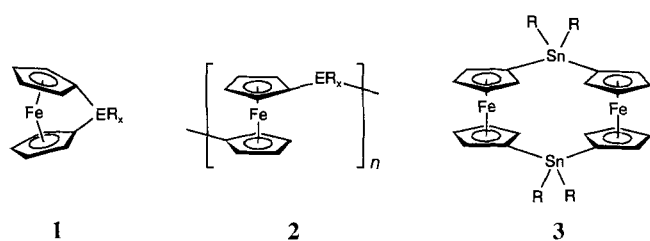


# Synthese und ringöffnende Polymerisation eines Stanna[1]ferrocenophans\*\*

Ron Rulkens, Alan J. Lough und Ian Manners\*

[1]Ferrocenophane **1** enthalten zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden eine einatomige Brücke  $ER_x$ . Die Vorstellung, daß solche Verbindungen überhaupt existieren könnten, wurde – was man verstehen kann – 1970 von Rosenberg und Neuse mit der Begründung verworfen, solche Strukturen wären „impossibly strained“<sup>[1]</sup>. Seit der Synthese des ersten [1]Ferrocenophans **1**,  $ER_x = SiPh_2$ , 1975 durch Reaktion von Dilithioferrocen  $\cdot$  tmeda (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) mit  $Ph_2SiCl_2$ <sup>[2]</sup> sind eine ganze Reihe analoger Spezies mit verbrückenden Elementen aus den Gruppen 14 (Si, Ge)<sup>[3, 4]</sup>, 15 (P, As)<sup>[4–6]</sup>, 16 (S)<sup>[7]</sup> und 4 (Ti, Zr, Hf)<sup>[8, 9]</sup> hergestellt worden. Die gespannten Strukturen dieser Moleküle sind durch Neigungswinkel von 6° (**1**, E = Zr) bis 31° (**1**, E = S) zwischen



den Cyclopentadienylliganden charakterisiert. In den letzten Jahren interessieren [1]Ferrocenophane verstärkt als Monomere für ringöffnende Polymerisationen (ROP) zu neuartigen Polymetalloenen **2** hoher Molekülmasse<sup>[10–15]</sup>. Da die Eigenschaften der metallorganischen Polymere **2** wesentlich durch die Art des Spacers  $ER_x$  beeinflusst werden, ist die Erweiterung der Reihe der [1]Ferrocenophane mit anderen Brückenelementen von Interesse<sup>[14, 16, 17]</sup>. Die Einführung schwerer Elemente (fünfte Periode und höher) war eine experimentelle Herausforderung, da die Bindungen der *ipso*-Kohlenstoffatome zu dem jeweiligen Brückenelement trotz großer Kovalenzradien sehr schwach sein sollten. Hier berichten wir über das erste [1]Ferrocenophan, das durch das schwere Hauptgruppenelement Zinn verbrückt ist<sup>[18]</sup>.

Obwohl [1]Ferrocenophane mit Silicium und Germanium als Brückenelemente inzwischen gut bekannt sind<sup>[3, 4]</sup>, waren frühere Versuche, Stanna[1]ferrocenophane durch Reaktion von Dilithioferrocen  $\cdot$  tmeda mit  $R_2SnCl_2$  ( $R = Me, Et, nBu$  oder  $Ph$ ) herzustellen, nicht erfolgreich und führten nur zu Oligomeren (**2**,  $ER_x = SnR_2$ ) niedriger Molekülmasse ( $M_n < 4600$ ) und zu cyclischen Dimeren **3**<sup>[4, 5, 19]</sup>. Die Abwesenheit von Stanna[1]ferrocenophanen im Produktgemisch wurde der hohen Reaktivität der Sn-Cl-Bindungen zugeschrieben, die intermolekulare Kondensationsreaktionen gegenüber intramolekularen Cyclisierungen begünstigen sollte<sup>[19]</sup>.

Zunächst versuchten wir, ein zinnverbrücktes [1]Ferrocenophan durch Reaktion von Dilithioferrocen  $\cdot$  2/3 tmeda mit  $nBu_2SnCl_2$  in  $Et_2O$  bei niedrigen Temperaturen zu erhalten<sup>[20]</sup>.

Obwohl eine Farbänderung von bernsteingelb nach orange unterhalb  $-40^\circ C$  eintrat, führte eine Erwärmung des Reaktionsgemisches zu den bereits bekannten bernsteingelben oligomeren Produkten<sup>[19]</sup>. Da sperrigere Substituenten am Zinnatom Stanna[1]ferrocenophane stabilisieren sollten, untersuchten wir die Reaktion von Dilithioferrocen  $\cdot$  2/3 tmeda mit  $tBu_2SnCl_2$  in Diethylether. Bei  $-35^\circ C$  änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von bernsteingelb nach orange. Bei  $-30^\circ C$  wurde die Mischung schnell auf  $20^\circ C$  erwärmt und LiCl abfiltriert. Das Filtrat wurde bei  $-78^\circ C$  aufgefangen, wobei das Stanna[1]ferrocenophan **4** in Form oranger Nadeln in 65% Ausbeute isoliert wurde.

Die Struktur von **4** wurde durch  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{119}Sn$ -NMR- sowie UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt. NMR- und UV/Vis-spektroskopische Befunde deuten darauf hin, daß **4** weniger gespannt ist als die Si- und Ge-Analoga **1**,  $ER_2 = SiMe_2$  bzw.  $GeMe_2$  (siehe Tabelle 1)<sup>[21]</sup>. Zum Beispiel weist das  $^1H$ -NMR-Spektrum von **4** (in  $CDCl_3$ ) ein Paar dicht beieinander liegender Pseudotriplets ( $\delta = 4.22$  und  $4.44$ ) auf, die den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen der Cyclopentadienylliganden zugeordnet wurden. Die Aufspaltung zwischen den Pseudotriplets  $\Delta\delta$  beträgt 0.22, 0.26 und  $0.40$  für **4**, **1** ( $ER_2 = GeMe_2$ ) bzw. **1** ( $ER_2 = SiMe_2$ ). Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (in  $CDCl_3$ ) liegt die Resonanz der *ipso*-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylliganden von **4** mit  $\delta = 34.9$  bei etwas höherem Feld als die von **1** ( $E = Si, Ge$ ); diese C-Atome sind aber im Vergleich zu denen nichtgespannter Ferrocene immer noch extrem abgeschirmt.

Durch Umkristallisation aus  $Et_2O/THF$  (10:1) bei niedriger Temperatur ( $< -20^\circ C$ ) wurden Einkristalle des zinnverbrückten [1]Ferrocenophans **4** für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 1 darge-

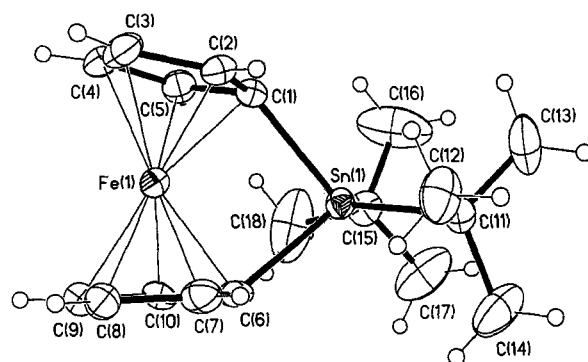
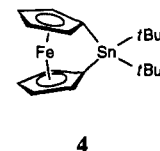


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn-C(1) 2.174(4), Sn-C(6) 2.171(5), Sn-C(11) 2.180(5), Sn-C(15) 2.190(6), Sn-Fe 2.9761(8), Fe-C(1) 2.036(5), Fe-C(2) 2.026(5), Fe-C(3) 2.059(5), Fe-C(4) 2.062(5), Fe-C(5) 2.027(5), Fe-C(6) 2.041(5), Fe-C(7) 2.027(5), Fe-C(8) 2.068(5), Fe-C(9) 2.063(6), Fe-C(10) 2.036(6), C(1)-Sn-C(6) 86.5(2), C(11)-Sn-C(15) 115.1(2).

stellt<sup>[22]</sup>. Die wichtigsten Strukturmerkmale, die auf eine Ringspannung hinweisen, sind der Neigungswinkel  $\alpha$  zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden ( $14.1(2)^\circ$ ) und die Winkel  $\beta$  zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden und den exocyclischen C-Sn-Bindungen ( $36.2(2)^\circ$  sowie  $36.1(2)^\circ$ ). Der Neigungswinkel  $\alpha$  in **4** ist der kleinste bisher bekannte für [1]Ferrocenophane mit einem Hauptgruppenelement in der Brücke und deutlich kleiner als der für Silicium- und Germanium-verbrückte Analoga (Tabelle 1). Die Neigung der Cyclopentadienylliganden ist verbunden mit einem RC1-Fe-RC2-Winkel (RC = ring centroid, Ringmittelpunkt) von

[\*] Prof. I. Manners, R. Rulkens, A. J. Lough  
Department of Chemistry, University of Toronto  
80 St. George Street  
Toronto, ON, M5S 3H6 (Kanada)  
Telefax: Int. +416/978-6157  
E-mail: imanners@alchemy.chem.utoronto.ca

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, gefördert. R. R. dankt für ein Ontario-Graduiertenstipendium. I. M. der Alfred P. Sloan Foundation für ein Forschungsstipendium (1994–1998).

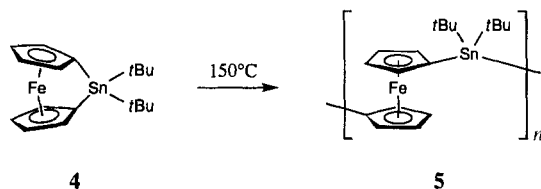
Tabelle 1. Vergleich von Ringspannungsindikatoren in [1]Ferrocenophanen, die von Elementen der Gruppe 14 verbrückt werden.

	$\alpha$ [°]	$\beta$ [a] [°]	$\lambda_{\text{max}}$ [b] [nm]	$\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	$\delta_{(\text{ipso}-\text{C})}$ [c]	$\Delta\delta(\text{H}-\text{Cp})$ [d]
<b>1</b> (ER <sub>2</sub> = SiMe <sub>2</sub> )	20.8(5)	37.0(6)	481	341	33.1	0.40
<b>1</b> (ER <sub>2</sub> = GeMe <sub>2</sub> )	19.0(9)	36.8(5)	420/486	75/283	30.0	0.26
<b>4</b>	14.1(2)	36.2(2)	418/485	75/158	34.9	0.22
Fe( $\eta$ -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	0	448	130	72.0	0.22

[a] Durchschnittswerte, [b]  $1.1 \times 10^{-3}$  M in THF, [c] <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, [d] <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>.

168.6(2)° (180° im Ferrocen) und einer Verschiebung des Eisenatoms um 0.164(6) Å aus der Verbindungslinie der beiden Ringmittelpunkte. Die Cyclopentadienylliganden behalten allerdings ihre ekliptische Konformation bei. Der Winkel zwischen den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienylliganden und dem Zinnatom (C1-Sn-C6) ist mit 86.5(2)° kleiner als die entsprechenden Winkel in **1**, ER<sub>2</sub> = SiMe<sub>2</sub> und GeMe<sub>2</sub> (95.7(4)° bzw. 91.7(3)°). Die mittleren Sn-C-Bindungslängen (Sn-C<sub>cp</sub> = 2.173(4), Sn-C<sub>tBu</sub> = 2.185(5) Å sind typisch für Sn-C-Einfachbindungen. Der Sn-Fe-Abstand in **4** liegt bei 2.9761(8) Å, ist also nur 14–17% größer als die Fe-Sn-Bindungslänge in den Verbindungen [Cp<sub>2</sub>Fe-SnR<sub>3</sub>] (2.537–2.605 Å)<sup>[23]</sup>. Eine signifikante Überlappung der Orbitale der Eisen- und Zinnatome und eine schwache Bindung ist somit wahrscheinlich<sup>[11,24]</sup>.

Beim Erhitzen von **4** auf 150 °C bildete sich das bernsteingelbe Polyferrocenylstannan **5**<sup>[25]</sup>, das in schwach polaren und aromatischen organischen Lösungsmitteln (z.B. THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol) löslich ist. Gelpermationschromatographie (GPC) in THF gegen Polystyrol-Standards ergab für das Material eine hohe Molekülmasse ( $M_w = 133.000$ ,  $M_n = 83.000$ , Polydispersitätsindex  $M_w/M_n = 1.6$ ). Trotz der gespannten Struktur ist **4** im



festen Zustand mehrere Tage an der Luft stabil. Gelöst in CHCl<sub>3</sub> bildet es bei Raumtemperatur durch ROP ein Polyferrocenylstannan **5** ( $M_w = 10.000$ ,  $M_n = 4.700$ , Polydispersität  $M_w/M_n = 2.2$ ) sowie als Nebenprodukt das cyclische Dimer **3** (R = *t*Bu). In Toluol entstehen innerhalb von 3 h **5** ( $M_w = 900.000$ ,  $M_n = 560.000$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ ) sowie in geringen Anteilen Dimer **3**.

Die zinnverbrückte Verbindung **4** ist das [n]Metallophenan mit dem kleinsten Neigungswinkel, das noch durch Ringöffnung polymerisiert. Wir haben bereits [2]Metallophenane mit Neigungswinkeln bis zu 13° hergestellt, die jedoch keine ROP eingehen<sup>[26,27]</sup>. Um die Spannungsenergie von **4** mit der anderer polymerisierbarer [1]Ferrocenophane vergleichen zu können, wurde die thermische ROP mit DSC (differential scanning calorimetry) untersucht (siehe Abb. 2). Die Probe zeigte beim Erhitzen über 100 °C eine exotherm verlaufende ROP, aber keinen Schmelzübergang. Durch Integration der DSC-Kurve wurde die Spannungsenergie von **4** zu 36 (± 9) kJ mol<sup>-1</sup> bestimmt. Das entspricht etwa der Hälfte der Polymerisationsenthalpie, die durch DSC-Analyse für die ROP siliciumverbrückter

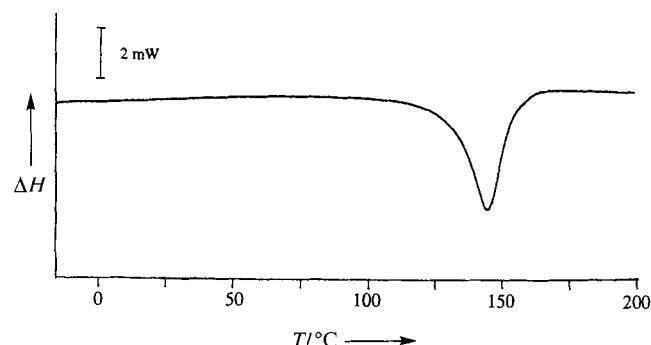


Abb. 2. DSC-Kurve der Polymerisation von **4** (5.8 mg, Heizgeschwindigkeit 10 K min<sup>-1</sup>).

[1]Ferrocenophane gefunden wurde (70–80 kJ mol<sup>-1</sup>)<sup>[10,28]</sup>. Eine cyclovoltammetrische Untersuchung von **5** ergab zwei reversible Oxidationswellen (Abstand  $\Delta E = 0.24$  V)<sup>[29]</sup>, was die signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen (vermittelt über die Brückenatome) widerspiegelt<sup>[10,14,16,30–32]</sup>. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) unter Stickstoff (Heizgeschwindigkeit 10 K min<sup>-1</sup>) zeigte, daß das Produkt unterhalb ca. 230 °C gegen Gewichtsverlust stabil ist. Die Ausbeute an keramischem Material bei 900 °C lag bei 44%.

## Experimentelles

**4:** Eine Lösung von 2.32 g (7.64 mmol) *t*Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in 20 mL Diethylether wurde tropfenweise zu einer auf –78 °C vorgekühlten Suspension von 2.00 g (7.27 mmol) Dilithioferrocen-2/3tmeda in 100 mL Diethylether gegeben. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 4 h auf –30 °C, anschließend zügig auf 20 °C erwärmt und unter Vakuum durch eine Glasfritte filtriert. Das orange Filtrat wurde bei –78 °C aufgefangen, was zum Niederschlag des orangenen Produktes führte. Nach 30 min bei –78 °C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. So wurden 1.98 g (65%) analysenreiner, orangener, kristalliner Nadeln von **4** isoliert. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –20 °C; ps. t: Pseudotriplett; Cp: Cyclopentadienyl):  $\delta = 4.44$  (ps. t,  $J = 2$  Hz, 4 H, Cp), 4.22 (ps. t,  $J = 2$  Hz, 4 H, Cp), 1.48 *t*Bu (s/d,  $J(\text{H}, ^{117/119}\text{Sn}) = 75$  Hz, 18 H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –20 °C):  $\delta = 77.9$  ( $J(\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 28$  Hz, Cp), 75.7 ( $J(\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 26$  Hz, Cp), 34.9 (*ipso*-Cp), 32.8 (*ipso*-*t*Bu), 31.8 (*t*Bu); <sup>119</sup>Sn-NMR (111.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, –20 °C):  $\delta = -23.7$ ; UV/Vis (THF):  $\lambda = 340$  (sh.), 418 ( $\epsilon = 75 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 485 nm ( $\epsilon = 158 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); MS (%):  $m/z$  418(62) [ $M^+$ ], 362(28) [ $M^+ - t\text{Bu}$ ], 304(100) [ $M^+ - 2 t\text{Bu}$ ], 248(46) [ $M^+ - \text{Fe}$ ], 186 [ $\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2^+$ ]; korrekte Elementaranalyse; DSC: exotherme Polymerisation 145 °C (Peak), 130 °C (Beginn),  $\Delta H = -36(\pm 9) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

ROP von **4:** Das Polyferrocenylstannan **5** erhielten wir aus **4** auf zwei Wegen: 1) Thermische ROP: Die Polymerisation im festen Zustand wurde durch 30 min Erhitzen von kristallinem **4** auf 150 °C in einem zugeschmolzenen, evakuierten Pyrex-Glasrohr durchgeführt. Dies führte quantitativ zur Bildung von „Monomodel“-Polyferrocenylstannan **5** mit hoher Molekülmasse.

2) ROP in Lösung: Nach dem Lösen in 0.5 mL CHCl<sub>3</sub> bei 20 °C wandelte sich **4** (50 mg, 0.10 mmol) innerhalb von 3 h vollständig in das cyclische Dimer **3** (R = *t*Bu) (30%) und in polymeres **5** (70%) um, das durch Fällung in Hexan isoliert wurde. Es handelte sich um ein „Monomodel“-Polymer mit niedrigem Molekulargewicht. Die überstehende Lösung enthielt hauptsächlich das cyclische Dimer **3** (R = *t*Bu), das durch Umkristallisation aus Pentan isoliert wurde. In Toluol bildete sich das Polymer **5** mit hohem Molekulargewicht und nur eine kleine Menge des Dimers **3**.

**3** (R = *t*Bu): <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 4.41$  (ps. t,  $J = 2$  Hz, 8 H, Cp), 4.18 (ps. t,  $J = 2$  Hz, 8 H, Cp), 1.18 *t*Bu (s/d,  $J(\text{H}, ^{117/119}\text{Sn}) = 64$  Hz, 36 H); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 75.2$  ( $J(\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 40$  Hz, Cp), 70.2 ( $J(\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 34$  Hz, Cp), 69.2 (*ipso*-Cp), 31.3 (*t*Bu), 28.1 (*ipso*-*t*Bu); <sup>119</sup>Sn-NMR (111.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = -45.2$ ; UV/Vis (THF): 340 (sh.), 452 nm ( $\epsilon = 152 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); korrekte Elementaranalyse; DSC:  $T_g = 120$  °C ( $\Delta C_p =$

**5:** <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 4.24$  (ps. t,  $J = 2$  Hz, 4 H, Cp), 3.97 (ps. t,  $J = 2$  Hz, 4 H, Cp), 1.34 *t*Bu (s/d,  $J(\text{H}, ^{117/119}\text{Sn}) = 65$  Hz, 18 H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = 74.5$  ( $J(\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 24$  Hz, Cp), 71.1 ( $J(\text{C}, ^{117/119}\text{Sn}) = 32$  Hz, Cp), 70.6 (*ipso*-Cp), 31.8 (*t*Bu), 29.0 (*ipso*-*t*Bu); <sup>119</sup>Sn-NMR (111.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C):  $\delta = -45.2$ ; UV/Vis (THF): 340 (sh.), 452 nm ( $\epsilon = 152 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); korrekte Elementaranalyse; DSC:  $T_g = 120$  °C ( $\Delta C_p =$

28(5) J mol<sup>-1</sup>),  $T_{\text{zer}}$  = 205°C; GPC (THF, Standard: Polystyrol): thermische Polymerisation  $M_n$  = 83.000 (PDI = 1.6); Polymerisation in Lösung (20°C): CHCl<sub>3</sub>,  $M_n$  = 4.700 (PDI = 2.2); Toluol,  $M_n$  = 560.000 (PDI = 1.6).

Eingegangen am 27. Februar 1996 [Z 8875]

**Stichworte:** Eisenverbindungen • Metallocenophane • Poly(metallocene) • Ringöffnungspolymerisation • Sandwichkomplexe

- [1] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci.* **1970**, C4(1), 110.
- [2] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27.
- [3] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 194, 91.
- [4] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 345.
- [5] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, 1, 1275.
- [6] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, 2, 128.
- [7] J. K. Pudelski, D. G. Gates, R. Rulkens, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1506.
- [8] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1817.
- [9] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 231.
- [10] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246.
- [11] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 4959.
- [12] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, 14, 5503.
- [13] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 117, 4102.
- [14] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131, zit. Lit.
- [15] Für neuere Arbeiten über metallorganische Polymere, siehe a) O. Nuyken, T. Pöhlmann, M. Herberhold, *Macromol. Rep.* **1992**, A29(3), 211; b) C. P. Gallo-way, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1319; c) H. Chen, R. D. Archer, *Macromolecules* **1995**, 28, 1609; d) H. M. Nugent, M. Rosenblum, P. Klemarczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3848; e) R. Bayer, T. Pöhlmann, O. Nuyken, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, 14, 359; f) M. Altmann, U. H. F. Bunz, *Angew. Chem.* **1993**, 107, 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 569; g) H. B. Fyfe, M. Mlekuz, D. Zargarian, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 188; h) M. S. Khan, A. K. Kakkar, S. L. Ingham, P. R. Raithby, J. Lewis, B. Spencer, F. Wittman, R. H. Friend, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 247; i) M. C. Carmen, M. Morán, J. Losada, I. Cuadrado, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1668.
- [16] D. A. Foucher, C. H. Honeyman, J. M. Nelson, B. Z. Tang, I. Manners, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1703.
- [17] a) T.-Y. Dong, M.-Y. Hwang, Y.-S. Wen, W.-S. Hwang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 377; b) V. V. Dement'ev, F. Cervantes-Lee, L. Parkanyi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, A. Diaz, *Organometallics* **1993**, 12, 1983.
- [18] Die ersten 1,2-Distanna[2]- und 1,2,3-Tristanna[3]ferrocenophane wurden jetzt von Herberhold und Mitarbeitern synthetisiert: M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, Nr. 16.
- [19] A. Clearfield, C. J. Simmons, H. P. Withers, D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 139.
- [20] D. A. Foucher, Dissertation, University of Toronto, **1993**.
- [21] Unter Berücksichtigung des großen Kovalenzradius von Zinn (140 pm) gegenüber denen von Germanium (122 pm) und Silicium (118 pm) ist das auch zu erwarten.
- [22] Kristallstrukturanalyse für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>FeSn 3: tetragonal P $\bar{4}$ <sub>2</sub>1c,  $a = b = 19.667(2)$ ,  $c = 9.0997(8)$  Å,  $V = 3519.7(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\mu = 2.233$  mm<sup>-1</sup>, MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\rho_{\text{ber}} = 1.574$  Mg m<sup>-3</sup>, 173(2) K, Siemens-P4-Diffraktometer mit Grahitmonochromator, oranger Kristall (0.08 × 0.08 × 0.50 mm). Absorptionskorrektur durch Integration (0.7876, 0.8422). Von 4225 gemessenen Reflexen ( $2.93 \leq 2\theta \leq 27.00^\circ$ ) waren 2158 unabhängig  $R_{\text{int}} = 0.0360$ . 1758 beobachtete Reflexe mit  $F_0 \geq 4 \sigma(F_0)$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit dem Programm SHELXTL-PC V. 5.03 (G. M. Sheldrick, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc. Madison, WI, USA, **1994**). Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen, Wasserstoffatome mit isotropen thermischen Parametern verfeinert.  $R1 = 0.0267$ ,  $wR2 = 0.0473$  ( $R1 = \Sigma(F_0 - F_c)/\Sigma F_0$  beobachtete Reflexe,  $wR2 = [\Sigma(w(F_0^2 - F_c^2)^2)/\Sigma(w(F_c^2)^2)]^{1/2}$ , GOF = 0.864,  $N_o/N_v = 11.24$  und  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.274$  und  $-0.321$  e Å<sup>-3</sup>). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405528 angefordert werden.
- [23] a) R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 192; b) F. W. B. Einstein, R. Restivo, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 501; c) M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *Organometallics* **1993**, 12, 1914.
- [24] J. Silver, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3513.
- [25] Polymere mit hohen Molekulargewichten, die Zinn enthalten, sind sehr selten. Für neuere Synthesen von Polystannanen [SnR<sub>2</sub>]<sub>n</sub> siehe a) T. Imori,

- T. D. Tilley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1607; b) T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9931; c) N. Devylder, M. Hill, K. C. Molloy, G. J. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 711.
- [26] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, 13, 3703.
- [27] Kohlenwasserstoff-verbrückte [2]Metallocenophane mit Neigungswinkeln von 21–29° gehen thermisch induzierte ROP-Reaktionen ein, 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.
- [28] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, 29, 1894.
- [29] Die cyclovoltammetrische Untersuchung wurde an einer Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durchgeführt, die bei 20°C 1.0 mg L<sup>-1</sup> Polyferrocenylstannan **5** und 0.1 M [Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] enthielt. Zwei  $E_{1/2}$ -Werte von 0.04 und 0.28 V bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium-Ionenpaar wurden beobachtet. [1]Ferrocenophan **4** geht eine reversible Ein-Elektron-Oxidation ( $E_{1/2} = 0.00$  V bezogen auf Ferrocen/Ferrocenium) ein, wie es schon früher für siliciumverbrückte [1]Ferrocenophane gefunden wurde. Siehe J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, 14, 2470.
- [30] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1926.
- [31] a) I. Manners, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1993**, 3, 185; b) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 797.
- [32] M. T. Nguyen, A. F. Diaz, V. V. Dement'ev, K. H. Pannell, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 1389.

## Azido- und 2,2'-Bipyrimidin-Liganden als nützliche Werkzeuge zur Synthese zwei- und dreidimensionaler Mangan(II)-Netzwerke\*\*

Giovanni De Munno\*, Miguel Julve\*, Guillaume Viau, Francesc Lloret, Juan Faus und Davide Viterbo

Studien zum Zusammenhang zwischen Struktur und Magnetismus azidoverbrückter, zweikerniger Kupfer(II)-Komplexe<sup>[1]</sup> haben gezeigt, daß end-to-end und end-on koordinierende Azido-Brückenliganden starke antiferromagnetische<sup>[1b–e]</sup> bzw. ferromagnetische Wechselwirkungen<sup>[1b,f,g]</sup> vermitteln können. Kahn et al. haben das Konzept der zufälligen Orthogonalität<sup>[1b]</sup> und die Theorie der Spinpolarisation<sup>[2]</sup> dazu benutzt, um diese magnetischen Wechselwirkungen zu erklären. Aus Rechnungen folgt, daß bei der Wechselwirkung zwischen den In-plane- $\pi_g$ -HOMOs des Azidoliganden und den  $d_{xy}$ -Metallorbitalen, welche das ungepaarte Elektron enthalten, entweder ein Singulett(end-to-end Azidobrücke) oder ein Triplett-Grundzustand(end-on Azidobrücke) bevorzugt wird. Derartige Studien wurden auch auf Komplexe mit anderen Übergangsmetall-Ionen wie dem Nickel(II)-Kation ausgedehnt; azidoverbrückte, zweikernige<sup>[3]</sup>, quadratische<sup>[4]</sup> und cubanartige<sup>[5]</sup> vierkernige und ein-<sup>[6]</sup> und zweidimensionale<sup>[7]</sup> Verbindungen wurden dazu hergestellt.

[\*] Prof. G. De Munno

Dipartimento di Chimica, Università della Calabria  
I-87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)  
Telefax: Int. + 984/49-2044

Prof. M. Julve, Dr. G. Viau, Dr. F. Lloret, Prof. J. Faus  
Departament de Química Inorgànica, Facultat de Química  
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, València (Spanien)  
Telefax: Int. + 6/386-4322  
E-mail: miguel.julve@uv.es

Prof. D. Viterbo

Dipartimento di Chimica IFM, Università di Torino (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Projekt PB94-1002), durch das italienische Ministerio dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica und durch das Human Capital and Mobility Program (Netzwerk der EG für magnetische, molekulare Materialien) mit dem Stipendium ERBCHRX-CT920080 unterstützt. G. V. dankt dem spanischen Ministerium für Erziehung und Wissenschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.