2), Fe-C(5) 2.018(2), Fe-C(3) 2.074(2), Fe-C(4) 2.082(2), Fe-C(6) 1.967(2), Fe-C(7) 2.021(2), Fe-C(10) 2.010(2), Fe-C(8) 2.091(2), Fe-C(9) 2.083(2); C(1)-S-C(6) 89.03(9).

fallendste Strukturmerkmal von **6** ist der präzedenzlose Diederwinkel von 31.05(10)° zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden. Dieser „Öffnungswinkel“ ist der bisher größte bei einem [1]Ferrocenophan und der erste über 30° bei einem [n]Metallocenophan der Gruppe 8<sup>[26]</sup>. Aufgrund des Abkippens der Cyclopentadienylliganden beträgt der RC1-Fe-RC2-Winkel ( $\text{RC} = \text{Ringmittelpunkt}$ ) 156.9(1)°, verglichen mit 180° in Ferrocen, und außerdem ist das Eisenatom 0.326(2) Å von der Verbindungslinie zwischen den beiden Ringmittelpunkten entfernt. Die gekippten Cyclopentadienylliganden nehmen eine eklipti-

sche Konformation mit einem Torsionswinkel C1-RC1-RC2-C6 von  $0.4(3)^\circ$  ein. Weitere Strukturverzerrungen betreffen die Winkel zwischen den Ebenen der Cyclopentadienyliganden und den exocyclischen C-S-Bindungen von  $29.1(1)^\circ$  und  $28.8(1)^\circ$ . Der C1-S-C6-Winkel ist mit  $89.03(9)^\circ$  einerseits kleiner als der entsprechende Winkel in Silicium-verbrückten [1]Ferrocenophanen (ca.  $96\text{--}99^\circ$ ) und andererseits ist er ähnlich groß wie die Winkel, die in Phosphor-verbrückten Verbindungen gefunden werden (ca.  $91^\circ$ ). Die S-C-Bindungslängen (durchschnittlich  $1.806(3)$  Å) sind typisch für S-C-Einfachbindungen, obgleich sie, verglichen mit den analogen Bindungen in Trithioverbrückten [3]Ferrocenophanen (ca.  $1.75\text{--}1.76$  Å), geringfügig länger sind.

Trotz seiner hochgespannten Struktur ist **6** im Festkörper und in Lösung ( $C_6D_6$ ) bei Raumtemperatur unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stabil. Die cyclovoltammetrische Untersuchung<sup>[27]</sup> von **6** zeigt eine quasi-reversible Oxidation ( $I_{red}/I_{ox} = 0.74$ ) bei  $500$  mVs<sup>-1</sup>. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden bei Silylen-verbrückten [1]Ferrocenophanen, welche sich unter identischen Bedingungen reversibel oxidieren lassen<sup>[28]</sup>. Nach ersten Untersuchungen entsteht aus **6** beim Erwärmen auf  $150^\circ\text{C}$  ein orangebrauner Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln wie THF und Toluol unlöslich ist. Das Massenspektrum dieses Feststoffs zeigt Peaks, die Oligomeren des Typs  $[(\eta\text{-}C_5H_4)Fe(\eta\text{-}C_5H_4)S]_n$  mit bis zu vier Repetiereinheiten zugeschrieben werden können und die mit der angenommenen polymeren Struktur **7** übereinstimmen<sup>[29]</sup>.

Weitere Untersuchungen zur Reaktivität von **6** und Versuche zur Darstellung löslicher polymerer Materialien durch ROP werden derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Zu einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Mischung aus  $1.07$  g (3.41 mmol) Dilithioferrocen · tmdea und  $1.16$  g (3.69 mmol)  $(PhSO_2)_2S$  wurden  $30$  mL wasserfreies, auf  $-78^\circ\text{C}$  vorgekühltes THF gegeben. Dabei bildete sich eine rote Mischung, die langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wasserfreiem Hexan ( $3 \times 10$  mL) extrahiert. Die Hexanextrakte wurden filtriert und das rote Filtrat im Vakuum eingeengt. Man sublimierte den Rückstand bei  $25^\circ\text{C}$  ( $0.01$  mmHg), und dabei wurde  $0.15$  g Rohprodukt an einem  $-40^\circ\text{C}$  kalten Kühler aufgefangen. Zweimalige Umkristallisation aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  lieferte  $0.10$  g **6** (14%) als tief purpurroten, kristallinen Feststoff: Schmp.  $104^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $200$  MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 4.61$  (pst,  $J = 2$  Hz,  $4H$ ),  $3.96$  (pst,  $J = 2$  Hz,  $4H$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $50.3$  MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta = 82.1$  (Cyclopentadienyl),  $76.9$  (Cyclopentadienyl),  $14.3$  (*ipso*-Cyclopentadienyl); UV/Vis (Hexan):  $\lambda_{max}(\epsilon) = 504$  nm ( $343$  L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>); HR-MS: ber. für  $C_{10}H_6^{56}\text{FeS}$   $215.9696$ , gef.  $215.9689$ .

Eingegangen am 7. Februar 1995 [Z 7699]

**Stichworte:** Metallocenophane · Polymerisationen · Poly(metallocene) · Ringöffnungspolymerisation · Sandwichkomplexe

- [1] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [2] A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501.
- [3] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131.
- [4] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27.
- [5] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402.
- [6] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 91.
- [7] D. Seyerth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [8] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128.
- [9] D. A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [10] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797.
- [11] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.

- [12] [2]Metallocenophane mit Kohlenwasserstoffbrücken weisen ebenfalls gespannte Strukturen mit gekippten Ringen auf und polymerisieren thermisch. Siehe: a) J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035; b) J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989.
- [13] Die Kovalenzradien innerhalb einer Einfachbindung ( $Si: 1.17$  Å,  $P: 1.12$  Å,  $S: 1.02$  Å) und die Abstände bei kovalenten Einfachbindungen ( $Si-C: 1.87$  Å,  $P-C: 1.84$  Å,  $S-C: 1.82$  Å) legen nahe, daß Schwefel das kleinste Element sein würde, das in die Brücke eines [1]Ferrocenophanes eingebaut werden kann. Siehe: W. L. Jolly, *The Principles of Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1976**, Kap. 2.
- [14] J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.
- [15] Triseleno- und Tritelluro-verbrückte [3]Ferrocenophane wurden auf ähnliche Weise hergestellt. Siehe: a) A. G. Osborne, R. E. Hollands, J. A. K. Howard, R. F. Bryan, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 395; b) M. Herberhold, P. Leitner, U. Thewalt, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1503.
- [16] B. R. Davis, I. Bernal, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1972**, *2*, 107.
- [17] D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, *13*, 4367.
- [18] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1926.
- [19] C. P. Galloway, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1319.
- [20] Diese Verbindung (**1**,  $ER_x = S$ ) kann auch als 1-Thia[1]ferrocenophan bezeichnet werden (nicht IUPAC-gemäß).
- [21] J. De Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645.
- [22]  $(PhSO_2)_2S$  wurde auch zur Herstellung von Bis(ferrocenyl)sulfid eingesetzt. Siehe D. C. O. Salazar, D. O. Cowan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *408*, 227.
- [23] Es wurden beispielsweise die folgenden  $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen für *ipso*-Cyclopentadienylkohlenstoffatome in **1** beobachtet:  $ER_x = SiPh_3$ ,  $31.0$  ( $CDCl_3$ );  $ER_x = GePh_3$ ,  $28.5$  ( $CDCl_3$ );  $ER_x = PPh_3$ ,  $18.7$  ( $C_6D_6$ );  $ER_x = AsPh_3$ ,  $18.3$  ( $C_6D_6$ ). Siehe a) [1] und b) D. Seyerth, H. P. Withers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1.
- [24] In Cyclohexan weist **1** ( $ER_x = PPh_3$ ) eine UV/Vis-Bande bei  $501$  nm auf und **1** ( $ER_x = SiPh_3$ ) zeigt eine Bande bei  $483$  nm. Vgl. Lit. [1].
- [25] Kristallographische Daten für  $C_{10}H_8FeS$  **6**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.429(2)$ ,  $b = 7.334(1)$ ,  $c = 11.125(2)$  Å,  $\beta = 106.67(1)^\circ$ ,  $V = 815.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 2.033$  mm<sup>-1</sup>,  $Mo_K$  ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\rho_{ber.} = 1.761$  Mg m<sup>-3</sup>,  $173(2)$  K, Siemens-P4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator, purpurfarbene Kristalle ( $0.40 \times 0.36$  mm). 2468 gemessene Reflexe ( $3.37 \leq 2\theta \leq 29.99^\circ$ ), davon 2360 unabhängige  $R_{int} = 0.0177$ . 2049 beobachtete Reflexe mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden, verwendetes Programm: SHELXTL-PC (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1990). Verfeinerung gegen  $F^2$ , verwendetes Programm: SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1994). Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen, die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.  $R1 = 0.0286$ ,  $wR2 = 0.0788$  ( $R1 = \sum|F_0 - F_c|/\sum F_0$  beobachtete Reflexe,  $wR2 = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2]/[\sum w(F_0^2)]^{1/2}$  alle Reflexe,  $GOF = 1.101$ ,  $N_o/N_v = 16.6$  und  $\Delta\rho_{max} = 0.366$  e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58879 angefordert werden.
- [26] Der größte Diederwinkel in einem Ferrocenophan, über den bisher berichtet worden ist, beträgt  $28.8^\circ$  für [2]<sub>2</sub>FeFerrocenophane mit zwei Kohlenwasserstoffbrücken. Siehe: K. Hafner, C. Mink, H. J. Linder, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1479. Der größte Diederwinkel in einem [n]Metallocenophan der Gruppe 8 beträgt  $29.6(5)^\circ$  für ein [2]Ruthiocenophan mit Kohlenwasserstoffbrücken, siehe Lit. [12b].
- [27] Die cyclovoltammetrische Untersuchung wurde in  $CH_2Cl_2$  durchgeführt. Die Konzentration von **6** war  $1 \times 10^{-3}$  M, die von  $[Bu_4N][PF_6]$   $0.1$  M bei  $22^\circ\text{C}$ . Bei  $500$  mVs<sup>-1</sup> wurde ein  $E_{1/2}$ -Wert von  $0.22$  V bezogen auf das Paar Ferrocen/Ferrocenium-Derivat ermittelt. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit  $< 500$  mVs<sup>-1</sup> verließ die Oxidation irreversibel. Dies deutet darauf hin, daß unter diesen Bedingungen das Ferrocenium von **6** instabil ist.
- [28] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, *14*, 2470.
- [29] Lineare Oligomere mit ähnlicher Struktur haben kürzlich Herberhold et al. charakterisiert. Siehe: M. Herberhold, H.-D. Brendel, O. Nuyken, T. Pöhlmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 65.