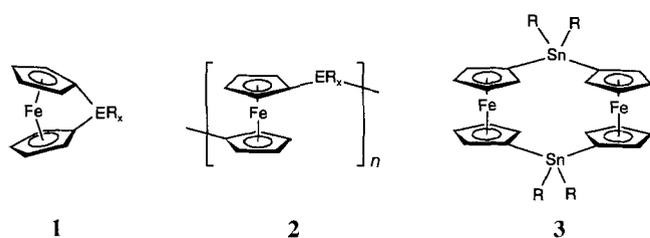


Synthese und ringöffnende Polymerisation eines Stanna[1]ferrocenophans**

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“^[1]. Seit der Synthese des ersten [1]Ferrocenophans **1**, $ER_x = SiPh_2$, 1975 durch Reaktion von Dilithioferrocen · tmeda (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) mit Ph_2SiCl_2 ^[2] sind eine ganze Reihe analoger Spezies mit verbrückenden Elementen aus den Gruppen 14 (Si, Ge)^[3, 4], 15 (P, As)^[4–6], 16 (S)^[7] und 4 (Ti, Zr, Hf)^[8, 9] 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^[10–15]. 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^[14, 16, 17]. 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^[18].

Obwohl [1]Ferrocenophane mit Silicium und Germanium als Brückenelemente inzwischen gut bekannt sind^[3, 4], waren frühere Versuche, Stanna[1]ferrocenophane durch Reaktion von Dilithioferrocen · 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**^[4, 5, 19]. 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^[19].

Zunächst versuchten wir, ein zinnverbrücktes [1]Ferrocenophan durch Reaktion von Dilithioferrocen · 2/3 tmeda mit nBu_2SnCl_2 in Et_2O bei niedrigen Temperaturen zu erhalten^[20].

Obwohl eine Farbänderung von bernsteingelb nach orange unterhalb $-40^\circ C$ eintrat, führte eine Erwärmung des Reaktionsgemisches zu den bereits bekannten bernsteingelben oligomeren Produkten^[19]. Da sperrige Substituenten am Zinnatom Stanna[1]ferrocenophane stabilisieren sollten, untersuchten wir die Reaktion von Dilithioferrocen · 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)^[21]. 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 α - und β -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-

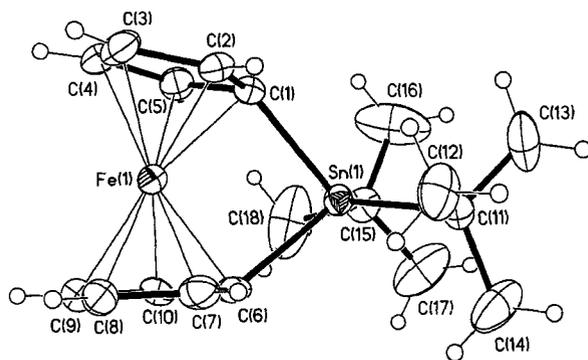


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Sn-C(1) 2.174(4), Sn-C(6) 2.171(5), Sn-C(11) 2.180(5), Sn-C(15) 2.190(6), Sn-Fe 2.9761(8), Fe-C(1) 2.036(5), Fe-C(2) 2.026(5), Fe-C(3) 2.059(5), Fe-C(4) 2.062(5), Fe-C(5) 2.027(5), Fe-C(6) 2.041(5), Fe-C(7) 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^[22]. Die wichtigsten Strukturmerkmale, die auf eine Ringspannung hinweisen, sind der Neigungswinkel α zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden ($14.1(2)^\circ$) und die Winkel β zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden und den exocyclischen C-Sn-Bindungen ($36.2(2)^\circ$ sowie $36.1(2)^\circ$). Der Neigungswinkel α 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).

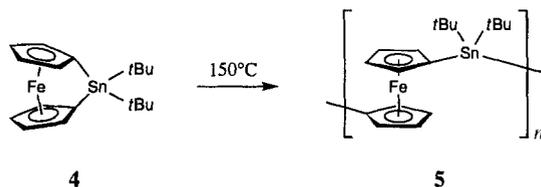
Tabelle 1. Vergleich von Ringspannungsindikatoren in [1]Ferrocenophanen, die von Elementen der Gruppe 14 verbrückt werden.

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

[a] Durchschnittswerte, [b] 1.1×10^{-3} M in THF, [c] ¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃, [d] ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃.

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, ER₂ = SiMe₂ und GeMe₂ (95.7(4)° bzw. 91.7(3)°). Die mittleren Sn-C-Bindungslängen (Sn-C_{Cp} = 2.173(4), Sn-C_{tBu} = 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 [CpL₂Fe-SnR₃] (2.537–2.605 Å)^[23]. Eine signifikante Überlappung der Orbitale der Eisen- und Zinnatome und eine schwache Bindung ist somit wahrscheinlich^[11, 24].

Beim Erhitzen von 4 auf 150 °C bildete sich das bernsteingelbe Polyferrocenylstannan 5^[25], das in schwach polaren und aromatischen organischen Lösungsmitteln (z.B. THF, CH₂Cl₂, Toluol) löslich ist. Gelpermeationschromatographie (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 CHCl₃ 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]Metallocephan mit dem kleinsten Neigungswinkel, das noch durch Ringöffnungs polymerisiert. Wir haben bereits [2]Metallocephan mit Neigungswinkeln bis zu 13° hergestellt, die jedoch keine ROP eingehen^[26, 27]. 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⁻¹ bestimmt. Das entspricht etwa der Hälfte der Polymerisationsenthalpie, die durch DSC-Analyse für die ROP siliciumverbrückter

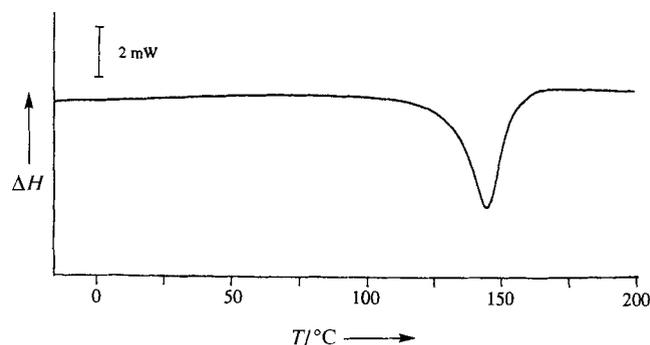


Abb. 2. DSC-Kurve der Polymerisation von 4 (5.8 mg, Heizgeschwindigkeit 10 K min⁻¹).

[1]Ferrocenophane gefunden wurde (70–80 kJ mol⁻¹)^[10, 28]. Eine cyclovoltammetrische Untersuchung von 5 ergab zwei reversible Oxidationswellen (Abstand $\Delta E = 0.24$ V)^[29], was die signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen (vermittelt über die Brückenatome) widerspiegelt^[10, 14, 16, 30–32]. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) unter Stickstoff (Heizgeschwindigkeit 10 K min⁻¹) 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*Bu₂SnCl₂ 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 Glasritze filtriert. Das orange Filtrat wurde bei –78 °C aufgefangen, was zum Niederschlag des orangen Produktes führte. Nach 30 min bei –78 °C wurde das Lösungsmittel abdekantiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. So wurden 1.98 g (65%) analysereiner, oranger, kristalliner Nadeln von 4 isoliert. –¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, –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, $J(^1\text{H}, ^{117/119}\text{Sn}) = 75$ Hz, 18 H); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, –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); ¹¹⁹Sn-NMR (111.8 MHz, CDCl₃, –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) [$M^+ - 2t\text{Bu}$], 248(46) [$M^+ - \text{Fe}$], 186 [Fe(η -C₅H₄)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 CHCl₃ 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): ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 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); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃, 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); MS (%): m/z 834(2) [M^+], 777(73) [$M^+ - t\text{Bu}$], 663(67) [$M^+ - 3t\text{Bu}$], 606(57) [$M^+ - 4t\text{Bu}$], 368(100) [$M^+ - 2\text{Sn}(t\text{Bu})_2$], 304(58) [Fe(η -C₅H₅)₂Sn⁺].

5: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 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); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 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); ¹¹⁹Sn-NMR (111.8 MHz, CDCl₃, 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⁻¹), $T_{\text{zers.}} = 205^\circ\text{C}$; GPC (THF, Standard: Polystyrol): thermische Polymerisation $M_n = 83.000$ (PDI = 1.6); Polymerisation in Lösung (20°C): CHCl_3 , $M_n = 4.700$ (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. Galloway, 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 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{FeSn}$ 3: tetragonal $P\bar{4}2_1c$, $a = b = 19.667(2)$, $c = 9.0997(8)$ Å, $V = 3519.7(2)$ Å³, $Z = 8$, $\mu = 2.233$ mm⁻¹, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $\rho_{\text{ber.}} = 1.574$ Mg m⁻³, 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, $wR2 = \{\Sigma[w(F_0^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_c^2)^2]\}^{1/2}$, $\text{GOF} = 0.864$, $N_o/N_e = 11.24$ und $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.274$ und -0.321 e Å⁻³). 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 $[\text{SnR}_2]_n$ 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_2Cl_2 durchgeführt, die bei 20°C 1.0 mg L⁻¹ Polyferrocenylstannan **5** und 0.1 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ 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^[1] haben gezeigt, daß end-to-end und end-on koordinierende Azido-Brückenliganden starke antiferromagnetische^[1b-e] bzw. ferromagnetische Wechselwirkungen^[1b,f,g] vermitteln können. Kahn et al. haben das Konzept der zufälligen Orthogonalität^[1b] und die Theorie der Spinpolarisation^[2] dazu benutzt, um diese magnetischen Wechselwirkungen zu erklären. Aus Rechnungen folgt, daß bei der Wechselwirkung zwischen den In-plane- π_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^[3], quadratische^[4] und cubanartige^[5] vierkernige und ein-^[6] und zweidimensionale^[7] 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 del Universitat 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 Ministerio für Erziehung und Wissenschaft für ein Postdoktoranden-Stipendium.