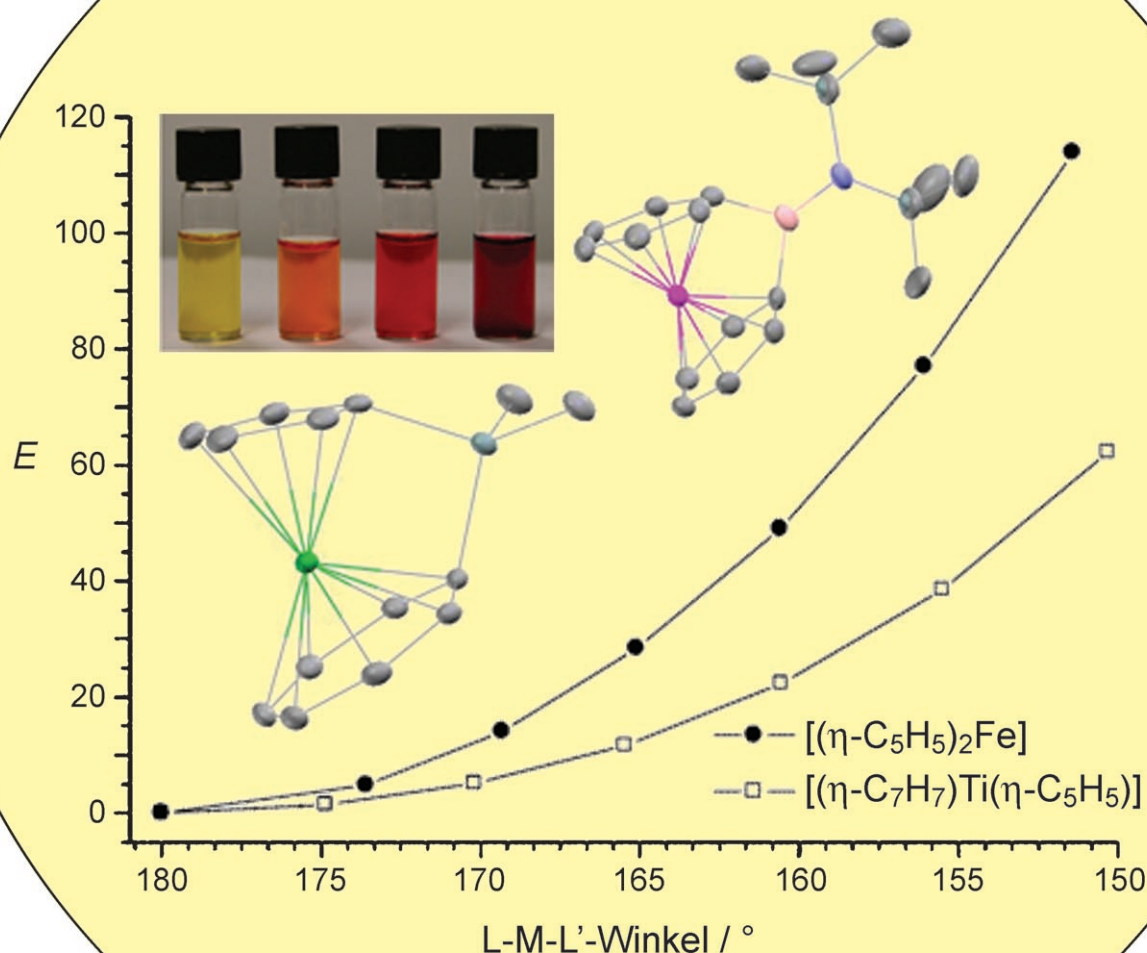


# Gespannte Metallocenophane und ähnliche metallorganische Ringe mit $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden und Übergangsmetallzentren

David E. Herbert, Ulrich F. J. Mayer und Ian Manners\*

**Stichwörter:**

Ansa-Komplexe · Gespannte Moleküle ·  
Metallocene ·  
Metallorganische Ringe ·  
Sandwichkomplexe



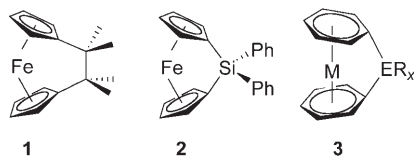
**Die Strukturen, Bindungsverhältnisse und Ringöffnungsreaktionen gespannter cyclischer Kohlenstoffverbindungen sind ein fester Bestandteil des Lehrbuchwissens. Gespannte metallorganische Verbindungen mit Übergangmetallzentren blicken hingegen auf eine viel kürzere Geschichte zurück: Erst jüngere Arbeiten zu ihrer Synthese und ihren Eigenschaften deckten faszinierende Aspekte ihrer Struktur, Bindungsverhältnisse und Reaktivität auf. Auf der Grundlage der Untersuchungen zu gespannten Ferrocenophanen wurden vielfältige gespannte metallorganische Ringe mit unterschiedlichen Metallzentren,  $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden und Brücken entwickelt. Solche gespannten Spezies können unter Ringöffnung an Oberflächen binden (und diese funktionalisieren) oder durch Ringöffnungspolymerisation leicht verarbeitbare Metallopolymere bilden. Dieser Aufsatz fasst den aktuellen Stand der Synthese und Strukturbestimmung sowie die Kenntnisse über die elektronische Struktur und die Reaktivität gespannter metallorganischer Ringe mit  $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden und d-Block-Metallen zusammen.**

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5153
2. Metallorganische Ringe mit zwei Cyclopentadienylliganden: gespannte Metallocenophane	5153
3. Metallorganische Ringe mit zwei Arenliganden: gespannte Ansa-Diarenkomplexe oder Metalloarenophane	5166
4. Gespannte metallorganische Ringe mit $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden	5167
5. Zusammenfassung und Ausblick	5169

## 1. Einleitung

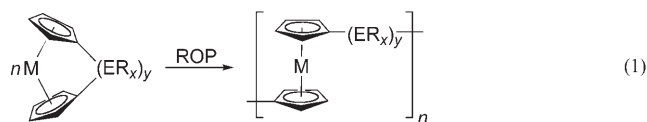
Gespannte organische Ringe wurden ausgiebig untersucht und spielen in der Synthese organischer Verbindungen sowie als Monomere bei der Ringöffnungspolymerisation (ROP) eine wichtige Rolle, doch ihre metallorganischen Gegenstücke mit Übergangmetallzentren sind noch weitgehend unerforscht.<sup>[1]</sup> In den vergangenen 40 Jahren wurden Metallocenophane und verwandte Spezies als erste große Klasse gespannter metallorganischer Ringe systematisch studiert.<sup>[2]</sup> Rinehart, Jr. et al. beschrieben das [2]Ferrocenophan **1** mit einer  $C_2Me_4$ -Brücke.<sup>[3]</sup> Entgegen allen Voraussagen, dass



Analoge mit einem einzigen Atom als Brücke zu gespannt sein sollten,<sup>[4]</sup> erhielten Osborne und Mitarbeiter 1975 [1]Ferrocenophane mit Siliciumbrücke (z.B. **2**).<sup>[5a]</sup> Analoge [1]Ferrocenophane mit verbrückenden Germanium- und Phosphoratomen wurden kurz darauf ebenso beschrieben wie stöchiometrische Ringöffnungsreaktionen der siliciumverbrückten Spezies, und ab 1980 kann man von einem Forschungsgebiet der gespannten Metallocenophane sprechen.<sup>[6–8]</sup>

Die ungewöhnlichen Strukturen und Reaktivitätsmuster sowie mögliche Anwendungen der gespannten Metallocenophane und verwandter Spezies wie der Metalloarenophane (z.B. **3**; E = Element) wurden unlängst genauer untersucht. Diese Forschungsaktivitäten erhielten einen zusätzlichen Impuls, als Anfang der 1990er Jahre entdeckt wurde, dass gespannte Ferrocenophane durch ROP in Polyferrocene mit hohem Molekulargewicht umgewandelt werden können

[Gl. (1)].<sup>[9]</sup> Dabei lassen sich die Eigenschaften des Metallopolymers durch den Einbau unterschiedlicher Brücken, Me-



talle und  $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden für unterschiedliche Anwendungen anpassen. Die Bedeutung der durch Ringöffnung gebildeten Polymere für die Materialwissenschaften wurde bereits zusammengefasst.<sup>[10a–c]</sup> Ein diesbezüglicher Beitrag von Rehahn und Bellas in diesem Heft ergänzt den vorliegenden Aufsatz.<sup>[10d]</sup>

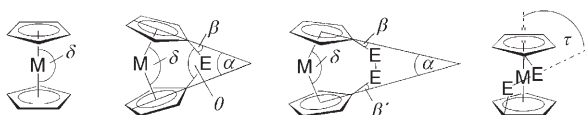
Wir stellen hier den derzeitigen Wissensstand zu gespannten Metallocenophanen und ähnlichen Spezies vor. Dabei werden zunächst die vergleichsweise gut erforschten Ferrocenophane besprochen, um der anschließenden Betrachtung verwandter Systeme einen Bezugspunkt zu geben.

## 2. Metallorganische Ringe mit zwei Cyclopentadienylliganden: gespannte Metallocenophane

### 2.1. Strukturparameter und Ringspannung

Die Einführung kurzer Ansa[n]-Brücken ( $n = 1, 2$ ) wirkt sich merklich auf die Metallocenstruktur aus (Abbildung 1).

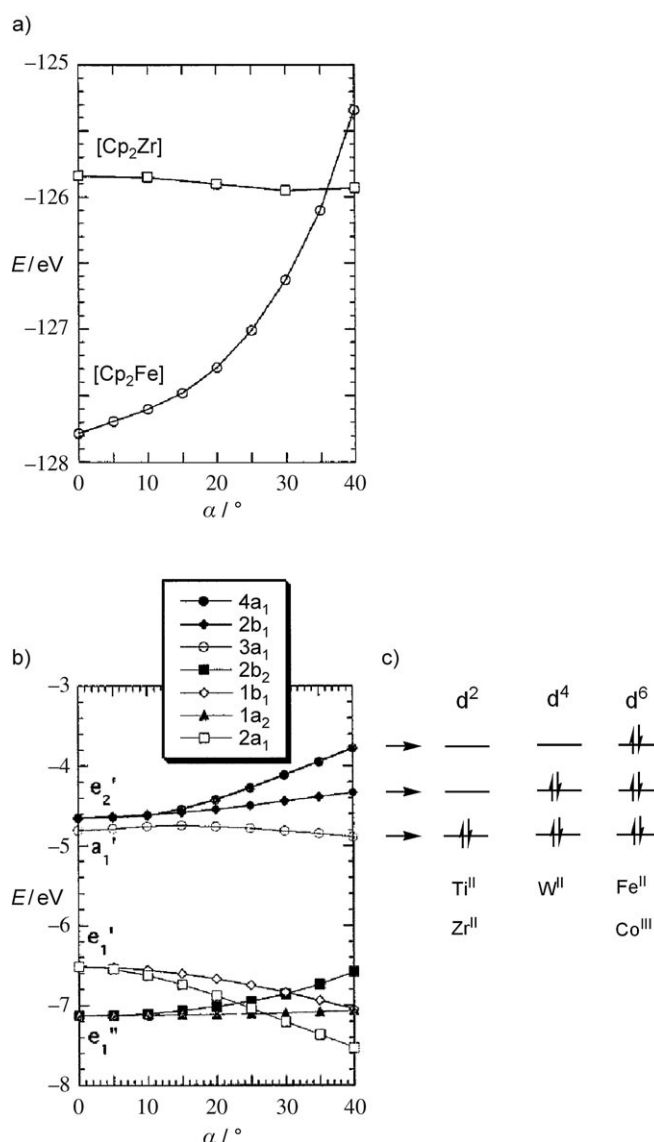
[\*] D. E. Herbert, U. F. J. Mayer, Prof. I. Manners  
School of Chemistry  
University of Bristol  
Cantock's Close  
Bristol, BS81TS (Großbritannien)  
Fax: (+44) 117-929-0509  
E-Mail: ian.manners@bristol.ac.uk



**Abbildung 1.** Definition der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\theta$  und  $\tau$  in unverbundenen Metalocenophanen sowie [1]- und [2]Metalocenophanen (Details siehe Text).

Das Ausmaß der Abwinkelung der Ringe wird gewöhnlich durch den Kippwinkel  $\alpha$  angegeben, der als Winkel zwischen den Ebenen der beiden Cyclopentadienyl(Cp)-Ringe definiert ist. Die geometrischen Verhältnisse werden weiterhin durch die Winkel  $\beta$  ( $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-C}_{\text{ipso}}\text{-E}$ ),  $\theta$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-E-C}_{\text{ipso}}'$ ) und  $\delta$  ( $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-M-Cp}_{\text{centroid}}'$ ) beschrieben. In  $\text{E}_2$ -verbundenen Metalocenophanen liefert der Diederwinkel  $\tau$  zwischen der  $\text{Cp}_{\text{centroid}}\text{-Cp}_{\text{centroid}}'$ -Achse und der E-E-Bindung weitere Informationen.

Durch das Zurückklappen der beiden Cp-Ringe in der verkippten Struktur bietet sich ein größerer Raum für die Koordination weiterer Liganden; außerdem treten die Lewis-Säure- oder Lewis-Base-Eigenschaften des Metallzentrums deutlicher zutage.<sup>[11]</sup> Verkippte Ansa-Metalloce sind aber nicht zwangsläufig auch gespannt: Mit DFT-Rechnungen wies Green nach, dass die d-Elektronenkonfiguration des Metallzentrums die bevorzugte Raumstruktur von Ansa-[*n*]Metalloce vorgibt.<sup>[12]</sup> Die für Metalloce übliche parallele Anordnung der Ringe folgt daraus, dass so eine Besetzung antibindender Molekülorbitale durch d-Elektronen vermieden und die Elektron-Elektron-Abstoßung minimiert wird. Fehlt diese Triebkraft, wird die Wechselwirkung zwischen Metallatom und Ring durch das Verkippen nicht unbedingt geschwächt: Man betrachte die berechneten Gesamtenergien für  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $d^6$ ) und die hypothetische Triplettpezies  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$  ( $\text{Zr}^{\text{II}}$ ,  $d^2$ ) bei zunehmendem Kippwinkel  $\alpha$  (Abbildung 2). Sind alle drei HOMOs komplett gefüllt, wie im Fall des  $d^6$ -konfigurierten Eisen(II)-Zentrums, so nimmt die Gesamtenergie des Moleküls deutlich zu, wenn die Ringe gegeneinander verkippt werden – Ferrocen bevorzugt daher klar eine Anordnung mit parallelen Ringen. Im Unterschied dazu ist der Widerstand von  $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$  gegen eine Abwinkelung gering.<sup>[12]</sup> Diesen Resultaten zufolge sollten Metalocenophane mit zwei oder weniger d-Elektronen auch



**Abbildung 2.** a) Gesamtenergie von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  und Triplett- $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$  bei Änderung des Kippwinkels  $\alpha$ . b) Einelektronenenergien von  $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$  bei Änderung von  $\alpha$ . c) Besetzung der d-Orbitale für ausgewählte Übergangsmetallzentren (Singulettzustände). Wiedergabe von (a) und (b) mit Genehmigung aus Lit. [12].



Ulrich F. J. Mayer, geboren 1977 in Regensburg, studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit Auslandsaufenthalten an der Universidad del Pais Vasco und an der University of Bristol in der Gruppe von Prof. P. Pringle, unter dessen Anleitung er seine Diplomarbeit über chirale einzähnige Phosphane für asymmetrische Hydrierungen anfertigte. Er wechselte 2005 für die Doktorarbeit in die Gruppe von Prof. I. Manners, um gespannte metallorganische Verbindungen und deren Anwendungspotenzial zur Synthese neuer Materialien zu untersuchen.



David E. Herbert, geboren 1982 in North York, Kanada, erhielt 2004 den BSc von der University of King's College und sammelte Erfahrungen mit Phosphor-Koordinationschemie bei Prof. N. Burford an der Dalhousie University. Nach dem MSc-Abschluss an der University of Toronto (2005) begann er in der Gruppe von Prof. I. Manners mit seiner Doktorarbeit, in der er Syntheseverfahren für anorganische und metallorganische Polymere erforscht. Im laufenden zweiten Jahr seiner Doktorarbeit wird er durch ein Stipendium des Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert.

dann nicht ausgeprägt gespannt sein, wenn ihnen stark verkippte Strukturen aufgezungen werden.

## 2.2. Gespannte $[n]$ Ferrocenophane

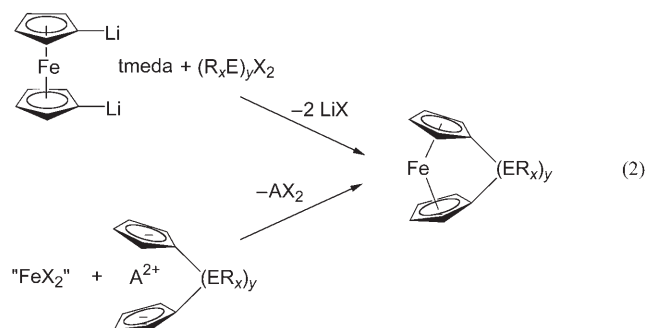
### 2.2.1. Synthese

Zu den wichtigsten Syntheserouten für gespannte  $[n]$ Ferrocenophane zählen die Salzmetathese von Dilithioferrocen-tmeda<sup>[5b]</sup> (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) und einem Organoelementdihalogenid sowie das Einfangen („fly-trap“) von Eisen(II)-Halogeniden mit einem verbrückten dianionischen  $(C_5H_4)_2$ -Liganden (A = Alkali- oder Erdalkalimetall) [Gl. (2)]. Weitere Alternativen sind die

**Tabelle 1:** Strukturdaten und spektroskopische Daten für [1]Ferrocenophane  $[fcER_x]$  ( $fc = Fe(\eta^5-C_5H_4)_2$ ), geordnet nach der Stellung des verbrückenden Elements E im Periodensystem.

$ER_x$	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\delta$ [°]	$\theta$ [°]	$\lambda_{max}^{[b]}$ [nm]	$\delta(C_{ipso})$ [ppm]	Lit.
BN(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32.4(2)	33.9(2)	155.2(2)	100.1	479	45.0	[15]
Al(pytsi) <sup>[c]</sup>	14.9(3)	43.1	167.9	94.7(2)	— <sup>[a]</sup>	53	[20]
SiMe <sub>2</sub>	20.8(5)	37.0(6)	164.74(8)	95.7(4)	478	33.5	[21, 22]
PPh	26.9	32.3	159.8	90.7(2)	497	18.7	[7, 23]
S	31.0(1)	29.0(2)	156.9(1)	89.03(9)	504	14.3	[24]
Ga(Me <sub>2</sub> Ntsi) <sup>[c]</sup>	15.8(2)	38.4	166.8	92.8	— <sup>[a]</sup>	47.3	[25b]
GeMe <sub>2</sub>	19.0(9)	36.8(7)	165.3(5)	91.7(3)	486	31.0	[26]
AsPh <sup>[d]</sup>	22.9	32.8	162.5	87.90(7)	494	18.3	[7, 23]
Se	26.4(2)	30.0(2)	160.0(1)	86.0(1)	500	5.6	[24]
Sn <i>t</i> Bu <sub>2</sub>	14.1(2)	36.2(2)	168.6(2)	86.5(2)	485	34.9	[27]
Zr(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <i>t</i> Bu) <sub>2</sub>	6.0	40.1	177.3	86.3	352	159.0	[28]
U(fc) <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> (py) <sub>3</sub> <sup>[c]</sup>	0	— <sup>[a]</sup>	— <sup>[a]</sup>	82(1)	— <sup>[a]</sup>	— <sup>[a]</sup>	[29]

[a] Keine Angabe. [b] UV/Vis-spektroskopische Daten für Hexanlösungen, außer für  $ER_x = GeMe_2$  und  $Sn*t*Bu_2$  (THF-Lösungen). [c] pytsi = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N); Me<sub>2</sub>Ntsi = C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, py = Pyridyl. [d] Ein Cp-Ligand enthält einen (Dimethylamino)ethyl-Substituenten in 2-Stellung.



direkte Reaktion der Liganden mit Eisendampf sowie Ringchlussreaktionen mit Ferrocenderivaten. Das erste [2]Ferrocenophan, **1**, wurde 1960 nach der Einfangmethode erhalten,<sup>[3]</sup> das erste [1]Ferrocenophan, die siliciumverbrückte Spezies **2**, wurde 1975 dagegen durch die Reaktion von Dilithioferrocen-tmeda mit Ph<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> aufgebaut.<sup>[5a]</sup>

Die hohe Ausbeute bei der doppelten Lithiierung von Ferrocen<sup>[5b]</sup> war entscheidend für die Synthese von [1]Ferrocenophanen mit den Hauptgruppenelementen der Gruppen 13 (B, Al, Ga), 14 (Si, Ge, Sn), 15 (P, As) und 16 (S, Se),

Übergangsmetallen der Gruppe 4 (Ti, Zr, Hf) und sogar Actinoiden (U) als verbrückenden Elementen (Tabelle 1). Die Lithiierung mit *n*BuLi und tmeda in einem organischen Lösungsmittel<sup>[5b, 8]</sup> führt zu einem Produkt, dessen tmeda-Gehalt gewöhnlich nicht vorhergesagt werden kann. Für verschiedene Dilithioferrocene wurden Verhältnisse von doppelt lithiiertem Salz und tmeda zwischen 2/3 und 2 ermittelt.<sup>[13]</sup>

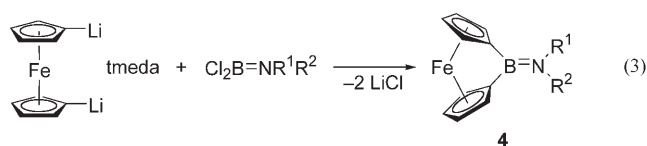
### 2.2.2. Elemente der Gruppe 13 als Brücke

Bor<sup>[14]</sup>

Die ersten borverbrückten Ferrocenophane **4**<sup>[15]</sup> von Braunschweig, Manners und Mitarbeitern [Gl. (3)] sind immer noch die einzigen gut charakterisierten gespannten [1]Ferrocenophane mit einem Element der zweiten Periode als Brücke. Das verbrückende Borzentrum ist jeweils Teil eines Aminoboran-Fragments mit sperrigen Substituenten am Stickstoffatom (**4**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>; R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *t*Bu; R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *i*Pr), die als entscheidend für die Isolierung stabiler monomerer Produkte betrachtet werden, denn weniger gut sterisch abgeschirmte Aminodichlorborane liefern mit Dilithioferrocen lediglich unlösliche Verbindungen. Röntgenkristallstrukturanalysen für alle drei isolierten Bora[1]ferrocenophane **4** zeigen Bor-Stickstoff-Abstände, die typisch für Doppelbindungen sind (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = SiMe<sub>3</sub>: 1.399(2) Å; R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *t*Bu: 1.371(6) und R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *i*Pr: 1.384(6) Å; Vergleichswert: 1.41 Å<sup>[16]</sup>). Die außerordentlich großen Kippwinkel (bis  $\alpha = 32^\circ$ , Tabelle 1) lassen eine starke Spannung erwarten, was durch Rechnungen gestützt wird, die für die Verkipfung der Cp-Ringe in Ferrocen von  $\alpha = 0$  auf  $30^\circ$  eine Spannungsenergie über 100 kJ mol<sup>-1</sup> (ca. 1.2 eV in Ab-



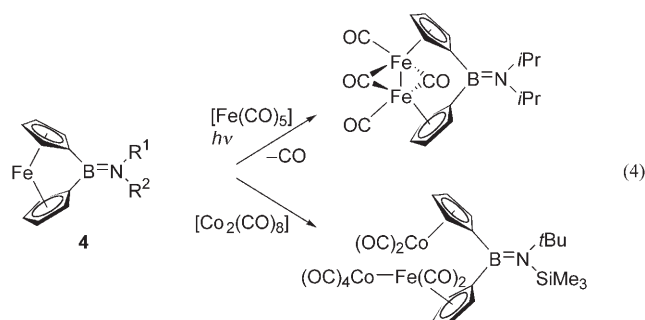
Ian Manners, geboren 1961 in London, promovierte 1985 an der University of Bristol bei N. G. Connelly über Übergangsmetallchemie und untersuchte als Postdoktorand Hauptgruppenchemie bei P. Paetzold (RWTH Aachen) und Polymerchemie bei H. R. Allcock (Penn State University, USA). 1990 wechselte er an die University of Toronto (Kanada), die er nach 15 Jahren verließ, um an seiner Alma Mater eine Professur für anorganische, makromolekulare und Materialchemie anzutreten. Er entwickelt anorganisch-chemische Syntheseverfahren für Molekülchemie, Polymer- und Materialwissenschaften, supramolekulare Chemie und Nanowissenschaften.





bildung 2 a) vorhersagen.<sup>[17]</sup> Entsprechend führt das Erhitzen auf 180–200 °C zur ROP unter Bildung eines unlöslichen Polyferrocenylborans.<sup>[15b,18]</sup>

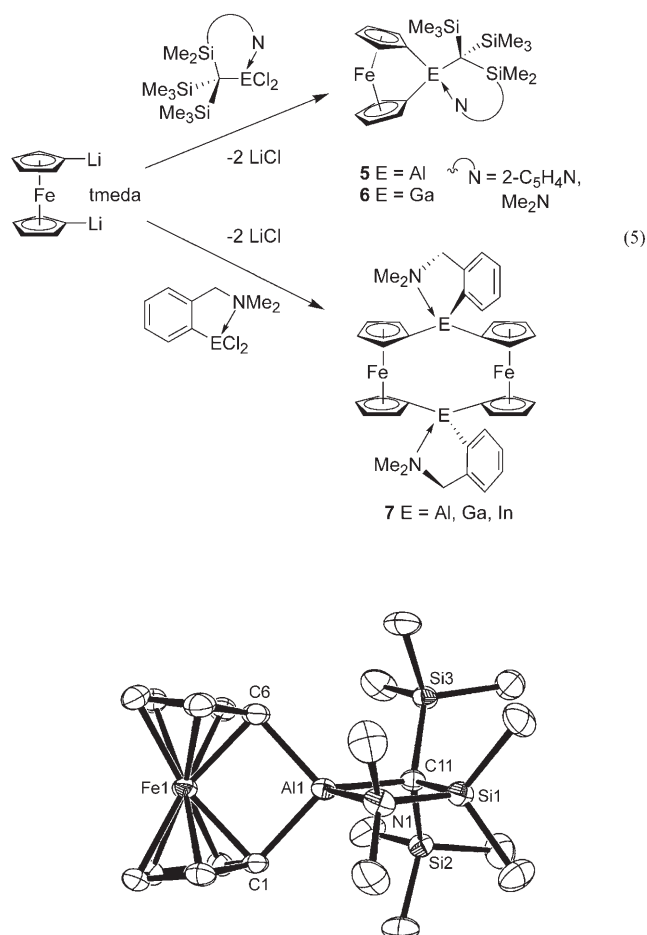
Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) ergab für die ROP von **4** mit  $R^1 = R^2 = \text{SiMe}_3$  ein exothermes Signal bei 190 °C, das einem  $\Delta H$ -Wert von  $-95 \text{ kJ mol}^{-1}$  entspricht. Diese hoch gespannten Spezies folgen anderen Reaktivitätsmustern als die weniger gespannten [1]Ferrocenophane, die zu Reaktionen an der Bindung zwischen dem Cp-Ring und dem verbrückenden Atom neigen. So ermöglicht die geschwächte Fe-Cp-Bindung die Insertion von Metallocarbonyl-Fragmenten an dieser Stelle [Gl. (4)]. Die strukturelle Charakterisierung eines Dibor-



ra[2]ferrocenophans wurde von Herberhold et al. zwar angedeutet, aber nicht in einer Veröffentlichung beschrieben.<sup>[19]</sup>

#### Aluminium und Gallium

Werden die Bora[1]ferrocenophane durch sperrige  $\pi$ -Donorliganden stabilisiert, so garantieren bei den aluminium- und galliumverbrückten [1]Ferrocenophanen **5** und **6** große Tris(trimethylsilyl)methyl(Trisyl)-Derivate [pytsi =  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})$ ;  $\text{Me}_2\text{Ntsi} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2\text{NMe}_2$ ] zum einen die sterische Abschirmung durch die Trimethylsilylgruppen und zum anderen eine intramolekulare Stabilisierung durch einen zusätzlichen N-Donor.<sup>[20,25]</sup> Dagegen führte ein Ligand mit kleinerer zusätzlicher Donorgruppe – wohl aufgrund der geringeren sterischen Abschirmung – zu den [1.1]Ferrocenophanen **7** mit zwei basenstabilisierten Gruppe-13-Metallzentren als Brücken.<sup>[30,31]</sup> Bei der Synthese der monomeren Verbindungen folgten Müller und Mitarbeiter einem bewährten Verfahren: der Reaktion des zweifach deprotonierten Metallocens mit, in diesem Fall, intramolekular stabilisierten Gruppe-13-Dihalogeniden [Gl. (5)]. Die gewünschten [1]Ferrocenophane wurden in mäßigen bis hohen Ausbeuten erhalten (**5**: mit pytsi 31 %, mit  $\text{Me}_2\text{Ntsi}$  97 %; **6**: mit pytsi 59 %, mit  $\text{Me}_2\text{Ntsi}$  68 %).<sup>[20,25]</sup> Da die Elemente in der Brücke größere Kovalenzradien haben, sind die Kippwinkel kleiner [Al:  $\alpha \approx 15^\circ$  (Abbildung 3) und Ga:  $\alpha \approx 16^\circ$ ] als in borverbrückten [1]Ferrocenophanen ( $\alpha \approx 32^\circ$ ).

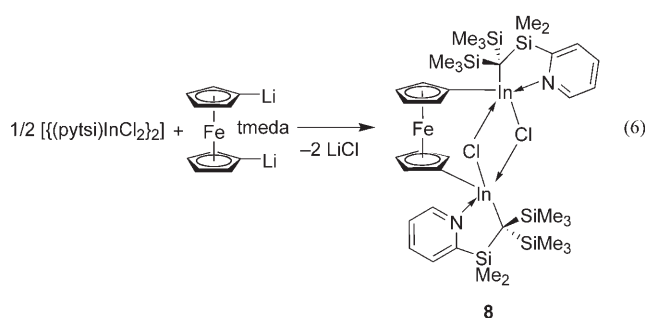


**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung der Struktur eines aluminiumverbrückten [1]Ferrocenophans im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [20].

Die spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen gewinkelter [1]Ferrocenophane. So zeigten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6** eine Hochfeldverschiebung für das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms gegenüber dem eines nicht gespannten Analogons ( $\delta = 47.2 \text{ ppm}$  für **6**(pytsi),  $47.3 \text{ ppm}$  für **6**( $\text{Me}_2\text{Ntsi}$ )).<sup>[25]</sup> und 1,1'-Di(methylgallyl)ferrocen:  $\delta = 76.2 \text{ ppm}$ <sup>[32]</sup>. Diese Hochfeldverschiebung ist charakteristisch für gespannte [*n*]Metallophenane [z. B. **4**,  $C_{ipso}$ :  $\delta = 44\text{--}45 \text{ ppm}$ ;<sup>[15]</sup> 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora[2]ferrocenophan,  $C_{ipso}$ :  $\delta = 76.2 \text{ ppm}$ <sup>[19]</sup>].

#### Indium

Beim Versuch der Synthese eines indiumverbrückten [1]Ferrocenophans zeigte sich, dass die potenzielle Vorstufe (pytsi)InCl<sub>2</sub> im Festkörper als Dimer  $[(\text{pytsi})\text{InCl}_2]_2$  vorliegt.<sup>[25a]</sup> Obwohl das Verhalten in Lösung als schnelles Dimerisierungsgleichgewicht interpretiert werden kann, wurde bei der Reaktion mit Dilithioferrocen-tmeda keinerlei indiumverbrücktes [1]Ferrocenophan isoliert – ungeachtet des Reaktantenverhältnisses entstand das diindiumverbrückte Ferrocenophan **8** als Hauptprodukt [Gl. (6)].



### 2.2.3. Elemente der Gruppe 14 als Brücke Kohlenstoff

Es sind noch keine [1]Ferrocenophane mit einem einzigen verbrückenden Kohlenstoffatom bekannt. Möglicherweise liegt dies daran, dass die Cyclopentadienylliganden in diesen Verbindungen energiereiche Konformationen einnehmen müssten (entweder eine äußerst instabile Verkipfung gegenüber der parallelen Ausrichtung im Ferrocen oder eine unvorteilhafte, gefaltete Ringkonformation), um ungünstige Bindungswinkel am Brückenatom zu vermeiden. Einkernige [*n*]Ferrocenophane mit  $n > 2$ <sup>[33]</sup> und mehrkernige [*m,m*]Metallophenane<sup>[34]</sup> sind so gut wie spannungsfrei, obgleich sich einige Verbindungen mit olefinischen Brücken für die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) anbieten.<sup>[35–39]</sup> Propan-1,3-diyl-verbrückte [3]Ferrocenophane mit Kippwinkeln bis 12,6° wurden synthetisiert (Tabelle 2),<sup>[33,40–43]</sup> photo-

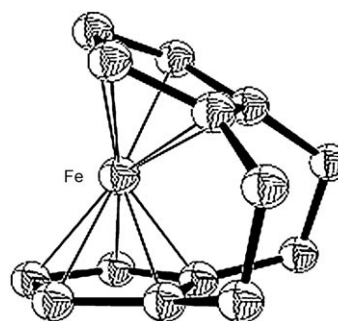
**Tabelle 2:** Ausgewählte Winkel für die Carba[*n*]ferrocenophane [fc(CR<sub>x</sub>)<sub>y</sub>] und die Carba[*n*<sub>2</sub>]ferrocenophane [fc(CR<sub>x</sub>)<sub>y</sub>(C'R'<sub>x</sub>)<sub>y</sub>].

(CR <sub>x</sub> ) <sub>y</sub>	α [°]	β [°]	τ [°]	Lit.
1,1',3,3'-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	9.9	7.0, 8.7	–	[33b]
R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> CCH=CR <sup>3</sup>	12.6	1.8, 1.2	–	[43]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	21.6(5)	20.1(3), 12.7(3) <sup>[a]</sup>	18.4(1)	[46]
HC=CH	22.6	15.8	5.0	[37, 47]
1,1',2,2'-[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	28.8	11.3, 11.5	8.2(10), 6.9(10)	[45]

[a] Die C<sub>2</sub>-Brücke ist über zwei Positionen mit Besetzungsgraden von 0.60 und 0.40 fehlgeordnet.

elektronenspektroskopische Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass sie bezüglich ihrer elektronischen Struktur den unverbrückten Analoga näher stehen als den stärker gespannten Ferrocenophanen.<sup>[44]</sup> Gespannte [2]Ferrocenophane mit gesättigten (z.B. **1**) oder ungesättigten Kohlenstoffbrücken<sup>[37,47]</sup> wurden isoliert und der ROP unterworfen.<sup>[46]</sup> Das am stärksten gespannte Carbaferrocenophan, stabil nur unter Inertgas bei –50°C, ist ein doppelt verbrücktes [2]<sub>2</sub>Ferrocenophan mit α = 28°. Diese Spezies ist um

7,2° stärker verbogen als das einfach verbrückte Analogon (Abbildung 4).<sup>[45]</sup>



**Abbildung 4.** Struktur eines doppelt CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-verbrückten [2]<sub>2</sub>Ferrocenophans im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [45].

Ethan-1,2-diyl-verbrückte [2]Ferrocenophane können thermisch zu Poly(ferrocenylethylenen) mit hohem Molekulargewicht polymerisiert werden. Um in organischen Solventien lösliche Polymere zu erhalten, sind jedoch methylierte Cyclopentadienylliganden unerlässlich.<sup>[46]</sup> Die Kohlenwasserstoffbrücke ist trotz der deutlichen Ringspannung vergleichsweise inert, die Fe-Cp-Bindung des unsubstituierten Ethan-1,2-diyl-verbrückten [2]Ferrocenophans kann aber auf photochemischem Weg gezielt aktiviert werden, und in Gegenwart chelatisierender Phosphane ändert sich die Haptizität der Cyclopentadienylliganden.<sup>[48]</sup> Die photochemisch ausgelöste ROP in Gegenwart einzähniger Phosphane ergibt unlösliche Polymere.<sup>[48]</sup>

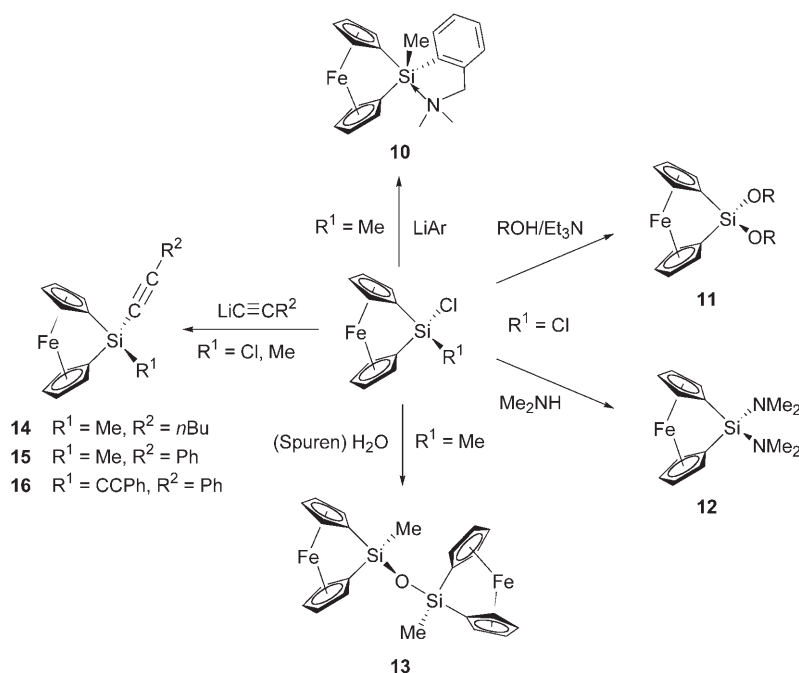
Weitere Reaktivitätsstudien wurden durch die Vermutung angestoßen, die Cyclopentadienylliganden von Ferrocen würden sich bei einer Protonierung am Metallzentrum verkippen.<sup>[49]</sup> Umgekehrt könnte eine Verkipfung der Cyclopentadienylringe die Lewis-Basizität des Metallzentrums erhöhen, weil sich nähernde Lewis-Säuren nun mit besetzten d-Orbitalen wechselwirken könnten.<sup>[50]</sup> In den UV/Vis-Spektren stark saurer Lösungen von verkippten kohlenstoffverbrückten [2]- und [3]Ferrocenophanen findet man geringfügige hypsochrome Verschiebungen.<sup>[50,51]</sup> Überdies wurde eine Zunahme der molaren Absorption gemessen, was darauf schließen lässt, dass der Laporte-verbotene Übergang als Folge einer weiteren Verringerung der Symmetrie durch die Protonierung der verkippten Ferrocenophane mehr und mehr erlaubt wird.

### Silicium

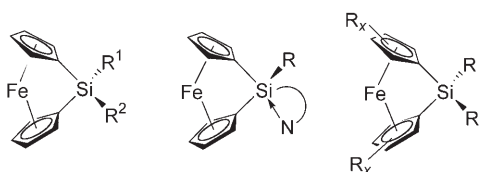
Siliciumverbrückte [1]Ferrocenophane wurden schon Mitte der 1970er Jahre hergestellt<sup>[5a]</sup> und in der Folge als stöchiometrische Reagentien getestet, die Oberflächen durch Ringöffnung derivatisieren können.<sup>[21]</sup> Später interessierte man sich für gespannte Sila[1]ferrocenophane als ROP-Vorstufen für Polyferrocenylsilane [Gl. (1)], und die Anwendung dieser Materialien beflügelte die Suche nach Varianten, mit deren Hilfe den polymeren Ringöffnungsprodukten vielfäl-

tige Eigenschaften verliehen werden sollten.<sup>[52]</sup> Aus der breiten Palette an Sila[1]ferrocenophanen (Schema 1 zeigt repräsentative Beispiele) greifen wir hier einige Verbindungen heraus.

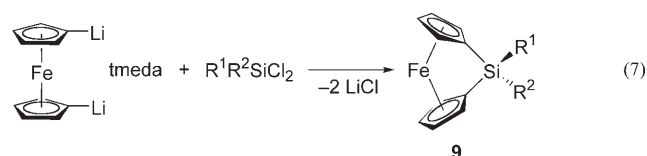
Zahlreiche Organodichlorsilane reagieren mit Dilithioferrocen in hohen Ausbeuten zu den Sila[1]ferrocenophanen **9** [Gl. (7)].<sup>[53–59]</sup> Darüber hinaus öffnet in Dichlorsila[1]ferrocenophanen der Austausch der Halogensubstituenten am Siliciumatom mithilfe von Alkoholen, Phenolen oder Aminen in Gegenwart einer Base einen einfachen Zugang zu alkoxy-, aryloxy- bzw. aminosubstituierten siliciumverbrückten [1]Ferrocenophanen.<sup>[55,56]</sup> Die Reaktion von chlorierten Derivaten mit Lithiumreagentien bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ist ein allgemeines Verfahren zur Synthese von Sila[1]ferrocenophanen, bei dem trotz der Ringöffnungstendenz gespannter [1]Ferrocenophane in Gegenwart von Alkylanionen keine Polymerisation eintritt (Schema 2). Die substituierten gespannten Metallocenophane sind bei tiefen Temperaturen die kinetischen



**Schema 2.** Einige Substitutionsreaktionen von chlorsubstituierten Sila[1]ferrocenophanen [**10**<sup>[70]</sup> (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>); **11–12**,<sup>[55]</sup> **13**,<sup>[71,72]</sup> **14–16**<sup>[73]</sup>].



**Schema 1.** Ausgewählte Sila[1]ferrocenophan-Klassen.



$R^1 = R^2 = \text{Me, Ph, Cl, Ferrocenyl, O}t\text{Bu, O}i\text{Pr, OCH}_2\text{Ph}$   
 $R^1 = \text{Me, } R^2 = \text{Et, Ph, Cl, H, Allyl, Vinyl, } n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}, \text{Norbornyl}$   
 $R^1 = \text{Me, } R^2 = (\text{CH}_2)_n\text{X} \text{ (} n = 1, 2, 3; \text{X} = \text{Cl})$   
 $R^1 = \text{Ph, } R^2 = \text{Cl}$   
 $R^1 = \text{CH}_2\text{Cl, } R^2 = \text{Cl}$

**Tabelle 3:** Strukturdaten für die Sila[1]ferrocenophane **9** [ $\text{FcSiR}^1\text{R}^2$ ].

$R^1$	$R^2$	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\theta$ [°]	$\delta$ [°]	$\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ [ppm]	Lit.
Me	Me	20.8(5)	37.0(6)	95.7(4)	164.74(8)	33.5 <sup>[c]</sup>	[21a, 22]
Ph	Ph	19.1(10)	40.0(9)	99.2(5)	167.3(6)	31.0 <sup>[a]</sup>	[5a, 59, 64]
O <i>t</i> Bu	O <i>t</i> Bu	20.7	38.4	97.5	165.1	32.4/43.8 <sup>[b,d]</sup>	[54]
Cl	Cl	19.2(4)	40.7(5)	100.9(2)	166.5(2)	36.1 <sup>[c]</sup>	[8, 65]
Me	Cl	19.4(3)	39.3	98.0(2)	166.0	33.8 <sup>[c]</sup>	[65, 66]
Me	Ph	21.0(2)	37.5	96.2(2)	164.7	32.2 <sup>[c]</sup>	[58, 67]
Me	N <sup>[e]</sup>	21.0(2)	37.0	95.0(1)	164.4	38.0 <sup>[c]</sup>	[68]
Fc	Fc	20–22 <sup>[f]</sup>	–	94.6(3)	–	34.8 <sup>[a]</sup>	[69]

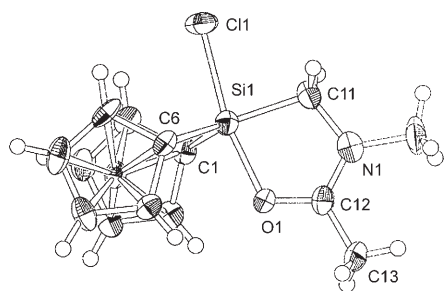
[a] CDCl<sub>3</sub>, [b] CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [c] C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, [d] Zwei Signale; die Autoren ordneten das Signal bei höherem Feld den *t*Bu-Gruppen zu, das andere den *ipso*-Kohlenstoffatomen. [e] N = {N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}. [f] Fehlgeordnete Struktur mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle; die Fe- und Si-Atompositionen wurden korrekt verfeinert.

Produkte, da das Chloridion eine bessere Abgangsgruppe ist als der Ferrocenylsubstituent.<sup>[70]</sup>

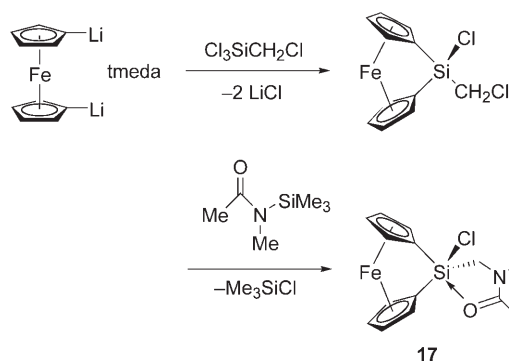
Unterschiedliche Substituenten am Siliciumatom ergeben keine großen Änderungen in den Strukturen der Sila[1]ferrocenophane (Tabelle 3), die gewöhnlich Kippwinkel zwischen 19 und 22° und somit Spannungsenergien von 70 bis 80 kJ mol<sup>-1</sup> aufweisen.<sup>[60]</sup> Entsprechend reagieren viele derartige Verbindungen durch ROP zu Polymeren mit hohem Molekulargewicht ( $M_n = 10^4$ – $10^5$ ).<sup>[9,57–59]</sup> Eine ROP kann thermisch, übergangsmetallkatalysiert, anionisch oder photochemisch eingeleitet werden.<sup>[52,61]</sup> Die beiden letztgenannten Methoden führen zu „lebenden“ Polymeren, bei denen sich das Molekulargewicht steuern lässt und enge Molekulargewichtsverteilungen erzielt werden können.<sup>[61–63]</sup>

Überkoordinierte Sila[1]ferrocenophane [**10** und **17**; Abbildung 5; Gl. (8)] und durch Ringöffnung aus diesen gebil-

dete Polymere wurden von den Arbeitsgruppen um Manners und Hatanaka beschrieben.<sup>[70,74,75]</sup> Die deutlichen Strukturänderungen durch die Erhöhung der Koordinationszahl umfassen einen größeren Fe-Si-Abstand, eine trigonalbipyramidale Koordination am Siliciumzentrum mit kleineren Winkeln  $\theta$  und längere C<sub>ipso</sub>-Si-Bindungen.<sup>[74,75]</sup> Anders als beim analogen vierfach koordinierten Sila[1]ferrocenophan wird in **17** die schwächere der beiden C<sub>ipso</sub>-Si-Bindungen leicht in Gegenwart eines kationischen Katalysators



**Abbildung 5.** ORTEP-Darstellung der Struktur des überkoordinierten Sila[1]ferrocenophans **17** im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [74].

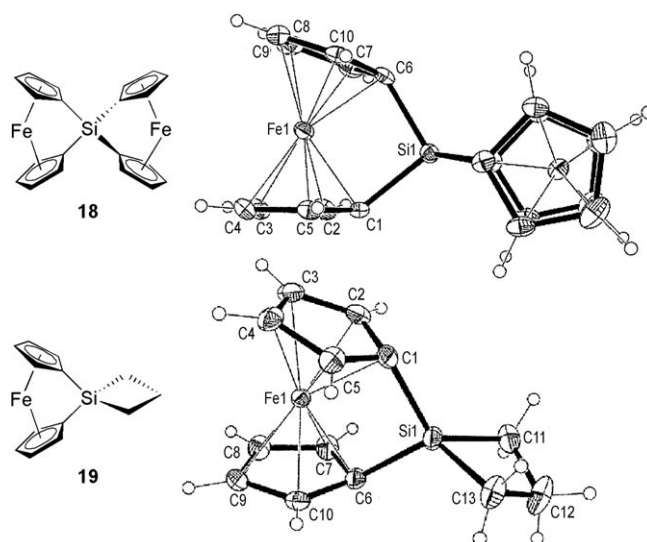


(8)

gespalten, wodurch eine ROP ausgelöst wird.<sup>[74]</sup> Überkoordinierte [1]Ferrocenophane sind nützliche Modellverbindungen für die nucleophile Ringöffnungspolymerisation<sup>[77]</sup> zinnverbrückter [1]Ferrocenophane. Erstaunlicherweise führt die ROP von Sila[1]ferrocenophanen mit anschließender Einführung von Aminosubstituenten und Quaternisierung zu wasserlöslichen metallorganischen Polymeren.<sup>[78]</sup>

Mithilfe von Alkynylsubstituenten wurden verschiedene Metallfragmente an Sila[1]ferrocenophane gebunden.<sup>[79,80]</sup> Nach Polymerisation und anschließender Einführung der Metallfragmente erhält man Polymere mit hohem Metallgehalt, die sich als Photolacke in der Elektronenstrahl- oder UV-Lithographie eignen.<sup>[81]</sup>

Das erste spirocyclische [1]Ferrocenophan **18** wurde 1975 von Osborne und Whiteley<sup>[5a]</sup> in 7% Ausbeute bei der Reaktion von Dilithioferrocen mit  $\text{SiCl}_4$  erhalten. In höheren Ausbeuten waren **18** sowie der Spirocyclus **19** dann in den 1990er Jahren zugänglich (sodass **18** und **19** kristallographisch charakterisiert werden konnten, siehe Abbildung 6).<sup>[76]</sup> Diese Spezies zeigen die typischen Ringverkipnungen (Winkel  $\alpha$ ; siehe Abbildung 1) und verzerrten Bindungswinkel ( $\beta$ ,  $\theta$  und  $\delta$ ) siliciumverbrückter [1]Ferrocenophane. In der Silacyclobutan-Einheit von **19** ist der C-Si-C-Bindungswinkel gegenüber von  $\theta$  auf  $81.10(8)^\circ$  verkleinert,<sup>[76]</sup> wohingegen bei anderen Sila[1]ferrocenophanen (wie bei **9** mit  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ;  $\text{C}_{\text{Me}}\text{-Si-C}_{\text{Me}}$   $114.8(6)^\circ$ <sup>[22]</sup>) ein Spreizeffekt auftritt, der die Winkel gegenüber von  $\theta$  aufweitet. Die fehlende sterische Abschirmung des verbrückenden Siliciumatoms wird als eine



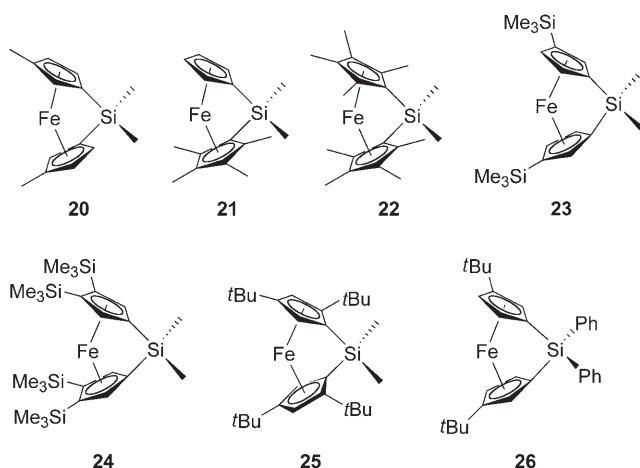
**Abbildung 6.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen der spirocyclischen Sila[1]ferrocenophane **18** und **19** im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [76].

Ursache der beträchtlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit von **19** angeführt.<sup>[76]</sup> Der größere Winkel  $\theta$  in **18** [ $98.5(1)^\circ$ ] gegenüber dem entsprechenden Winkel in **9** [ $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ;  $95.7(4)^\circ$ ] lässt dagegen auf eine weniger starke Verzerrung der tetraedrischen Koordinationsumgebung des Siliciumzentrums schließen.<sup>[76]</sup> Die ungewöhnliche Luft- und Feuchtigkeitsbeständigkeit von **18** wurde einer Kombination aus diesem Effekt und der Abschirmung durch vier Cp-Ringe zugeschrieben.<sup>[76]</sup>

Durch Polymerisation entstehen aus spirocyclischen Ferrocenophanen vernetzte Strukturen, da beide gespannten Ringe an der ROP teilnehmen. Die Copolymerisation von **19** mit Dimethylsila[1]ferrocenophan kann in bestimmten Lösungsmitteln Mikrokügelchen aus vernetztem Polymer ergeben.<sup>[82,83]</sup> Redoxaktive Gele aus vernetzten Polyferrocenylsilanen<sup>[84]</sup> wurden ebenso erhalten wie magnetische Keramiken mit bestimmbarer Form (nach Pyrolyse).<sup>[85]</sup>

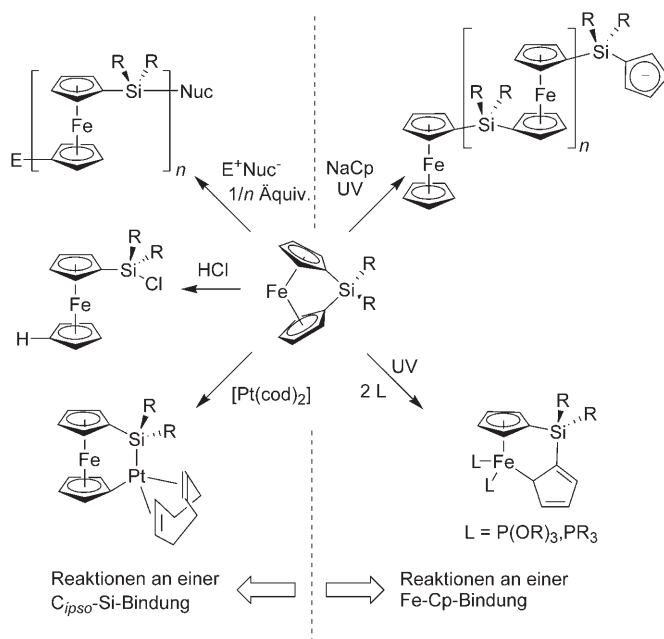
Die beiden grundlegenden Synthesewege zu Ferrocenophanen [siehe Gl. (2)] wurden modifiziert, um die Derivate **20–26** mit substituierten Cyclopentadienylringen zugänglich zu machen.<sup>[13,86–88]</sup> Eine verringerte Verkipfung und kleinere Fe-Cp-Abstände gehen mit stärkeren Fe-Cp-Bindungen einher, wenn anstatt des reinen Cp-Liganden Cp-Liganden mit elektronenschiebenden Substituenten eingesetzt werden.<sup>[17]</sup> Höhere Luft- und Feuchtigkeitsbeständigkeit resultieren aus der Einführung sperriger Substituenten, etwa der *t*Bu-Gruppen in **25** und **26**.<sup>[13,88]</sup> In **24** sind die großen Trimethylsilylsubstituenten gezwungen, sich übereinander anzuordnen, sodass sterische Wechselwirkungen zwischen diesen Gruppen wohl zum großen Kippwinkel beitragen ( $26.3^\circ$ , vergleiche  $\alpha = 20.8^\circ$  für **9** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ )).<sup>[88]</sup> Die *t*Bu-Substituenten von **25** und **26** induzieren keine ausgeprägten Strukturänderungen, denn die Ferrocenophane nehmen sterisch weniger problematische Konformationen mit gestaffelten Ringsubstituenten ein.<sup>[13,88]</sup> Über einige Bis(indenyl)- und





gemischte Cyclopentadienyl-Indenyl-Sila[n]Ferrocenophane wurde ebenfalls berichtet ( $n = 1$ : Lit. [89–90];  $n = 2$ : Lit. [91]).

Charakteristisch für die Sila[1]ferrocenophane sind Reaktionen an einer Bindung zwischen dem verbrückenden Siliciumatom und einem der Cp-*ipso*-Kohlenstoffatome, z. B. die Insertion von Platin(0)-Fragmenten und die Protolyse zu Ringöffnungsprodukten (Schema 3).<sup>[92–94]</sup> Beachtlicherweise

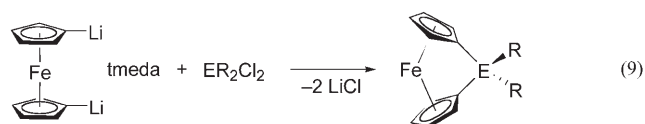


**Schema 3.** Charakteristische Reaktionen von Sila[1]ferrocenophanen. cod = 1,5-Cyclooctadien.

können die Cyclopentadienylringe in Sila[1]ferrocenophanen ihre Haptizität verringern, was bis zur vollständigen Spaltung der Fe-Cp-Bindung bei der Bestrahlung in Gegenwart schwacher Basen wie  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{R}]^-$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) führen kann.<sup>[48,61,63]</sup>

## Germanium und Zinn

[1]- und [2]Ferrocenophane mit schweren Elementen der Gruppe 14 umfassen Germyl- und Stannylderivate, aber nur die [1]Ferrocenophane verfügen über eine nennenswerte Ringspannung. Über die spirocyclischen germaniumverbrückten Bis[1]ferrocenophane<sup>[76]</sup> und eine bemerkenswerte Germacyclopentadienyl-verbrückte Verbindung<sup>[26c]</sup> hinaus wurden einige Germa[1]ferrocenophane (**27**) durch das bewährte Salzmetatheseverfahren erhalten [Gl. (9)].<sup>[6,26a–b,95]</sup>

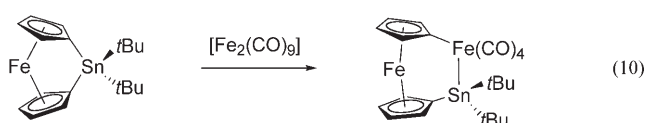


**27** E = Ge; R = Me, *n*Bu, Ph, Cl, Ferrocenyl

**28** E = Sn; R = *t*Bu, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl

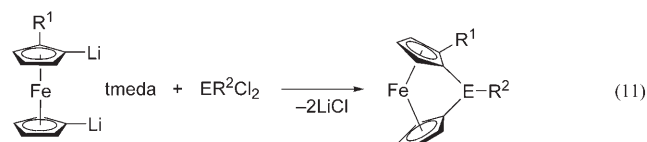
Diese Komplexe enthalten verkippte Ringe, deren Kippwinkel  $\alpha$  (ca.  $18^\circ$ ) zwischen denjenigen von Stanna- und Sila[1]ferrocenophanen liegen. Die thermisch ausgelöste ROP baut Ringspannung ab und führt zu Polyferrocenylgermanen mit hohem Molekulargewicht.<sup>[26]</sup> Zwar wurden auch Ge-Pt-Ge-verbrückte [3]Ferrocenophane<sup>[97]</sup> und die übergangsmetallkatalysierte ROP von 1,1,2,2-Tetramethyldigerma[2]ferrocenophan beschrieben,<sup>[96]</sup> doch ist es unwahrscheinlich, dass die Reaktivität germaniumverbrückter [2]Ferrocenophane auf dem Abbau von Ringspannung beruht.

Seit die Stanna[1]ferrocenophane **28** im Jahr 1996 erstmals isoliert wurden [Gl. (9)],<sup>[98]</sup> sind einige weitere Vertreter hinzugekommen. Alle bekannten Stanna[1]ferrocenophane verdanken ihre Stabilität der sterischen Abschirmung durch sperrige Substituenten am Zinnatom (z. B. *t*Bu,<sup>[27]</sup> 2,4,6-Trimethylphenyl,<sup>[27]</sup> 2,4,6-Triisopropylphenyl<sup>[99]</sup>). So ergeben die Reaktionen von Dilithioferrocen-tmeda mit Diorganodichlorstannanen  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  lediglich Oligomere ( $M_n < 4600$ ; für R = Me, Et, *n*Bu, Ph) und/oder cyclische Dimere (für R = Et, *n*Bu). Der Grund hierfür sind vermutlich die gut zugänglichen Zinnzentren,<sup>[100]</sup> deren Reaktivität durch die Bildung von  $\text{Sn-C}_{ipso}$ -Bindungen im [1]Ferrocenophan noch verstärkt wird. Thermisch oder durch Nucleophile ausgelöste sowie kationische ROPs führen zu Polyferrocenylstannanen – auch hierin zeigt sich die Reaktivität der  $\text{C}_{ipso}$ -Sn-Bindung.<sup>[27,77]</sup> Anders als die stärker verkippten borverbrückten [1]Ferrocenophane ( $\alpha > 30^\circ$ ), die mit Metallcarbonylspezies unter Spaltung von Fe-Cp-Bindungen reagieren, inserieren Metallfragmente bei den Stanna[1]ferrocenophanen in eine  $\text{C}_{ipso}$ -Sn-Bindung (wie für die Reaktion mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  in Gleichung (10) gezeigt), oder es kommt zu anderweitigen Ringöffnungen.<sup>[101]</sup>



### 2.2.4. Elemente der Gruppe 15 als Brücke Phosphor und Arsen

P- und As-verbrückte [1]Ferrocenophane wurden eingehend charakterisiert, entsprechende N-, Sb- und Bi-Spezies sind dagegen noch unbekannt. Phosphorverbrückte [1]Ferrocenophane **29**, Gl. (11); Men = Menthyl] wurden zuerst 1980 von Osborne et al.<sup>[6]</sup> sowie von Seyferth und Withers, Jr. synthetisiert.<sup>[7]</sup> Die meisten Derivate mit Phosphor- und Arsenbrücken wurden bislang aus Gruppe-15-Organodihalogeniden mit Dilithioferrocen-tmeda erhalten.<sup>[102]</sup> Enantiomerenreine Dichlororganophosphate ergaben chirale phosphorverbrückte [1]Ferrocenophane.<sup>[103]</sup>

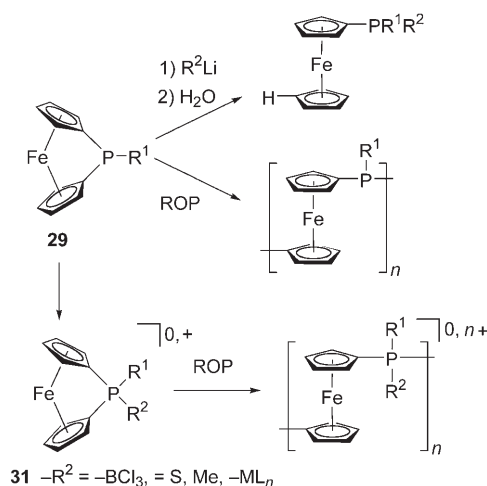


- 29** E = P, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>, Ph, (–)-Men, *t*Bu, Cl, *p*-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
R<sup>1</sup> = CH(Me)NMe<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Ph  
**30** E = As, R<sup>1</sup> = H, CH(Me)NMe<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Ph

Die Ähnlichkeit innerhalb der Reihe der phosphorverbrückten [1]Ferrocenophane zeigt sich in der geringen Streuung der Winkel  $\alpha$  (26.9–27.9°).<sup>[6,7,23,103–107]</sup> In **30** (R<sup>1</sup> = CH(Me)NMe<sub>2</sub>), dem einzigen strukturanalytisch charakterisierten Arsa[1]ferrocenophan, sind die Cyclopentadienylringe stärker gegeneinander verkippt ( $\alpha$  = 22.9°), als man aufgrund des größeren Kovalenzradius von As annehmen sollte.<sup>[23]</sup> As-verbrückte [1]Ferrocenophane sind ihren P-verbrückten Entsprechungen deutlich ähnlicher als den Ge-verbrückten Derivaten, obwohl die Kovalenzradien von As und Ge nahezu identisch sind (As 1.21 Å, Ge 1.22 Å; zum Vergleich: P 1.10 Å).<sup>[108]</sup> Demnach sollte die Spannung von unterschiedlichen Molekülteilen aufgenommen werden. So deuten die großen Werte für  $\beta$  (35–38°) bei den Spezies **27** mit einem Germaniumatom als Brücke auf eine erhebliche Ringspannung durch verzerrte Bindungswinkel um die C<sub>ipso</sub>-Atome hin,<sup>[6]</sup> dagegen sind die Winkel  $\beta$  für As- und P-verbrückte [1]Ferrocenophane kleiner und annähernd gleich (**29**: 31–33°, **30**: 32.8°), und auch die Winkel  $\theta$  sind mit ca. 88–90° kleiner als in den Ge-verbrückten Analoga (92–94°).

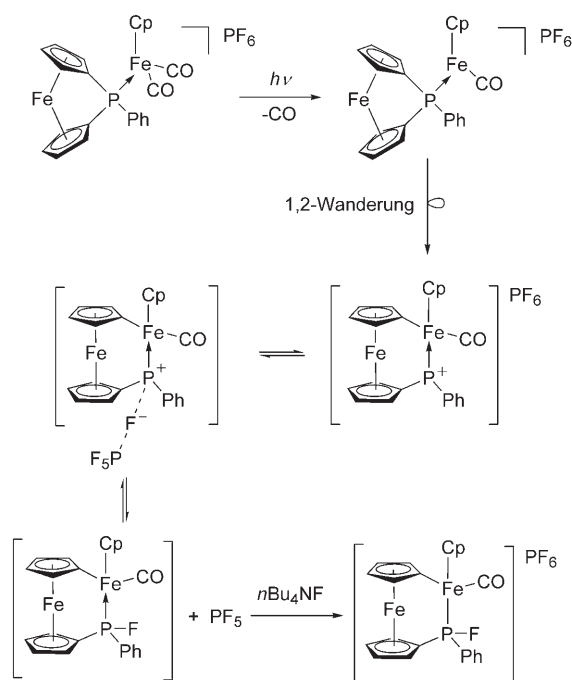
Ein Anreiz für die Entwicklung phosphorverbrückter [1]Ferrocenophane besteht in der möglichen Anwendung der durch Ringöffnung erzeugten Polymere als Liganden oder Träger für Übergangsmetallkatalysatoren. Syntheseverfahren für asymmetrische monomere und oligomere Ferrocenylphosphate<sup>[109]</sup> wurden optimiert, um entsprechende Polyferrocenylphosphate mit hohem Molekulargewicht durch eine lebende, anionische ROP zugänglich zu machen (Schema 4).<sup>[110,111]</sup>

Polymere mit hohem Molekulargewicht werden auch bei der thermischen ROP erhalten, und, wie Miyoshi und Mitarbeiter zeigten, auch durch Bestrahlen in THF.<sup>[105,112]</sup> Die gespannten Phospha[1]ferrocenophane **29** können über das



**Schema 4.** Einige Reaktionen phosphorverbrückter [1]Ferrocenophane. R<sup>1</sup>: siehe Gleichung (11).

freie Elektronenpaar des Phosphoratoms an weitere Metallfragmente koordinieren (Schema 4),<sup>[113–117]</sup> die auch in die P-C-Bindung inserieren können (Schema 5).<sup>[118,119]</sup> Stabile phosphoniumverbrückte [1]Ferrocenophane, sulfurierte Phosphor(V)-Derivate und Boranaddukte von Phenylphospha[1]ferrocenophanen (**31**) wurden hergestellt, und mit einigen gelang eine thermisch ausgelöste übergangsmetallkatalysierte ROP.<sup>[120,121]</sup> Die Enthalpien der thermisch induzierten ROP von Phenylphospha[1]ferrocenophan (**29**, R = Ph), (–68 ± 5) kJ mol<sup>–1</sup>,<sup>[120]</sup> und Methylphenylphosphonium[1]ferrocenophan (**31**, R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = Me), (–61 ± 5) kJ mol<sup>–1</sup> weisen auf etwas geringere Spannungsenergien hin, als gewöhnlich für Dialkylsila[1]ferrocenophane gefun-

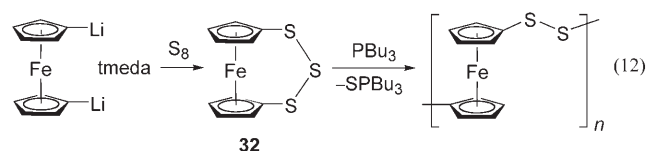


**Schema 5.** Insertion eines Metallfragments in eine Phosphor-Kohlenstoff-Bindung eines phosphorverbrückten [1]Ferrocenophans.

den werden, obwohl diese im Durchschnitt kleinere Kippwinkel haben; hierbei dürfte allerdings auch der sperrige Phenylsubstituent eine Rolle spielen.

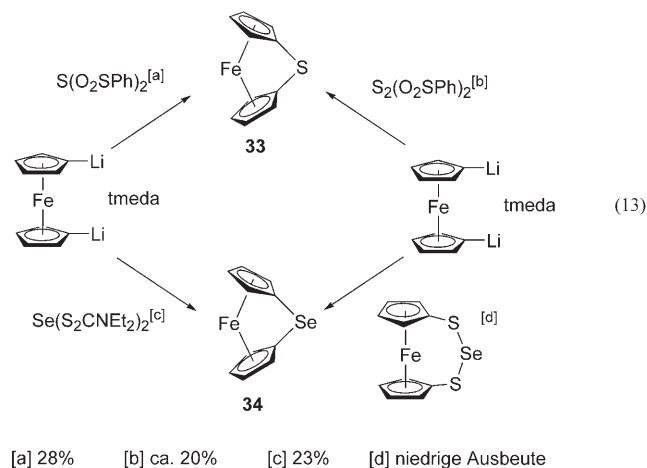
## 2.2.5. Elemente der Gruppe 16 als Brücke Schwefel und Selen

Das Trithia[3]ferrocenophan **32** wurde als erstes Ansa-Ferrocen mit Chalkogenbrücke durch die Reaktion von Dilithioferrocen-tmeda mit elementarem Schwefel synthetisiert [Gl. (12)].<sup>[122]</sup> Nach dieser Methode wurden auch Trise-



lena- und Tritellura[3]ferrocenophane sowie Spezies mit gemischten Chalkogenbrücken erhalten, die nicht nennenswert gespannt sind (Kippwinkel unter 4.5°).

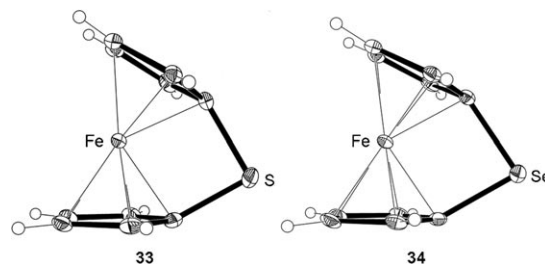
Dennoch gelang es Rauchfuss und Brandt, eine ROP auszulösen: Nach der Chalkogenabstraktion mit Tributylphosphan [Gl. (12)]<sup>[123]</sup> könnten gespannte Dithia[2]ferrocenophane als Intermediate entstehen, allerdings gelang es nicht, eine dieser Verbindungen zu identifizieren, geschweige denn zu isolieren. Interessanterweise lieferten Versuche, ein Ferrocenophan mit einer zweiatomigen Brücke zu erhalten, nur das [1]Ferrocenophan **33** in geringer Ausbeute [20%; Gl. (13)].<sup>[124]</sup> Die schwefel- und selenverbrückten [1]Ferro-



cenophane **33** bzw. **34** sind durch typische Salzmetathesen ausgehend von Dilithioferrocen zugänglich, wenn die Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen erfolgt.<sup>[24,124]</sup> Diese verkippten, gespannten Spezies sollten interessante Reaktivitätsmuster aufweisen, was aber bisher noch nicht im Detail untersucht wurde.

Die Struktur im Festkörper zeigt, dass Trithia[3]ferrocenophan keine gespannte Spezies ist.<sup>[125]</sup> Im schwefelverbrückten [1]Ferrocenophan **33** sind die Cyclopentadienyl-

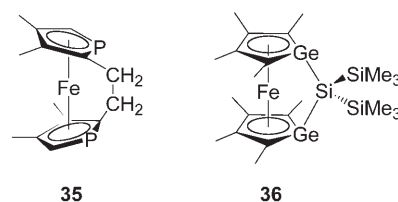
liganden dagegen merklich verkippt ( $\alpha = 31^\circ$ , Abbildung 7), da ein einziges kleines Atom als Brücke wirkt.



**Abbildung 7.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen der Chalkogeno[1]-ferrocenophane **33** (links) und **34** (rechts) im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [24].

## 2.2.6. Verbrückte Diheterolferrocene

Über die verbrückten Dicyclopentadienylkomplexe des Eisens hinaus sind für zwei weitere Diheterol-Sandwichverbindungen Derivate mit ein- oder zweiatomigen Brücken bekannt. Das Ethan-1,2-diyl-verbrückte 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-diphospha[2]ferrocenophan **35** wurde ausgehend von

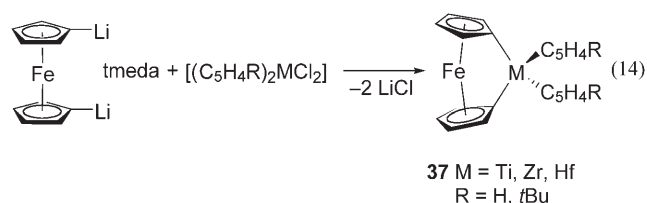


einem verbrückten Diphospholliganden als einziges Isomer erhalten. Die Verbindung ist erwartungsgemäß verkippt, und das UV/Vis-Spektrum zeigt die typische bathochrome Verschiebung für gespannte Strukturen ( $\lambda_{\max} = 511$  nm; zum Vergleich: 438 nm für 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-diphosphaferrocen).<sup>[126]</sup>

Ein siliciumverbrücktes 1,1'-Digerma[1]ferrocenophan (**36**) wurde bei der Reaktion von Bis[1,1'-di[tris(trimethylsilyl)silyl]germa]ferrocen mit Methyllithium entdeckt.<sup>[127]</sup> Obwohl diese Verbindung anderen gespannten Sila[1]metallocenophanen auf den ersten Blick ähnelt, geht sie unter vergleichbaren Bedingungen weder thermisch ausgelöst noch anionische ROPs ein. Diese Eigenheit erklärt sich bei Betrachtung der Struktur im Festkörper: Die Ge-Atome liegen etwa 0.42 Å oberhalb der Ausgleichsebene für die C<sub>4</sub>-Einheit (Winkelsumme an Ge: 296.1°),<sup>[127]</sup> wodurch die Ringspannung verringert wird.

## 2.2.7. Übergangsmetall- und actinoidverbrückte [1]Ferrocenophane

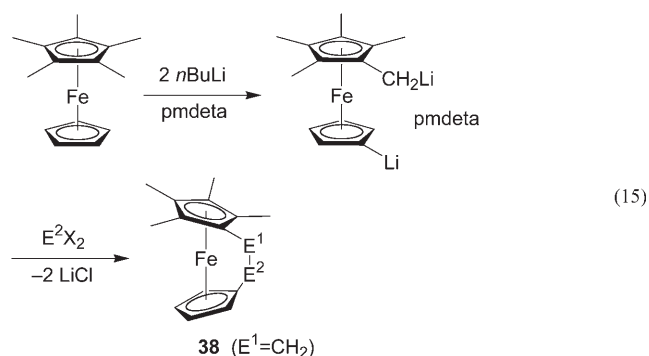
Es wurde bereits eine Reihe von [1]Ferrocenophanen mit frühen Übergangsmetallen als Brücke erhalten [**37**, Gl. (14)].<sup>[28]</sup> Auch eisen-<sup>[128]</sup> und uranverbrückte<sup>[29]</sup> Ferrocen-



nophane wurden in Form größerer homoleptischer Cluster isoliert. Zwar liegt in keiner dieser Verbindungen ein gespannter Ring vor, doch der fünfkernige Eisen(II)-Cluster  $[(C_5H_4)_6Fe_5]^{2-}$  ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, und auf der Grundlage von MALDI-TOF-MS-Experimenten wird die Bildung von Oligo(ferrocenylen) als möglicher Zerfallsweg vorgeschlagen.<sup>[128]</sup>

## 2.2.8. [2]Ferrocenophane mit gemischten Brücken

Eine Reihe von [2]Ferrocenophanen mit unsymmetrischen zweiatomigen Brücken wurde über die doppelte Lithiierung von Ferrocenderivaten mit zwei unterschiedlich substituierten Cyclopentadienylringen erhalten [Gl. (15)]. Diese Spezies haben breit gestreute Kippwinkel (Tabelle 4),



pm deta = *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin

und mit ihrer Hilfe lassen sich die Auswirkungen von Verkipfung und Ringspannung auf das Verhalten von [2]Metalocenophanen analysieren. Während [2]Ferrocenophane **38** mit  $E^2=PR$  oder S und Kippwinkeln von 14.8° oder mehr thermisch polymerisieren (wobei der Betrag von  $\Delta H_{ROP}$  mit zunehmendem Kippwinkel von ca. –10 auf –20 kJ mol<sup>–1</sup> und mehr ansteigt), sind Verbindungen mit kleineren Winkeln  $\alpha$  beständig gegen thermisch ausgelöste ROP.<sup>[129]</sup>

Das Dichlorsilaethan-1,2-diyl-Derivat **38** mit  $E^2=SiCl_2$  konnte nicht röntgenkristallographisch untersucht werden, doch massenspektrometrische Resultate, die UV/Vis- und NMR-spektroskopische Charakterisierung sowie eine Analyse der Produkte aus der Reaktion mit Ethanol in Hexan lassen auf das Vorliegen eines re-

aktiven, aber nur leicht gespannten [2]Ferrocenophans schließen.<sup>[131]</sup>

## 2.2.9. Elektronische Struktur und Spannungsenergien verkippter [n]Ferrocenophane

UV/Vis-Spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie (PES), Extended-Hückel-Molekülorbital(EHMO)- und dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Rechnungen wurden einzeln oder in Kombinationen angewendet, um die elektronische Struktur hoch gespannten [1]Ferrocenophane aufzuklären. Diese Untersuchungen beleuchteten die Veränderungen der Molekülorbitalenergien beim Verkippen der Cyclopentadienylringe in Ferrocenophanen im Vergleich zur parallelen Anordnung in Ferrocen.

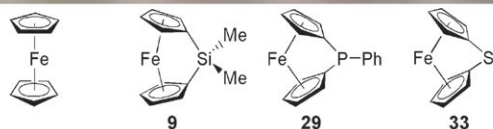
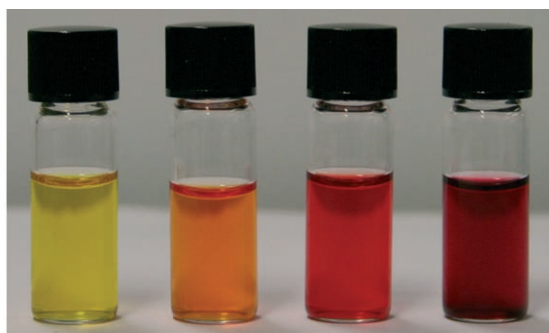
Eine stetige Farbänderung von Bernsteinfarben (Ferrocen) über ein zunehmend intensives Rot (für silicium- und phosphorverbrückte [1]Ferrocenophane) hin zu Dunkelviolet (für schwefelverbrückte [1]Ferrocenophane) führt die bathochrome Verschiebung der niederenergetischsten Absorptionsbande von [1]Ferrocenophanen vor Augen, die mit dem Einbau immer kleinerer Elemente der dritten Periode als Brücke einhergeht (Abbildung 8). Diese Rotverschiebung wird von einem Intensitätsanstieg der Bande begleitet, der sich mit einer Verringerung des HOMO-LUMO-Abstands bei immer stärker verkippten Cyclopentadienylliganden erklären lässt.<sup>[24]</sup> Die EHMO-Studie in Abbildung 9 vergleicht die Energien der Grenzorbitale von Ferrocen und zwei [1]Ferrocenophanen mit moderat ( $[fcSiH_2]$ ,  $\alpha=19.1^\circ$ ) und stark verkippten Cyclopentadienylliganden ( $[fcS]$ ,  $\alpha=31.05^\circ$ ) sowie einem hypothetischen, ebenso stark verkippten Ferrocen ohne Brücke ( $\alpha=31.05^\circ$ ). Die beiden schwächsten Übergängen zwischen den gefüllten Orbitalen  $e'$  und  $a_1'$  und dem LUMO  $e''$  zugeordnet. Diese Übergänge haben vorrangig d-Charakter und sind daher Laporte-verboten; dagegen ist die energiereichste UV/Vis-Absorption für Ferrocen (bei 270 nm) auf einen Ligand  $\rightarrow$  Metall-Charge-Transfer (LMCT) zurückzuführen. Ein Verkippen beeinflusst den niederenergetischsten Übergang in zweierlei Weise:<sup>[24]</sup> Mit zunehmendem Kippwinkel steigt die Energie des HOMOs  $a_1'$ , während die LUMO-Energie gesenkt wird, und daraus folgt die be-

**Tabelle 4:** Strukturdaten für die [2]Ferrocenophane **38** mit gemischten Brücken.

$E^1-E^2$	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\delta$ [°]	$\tau$ [°]	$E^1-E^2$ [Å]	$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [M <sup>–1</sup> cm <sup>–1</sup> ]) <sup>[a]</sup>	Lit.
NHSO <sub>2</sub> <sup>[d]</sup>	23	14 (S); 8 (N)	157	21	1.671 (7)	–	[130]
CH <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	–	–	–	–	–	430 (120) <sup>[b]</sup>	[131]
CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub>	11.8	17.9 (Si); 7.3 (C)	170.9	0.5	1.914 (3)	458 (120)	[129, 132]
CH <sub>2</sub> GeMe <sub>2</sub>	11.0	17.4 (Ge); 6.1 (C)	171.4	4.4	1.983 (3)	461 (203)	[133]
CH <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub>	7.5	19.1 (Sn); 3.3 (C)	173.6	4.9	2.184 (3)	453 (221)	[133]
CH <sub>2</sub> PPh	14.8	18.0, 14.7 (P);	169.7	21.7	1.904 (4); 1.892 (5)	472 (280)	[129]
	15.0	9.8, 11.1 (C)	169.6	30.0			
CH <sub>2</sub> PMePh <sup>+</sup>	11.4	18.6 (P); 10.5 (C)	172.2	8.9	1.830 (4)	465 (120) <sup>[c]</sup>	[129]
CH <sub>2</sub> S	18.5	10.6 (S); 9.3 (C)	167.2	17.9	1.844 (2)	475 (240)	[129, 132]
CH <sub>2</sub> ZrCp <sub>2</sub>	–5.5	31.6 (Zr); 1.9 (C)	175.2	1.5	2.390	366 (299) <sup>[c]</sup>	[134]

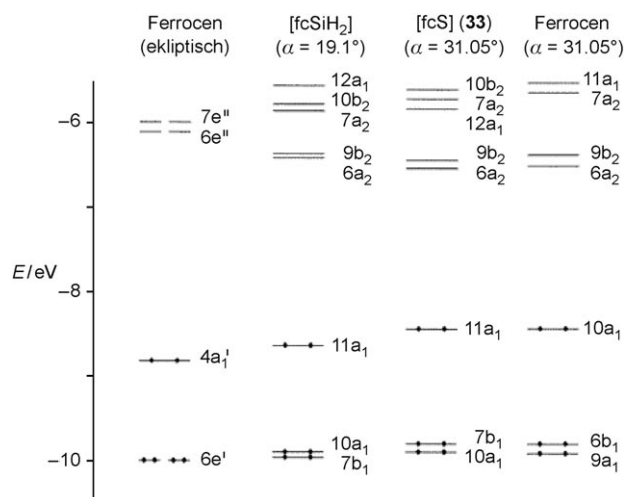
[a] Werte für Hexanlösungen, wenn nicht anders angegeben. [b] In Isooctan. [c] In THF. [d] Beide Cp-Liganden sind C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>.





$\lambda_{\max}$ [nm]	440	478	498	504
$\alpha$ [°]	ca. 0	20.8	26.7	31.1

**Abbildung 8.** Farbige Hexanlösungen unterschiedlich stark verkippter [1]Ferrocenophane.



**Abbildung 9.** EHMO-Vergleich der Grenzorbitale von (ekliptischem) Ferrocen, [1]ferrocenophan **9** ( $\alpha = 19.1^\circ$ ), **33** ( $\alpha = 31.05^\circ$ ) und Ferrocen mit  $\alpha = 31.05^\circ$ . Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [24].

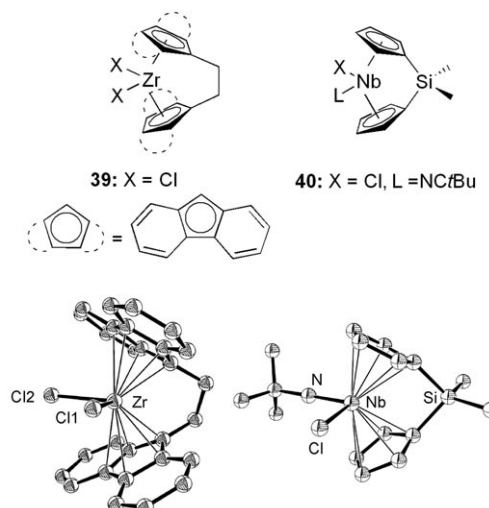
obachtete Rotverschiebung (Abbildung 8). Da durch das Verkippen die Symmetrie des Komplexes gemindert wird [Ferrocen ist  $D_{5d}$  (gestaffelt) oder  $D_{5h}$ -symmetrisch (ekliptisch), die Ansa-Metallocene können höchstens  $C_{2v}$ -symmetrisch sein] und überdies die Ligandenorbitale stärker zum LUMO beitragen,<sup>[15b]</sup> wird die Laporte-Auswahlregel gelockert und die Absorption intensiver.

Green betonte die Wichtigkeit des d-d-Charakters des HOMO-LUMO-Übergangs für den Vergleich der Energien beim Verkippen von Sandwichkomplexen verschiedener d-Block-Metalle (siehe Abschnitt 2.1).<sup>[12]</sup> In Ferrocen ( $d^6$ ) sind drei d-Orbitale vollständig besetzt, und Rechnungen ergaben, dass die Energie dieses Moleküls durch die Abwinkelung stark zunimmt. Dies wurde durch die Bestimmung der Ringöffnungsenthalpie für einige [1]Ferrocenophane mit

DSC-Messungen experimentell bestätigt. Für das stark verkippte schwefelverbrückte [1]Ferrocenophan **33** ( $\alpha = 31.05^\circ$ ) resultierten Werte von  $(-130 \pm 20)$  kJ mol<sup>-1</sup> (berechnet:  $-100$  kJ mol<sup>-1</sup>),<sup>[17]</sup> für die mäßig verkippten Sila[1]ferrocenophane (**9**,  $\alpha = 19-22^\circ$ ) wurden gewöhnlich  $-70$  bis  $-80$  kJ mol<sup>-1</sup> erhalten. Die schwach verkippten [2]Ferrocenophane (**38**,  $\alpha = 14.8-18.5$ ) polymerisieren thermisch induziert mit nur wenig negativen  $\Delta H_{\text{ROP}}$ -Werten ( $-10$  bis  $-20$  kJ mol<sup>-1</sup>).<sup>[129]</sup> DFT-Rechnungen gaben die experimentell durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen ermittelten Raumstrukturen gut wieder.<sup>[17]</sup>

### 2.3. Gespannte Metallocenophane der übrigen Metalle

Gespannte Metallocenophane ohne Ferroceneinheit finden zunehmend Interesse. Theoretischen Studien zufolge sollten  $d^0$ - oder  $d^1$ -Spezies praktisch nicht gespannt sein (siehe Abschnitt 2.1). Klassische Beispiele sind  $d^0$ -Ansa-Metallocene wie die Gruppe-4-Spezies **39**<sup>[135]</sup> und die Gruppe-5-Spezies **40**,<sup>[136]</sup> die als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation eingesetzt werden (Abbildung 10).



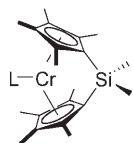
**Abbildung 10.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen des Ethan-1,2-diylverbrückten [2]Zirconocenophans **39** und des Sila[1]niobocenophans **40** im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [135] und Lit. [136].

Diese Verbindungen zeichnen sich durch faszinierende Reaktivitätsmuster aus, die sie deutlich von ihren unverbrückten Analoga abheben.<sup>[137-143]</sup> Da es aber keine Hinweise auf nennenswerte Spannungsenergien gibt und keine erfolgreichen ROP-Reaktionen beschrieben wurden,<sup>[144]</sup> werden diese Verbindungen hier nicht diskutiert.

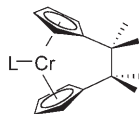
#### 2.3.1. Metallocenophane von Chrom, Molybdän, Wolfram und Rhenium

Die Umsetzungen von  $\text{CrCl}_2$  mit den Lithium- oder Magnesiumsalzen verbrückter Dicyclopentadienylliganden ergaben unlösliche, vermutlich oligomere Produkte.<sup>[145,146]</sup> Die

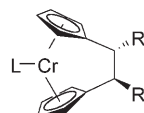
Arbeitsgruppen von Shapiro und Brintzinger erhielten aber durch Zugabe eines weiteren Liganden wie CO einige Chrom(II)-d<sup>4</sup>-Spezies mit 18 Valenzelektronen (**42–46**, **48**



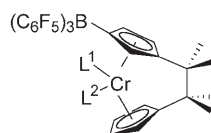
**41** L = kein Ligand  
**42** L = CO



**43** L = CO  
**44** L = CNtBu



**45** L = CNtBu, R = Ph  
**46** L = CO, R = Ph



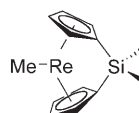
**47** L<sup>1</sup> = L<sup>2</sup> = kein Ligand  
**48** L<sup>1</sup> = kein Ligand, L<sup>2</sup> = CN-o-Xy  
**49** L<sup>1</sup> = NC, L<sup>2</sup> = CN-o-Xy

und **49**). Der CO-Ligand kann gegen Isocyanide ausgetauscht werden, die als bessere  $\sigma$ -Donoren und schwächere  $\pi$ -Akzeptoren gelten. Nur sehr wenige Spezies wie **41** und **47** ohne zusätzliche Liganden sind bekannt.<sup>[146,147]</sup> Der Winkel  $\alpha$  ist in **41** ungefähr 5° kleiner als im Analogon **42** mit einem zusätzlichen Liganden; ein ähnlicher Vergleich für **47–49** ergab dagegen kaum abweichende Winkel  $\alpha$  wegen intramolekularer Substitution. Bislang wurden keine Ringöffnungsreaktionen für diese d<sup>4</sup>-Spezies beschrieben, sodass noch ungeklärt ist, ob es sich um gespannte Verbindungen handelt.

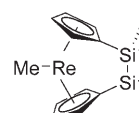
Vielfältige 18-Elektronen-Metalocenophane wie **50–62** mit d<sup>2</sup>-Molybdän(IV)- oder d<sup>2</sup>-Wolfram(IV)-Zentrum sind bekannt. Typische Kippwinkel  $\alpha$  betragen in diesen Spezies 55–65°, die zugehörigen Winkel  $\beta$  reichen von 15 bis 25°. Grundsätzlich stabilisiert der Einbau der Brücke die Ver-

bindungen thermisch sowie gegen Ligandenabspaltung, reduktive Eliminierung und Insertionsreaktionen. Auch in dieser Reihe fehlen Hinweise auf eine Ringspannung, doch die Wolframspezies **56** polymerisiert zu einem unlöslichen Material mit identischer Zusammensetzung, wenn sie bei Raumtemperatur aufbewahrt wird.<sup>[148]</sup>

1999 beschrieben Heinekey und Radzewich die Synthese und die Struktur der Rhenium(III)-d<sup>4</sup>-Ansa-Komplexe [Re{(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>}Me] (**64**,  $\alpha = 40.0^\circ$ ,  $\beta = 26.8^\circ$ ) und



**64**



**65**

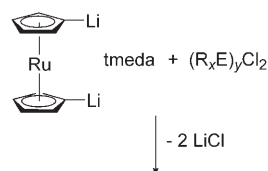


**66**

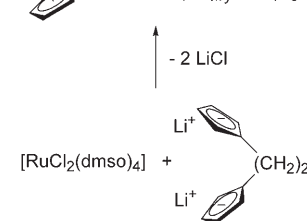
[Re{(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}Me] (**65**).<sup>[149]</sup> Ein Jahr darauf fügten Green und Mitarbeiter das [Re{(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>}Cl]<sup>[150a]</sup> (**66**,  $\alpha = 53.1^\circ$ ,  $\beta = 21.9^\circ$ ) hinzu. Die Kippwinkel sind etwas kleiner (**64**) bzw. deutlich größer (**66**) als im analogen unverbrückten Komplex [Cp<sub>2</sub>ReCl] ( $\alpha = 41.1^\circ$ ,  $\beta = 0^\circ$ ).<sup>[150b]</sup> Die Spezies sind auch im Hinblick auf Ringöffnungsreaktionen interessant.

### 2.3.2. Ruthenocenophane

[*n*]Metalocenophane des größeren Gruppe-8-Metalls Ruthenium haben stärker verkippte Strukturen als die analogen Ferrocenophane, in Einklang mit der Tatsache, dass die Cyclopentadienylringe in Ruthenocen (3.68 Å) weiter voneinander entfernt sind als in Ferrocen (3.32 Å). Die Synthese der Verbindungen verläuft wie bei den Eisenkomplexen. Das Ethan-1,2-diyl-verbrückte [2]Ruthenocenophan **67** wurde auch aus dem entsprechenden deprotonierten Dicyclopentadien und der ligandenstabilisierten Vorstufe [RuCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>4</sub>] erhalten [Gl. (16)].



**67** (ER<sub>x</sub>)<sub>y</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
**68** (ER<sub>x</sub>)<sub>y</sub> = SnMe<sub>2</sub>  
**69** (ER<sub>x</sub>)<sub>y</sub> = Zr(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>fBu)<sub>2</sub> (16)



Die ersten gut charakterisierten [1]Ruthenocenophane mit Zinn- (**68**) und Zirkoniumbrücken (**69**) wurden 2004 als Produkte der Reaktionen von Dilithioruthenocen-tmeda mit

Mes<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> bzw. [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>tBu)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] beschrieben.<sup>[155]</sup> Erwartungsgemäß sind die [n]Ruthenocenophane stärker verzerrt als die entsprechenden [n]Ferrocenophane (Tabelle 5). So

**Tabelle 5:** Strukturparameter für die [n]Ruthenocenophane [rc(ER<sub>x</sub>)<sub>y</sub>] (rc = Ru(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>).

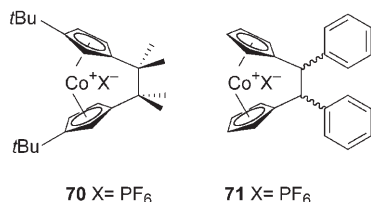
(ER <sub>x</sub> ) <sub>y</sub>	α [°]	β [°]	δ [°]	λ <sub>max</sub> [nm]	δ(C <sub>ipso</sub> ) [ppm]	Lit.
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	14.8	4.5	168.9	325 <sup>[a]</sup>	—	[151, 152]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29.6	13.4	159.3	—	93.6 <sup>[b]</sup>	[153]
(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	7.8	12.4	174.2	318 <sup>[c]</sup>	71.0 <sup>[b]</sup>	[154]
1,1',2,2'-[(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	12.9	13.3	170.8	345 <sup>[c]</sup>	71.0 <sup>[b]</sup>	[154]
Zr(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> tBu) <sub>2</sub>	10.4	41	175	310 <sup>[d]</sup>	162.5 <sup>[e]</sup>	[155]
SnMes <sub>2</sub>	20.6	35.4	164.6	363 <sup>[d]</sup>	31.8 <sup>[e]</sup>	[155]

[a] In absolutem EtOH. [b] In CDCl<sub>3</sub>. [c] In THF. [d] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [e] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

liegt der Kippwinkel für das Stanna[1]ruthenocenophan **68** (20.6°; Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) um etwa 5.5° über demjenigen des Eisenanalogons. Auch eine merkliche Hochfeldverschiebung des <sup>13</sup>C-NMR-Signals für die *ipso*-Kohlenstoffatome dieser Verbindung wurde beobachtet. Die Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals für das zirconiumverbrückte [1]Ruthenocenophan **69** ist ungewöhnlich für verkippte Ansa-Metallocene, aber in Einklang mit Beobachtungen für das analoge [1]Ferrocenophan (C<sub>ipso</sub>: δ = 159.0 ppm).<sup>[28]</sup> Die thermisch ausgelösten ROPs von Ethanol-1,2-diyl-verbrückten [2]Ruthenocenophanen<sup>[153]</sup> und von Stanna[1]ruthenocenophanen<sup>[155]</sup> ergeben Polyruthenocene mit hohem Molekulargewicht.

### 2.3.3. Cobaltocenophane

Nur zwei Ansa-Cobaltocene sind bekannt: ein kationisches [2]Cobaltocenophan mit Cobalt(III)-d<sup>6</sup>-Zentrum und C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>-Brücke (**70**)<sup>[156]</sup> sowie die C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>-verbrückte Spezies **71**.<sup>[157]</sup> Komplex **70** wurde aus [(MgCl)<sub>2</sub>][(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>]·xTHF erhalten, das durch reduktive Dimerisierung von *t*Bu-substituiertem 6,6-Dimethylfulven mit Magnesium zugänglich ist. Die Verbindung **71** wurde aus [Ca(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>]·xTHF hergestellt, das aus der reduktiven Dimerisierung von 6-Phenylfulven mit Calcium herrührt. Bei dieser Synthese bestimmten die sterischen Vorgaben durch das unsymmetrische Fulven das Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Produkt (30:70).<sup>[158]</sup>

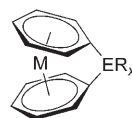


Die beiden kristallographisch charakterisierten Komplexe **70** und *trans*-**71** dürften beträchtlich gespannt sein (α = 24.8 bzw. 22.9° und β = 9.2 bzw. 12.2° im Durchschnitt). Diese und

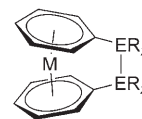
ähnliche kationische [2]Cobaltocenophane sollten Ringöffnungsreaktionen eingehen, da sie als d<sup>6</sup>-Spezies isoelektronisch zu den Ferrocenophanen sind. [1]Cobaltocenophane wurden noch nicht beschrieben. Weiterführende Untersuchungen zu den wenig erforschten gespannten Cobaltocenophanen (und analogen Verbindungen weiterer Gruppe-9-Elemente) versprechen interessante Ergebnisse, zumal Modellstudien von O'Hare et al. zu linearen Dimeren mit SiMe<sub>2</sub>-Brücken darauf hindeuten, dass Cobaltzentren in Polymetalloarenen stärker miteinander wechselwirken könnten als Eisenzentren.<sup>[159]</sup>

### 3. Metallorganische Ringe mit zwei Arenliganden: gespannte Ansa-Diarenkomplexe oder Metalloarenophane

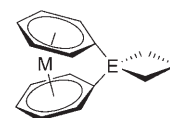
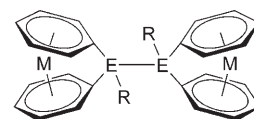
Seit Elschenbroich und Mitarbeiter 1988 mit **94** das erste Beispiel für diese Verbindungsklasse beschrieben,<sup>[160]</sup> wurden durch Metallatom-Ligand-Cokondensation oder ausgehend von doppelt lithiierten Diarenmetallkomplexen vielfältige Ansa-Diarenkomplexe (Metalloarenophane) erhalten, darunter auch spirocyclische Spezies. Diese Verbindungen **72–103**<sup>[25b, 161–167]</sup> enthalten Cr- oder V-Metallzentren und Si-, Ge- sowie seit kurzem auch B- und Zr-Brücken. Mehrere Parameter deuten auf eine Ringspannung in den d<sup>5</sup>-V- und d<sup>6</sup>-Cr-Komplexen hin, die formell isoelektronisch zu Ferrocenophanen sind: Zusätzlich zu den Parametern aus Röntgenkris-



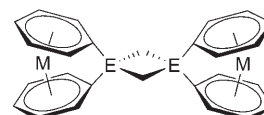
- 72 M = V, E = Si, R<sub>x</sub> = Me, Me  
 73 M = V, E = Si, R<sub>x</sub> = Ph, Ph  
 74 M = V, E = Si, R<sub>x</sub> = Ph, Cl  
 75 M = V, E = Si, R<sub>x</sub> = 4-*n*PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Cl  
 76 M = V, E = Al, R<sub>x</sub> = (Me<sub>2</sub>Ntsi)  
 77 M = V, E = Ga, R<sub>x</sub> = (Me<sub>2</sub>Ntsi)  
 78 M = V, E = Ge, R<sub>x</sub> = Me, Me  
 79 M = V, E = Ge, R<sub>x</sub> = Ph, Ph  
 80 M = V, E = Zr, R<sub>x</sub> = *t*BuC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, *t*BuC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>  
 81 M = Cr, E = B, R<sub>x</sub> = N/Pr<sub>2</sub>  
 82 M = Cr, E = B, R<sub>x</sub> = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 83 M = Cr, E = B, R<sub>x</sub> = N(SiMe<sub>3</sub>)/*t*Bu  
 84 M = Cr, E = Al, R<sub>x</sub> = (Me<sub>2</sub>Ntsi)  
 85 M = Cr, E = Ga, R<sub>x</sub> = (Me<sub>2</sub>Ntsi)  
 86 M = Cr, E = Si, R<sub>x</sub> = Me, Me  
 87 M = Cr, E = Si, R<sub>x</sub> = Ph, Ph  
 88 M = Cr, E = Si, R<sub>x</sub> = Ph, R = Cl  
 89 M = Cr, E = Ge, R<sub>x</sub> = Me, Me  
 90 M = Cr, E = Ge, R<sub>x</sub> = Ph, Ph  
 91 M = Cr, E = Zr, R<sub>x</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>  
 92 M = Cr, E = Zr, R<sub>x</sub> = *t*BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, *t*BuC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>



- 93 M = Cr, E = B, R = NMe<sub>2</sub>  
 94 M = Cr, E = Si, R = Me  
 95 M = Cr, E = Ge, R = Me  
 96 M = Cr, E = Ge, R = Me  
 97 M = V, E = Si, R = Ph  
 98 M = V, E = Si, R = 4-*n*PrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
 99 M = Cr, E = Si, R = Ph



- 100 M = V, E = Si  
 101 M = Cr, E = Si



- 102 M = V, E = Si  
 103 M = Cr, E = Si

tallstrukturanalysen (Tabelle 6) beobachtet man oft auch Hochfeldverschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Wasserstoffatome der Phenylringe, hoch-

**Tabelle 6:** Strukturdaten für ausgewählte ein- und zweikernige  $[n]$ Metalloarenophane.

	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\delta$ [°]	$\theta$ [°]	$\delta(\text{C}_{\text{ipso}})$ [ppm] <sup>[a]</sup>	M-E [Å]	Lit.
<b>76</b>	14.7	39.0/38.9	168.5	93.8	—	2.981	[25b]
<b>77</b>	15.7	38.0/38.3	167.3	92.4	—	3.021	[25b]
<b>80</b>	8.0	36.2/36.2	176.4	47.9	—	3.254	[166]
<b>83</b>	26.6	34.1/35.2	159.5	98.1	— <sup>[b]</sup>	2.742	[162a]
<b>84</b>	11.8	39.3/39.6	170.6	91.9	62.1	2.974	[25b]
<b>85</b>	13.2	37.9/38.0	169.4	89.8	56.6	3.026	[25b]
<b>86</b>	16.7	37.2/37.4	167.6	93.0	39.5 <sup>[c]</sup>	2.906	[163]
<b>87</b>	14.5	39.8/40.2	169.4	96.0	— <sup>[d]</sup>	2.843	[161]
<b>90</b>	14.4	38.0/38.5	169.1	91.8	36.4	2.959	[164]
<b>93</b>	10.1	20.4/20.8	172.1	—	— <sup>[b]</sup>	—	[162a]
<b>100</b>	19.9	36.8/36.2	164.4	94.6	—	2.901	[165]

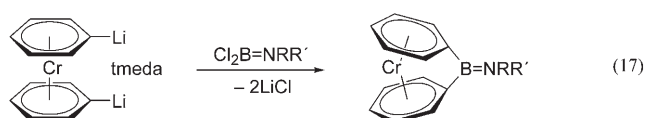
[a] In  $\text{C}_6\text{D}_6$ , wenn nicht anders angegeben. [b] Kein Signal für das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atom mit einer signifikanten Hoch- oder Tieffeldverschiebung infolge geänderter Hybridisierungsverhältnisse wurde beschrieben. [c] In  $\text{CDCl}_3$ . [d] Keine Angabe.

feldverschobene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atome sowie bathochrome Verschiebungen relativ zu den Werten der nicht gespannten Analoga in den UV/Vis-Spektren.

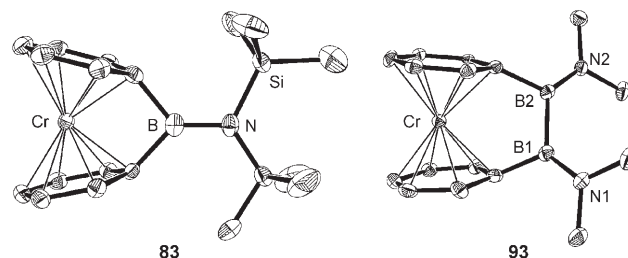
Radikalische spirocyclische Spezies wurden hinsichtlich ihrer Metall-Metall-Wechselwirkungen untersucht, und EPR-spektroskopische Messungen an der paramagnetischen Vanadiumspezies **73** zeigten, dass ein Verkippen die Spindelokalisation vom Metallzentrum auf den Liganden verstärkt.<sup>[161]</sup>

Für einige Verbindungen wurden Ringöffnungsreaktionen beschrieben. Das schwarze kristalline Sila[1]chromarenophan **87** [ $\alpha = 14.5^\circ$ ,  $\beta = 40^\circ$  (durchschnittlich)] reagiert unter Protolyse der  $\text{Si}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindung,<sup>[161]</sup> und der Versuch einer thermischen ROP des  $\text{SiMe}_2$ -verbrückten Analogons **86** ergab Filme von Chrommetall; dieses Verhalten wurde damit erklärt, dass hier die schwächeren Chrom-Aren-Bindungen gespalten werden, wohingegen die starken Fe-Cp-Bindungen eine thermisch ausgelöste ROP von Sila[1]ferrocenophanen unter ähnlichen Bedingungen unbeschadet überstehen. Die thermische und anionische Copolymerisation von **86** mit dem polymerisierbaren [1]Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_2]$  war hingegen erfolgreich und lieferte luftempfindliche Dimetall-oligomere oder -polymere.<sup>[163]</sup> Die metallkatalysierte ROP von **86** und ähnlichen Spezies ergab bei Raumtemperatur die ersten Diarenchrom-Homopolymere, die jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich und nur wenig löslich waren.<sup>[167]</sup>

Braunschweig und Mitarbeiter erhielten die ersten Bora[1]chromarenophane **81–83** und das Dibora[2]chromarenophan **93** mit Borbrücken aus 1,1'-Dilithiodibenzolchrom und den entsprechenden Aminodihalogenboranen [Gl. (17) und Abbildung 11].<sup>[162a]</sup> Diese gespannten Verbindungen waren ausgesprochen luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzten sich in polaren Lösungsmitteln. Erste Experimente mit **82** zeigten eine Neigung zur anionischen ROP, thermisch ließ sich hingegen keine ROP auslösen.



**81**  $\text{R} = \text{R}' = i\text{Pr}$   
**82**  $\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$   
**83**  $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ,  $\text{R}' = t\text{Bu}$



**Abbildung 11.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen von Bora[1]chromarenophan **83** und Dibora[2]chromarenophan **93** im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [162a].

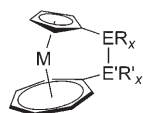
## 4. Gespannte metallorganische Ringe mit $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden

### 4.1. Ansa-Komplexe des Typs $[\text{M}^0(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{ER}_x(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6)]$

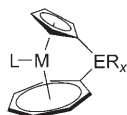
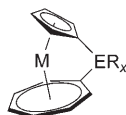
In den vergangenen Jahren wurden einige faszinierende verbrückte  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl- $\eta^7$ -Tropylium-Komplexe beschrieben, die Gruppe-4-, Gruppe-5- und Gruppe-6-Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe 0 enthalten. Diese  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}^0(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ -Spezies werden als Tropicene (Ti), Trovacene (V) und Trochrocene (Cr) bezeichnet; entsprechende Ansa-Komplexe, die  $[n]$ Troticenophane,  $[n]$ Trovace-nophane oder  $[n]$ Trochrocenophane, haben  $d^4$ -,  $d^5$ - bzw.  $d^6$ -Konfiguration.

2004 berichteten Elschenbroich und Mitarbeiter über die Synthese der paramagnetischen Sila[1]trovacenophane **113** und **114** sowie des Disila[2]trovacenophans **105** durch doppelte Lithiierung des unverbrückten Trovacens und anschließende Einführung der Brücke. Die Röntgenkristallstrukturanalysen für **105** ( $\alpha = 3.8^\circ$ ) und **114** ( $\alpha = 17.3^\circ$ ; siehe Abbildung 13) zeigten das Vorliegen verkippter Konformationen. In den EPR-Spektren drückte sich dies in der Änderung der  $\langle g \rangle$ -Tensoren von tetragonal ( $g_x = g_y \neq g_z$ ) für **105** nach rhombisch ( $g_x \neq g_y \neq g_z$ ) für **113** und **114** aus. Cyclovoltammetrie sprach für eine reversible Oxidation und Reduktion in dem relativ wenig verzerrten **105** und für ein irreversibles Verhalten bei **114**, das mit der Spaltung der Brücke begründet wurde. Auch das Erhitzen von **114** auf  $280^\circ\text{C}$  löste keine ROP aus.<sup>[169]</sup> Das Bora[1]trovacenophan **112** und das Dibora[2]trovacenophan **104** wurden 2006 beschrieben.<sup>[162b]</sup> Die Pt-vermittelte Aktivierung der B-B-Einheit von **104** lieferte ein Diboraplatina[3]trovacen, und EPR-spektroskopische Messungen bestätigten die Beobachtung,<sup>[169,173]</sup> dass ein größerer Kippwinkel  $\alpha$  den Wert von  $g_{\text{iso}}$  erhöht und  $a(^{31}\text{V})$  senkt.<sup>[162b]</sup>





- 104 M = V, E = E' = B, R = R' = NMe<sub>2</sub>  
 105 M = V, E = E' = Si, R = R' = Me  
 106 M = V, E = Si, E' = Pt, R = Me, R' = PEt<sub>3</sub>  
 107 M = Ti, E = Si, E' = Pt, R = Me, R' = PEt<sub>3</sub>  
 108 M = Ti, E = Ge, E' = Pt, R = Me, R' = PEt<sub>3</sub>  
 109 M = Cr, E = E' = B, R = R' = NMe<sub>2</sub>  
 110 M = Cr, E = E' = Si, R = R' = Me  
 111 M = Cr, E = Si, E' = Pt, R = Me, R' = PEt<sub>3</sub>



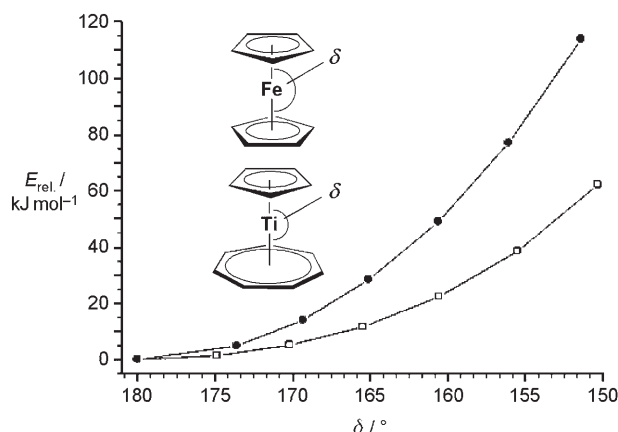
- 112 M = V, E = B, R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
 113 M = V, E = Si, R = Me, Me  
 114 M = V, E = Si, R = Ph, Ph  
 115 M = Ti, E = Si, R = Me, Me  
 116 M = Ti, E = Ge, R = Me, Me  
 117 M = Cr, E = Si, R = Me, Me  
 118 M = Cr, E = Si, R = *i*Pr, *i*Pr  
 119 M = Cr, E = Si, R = Me, *i*Pr  
 120 M = Cr, E = Si, R = C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>  
 121 M = Ti, E = Si, R = Me, L = CN-o-Xy  
 122 M = Ti, E = Si, R = Me, L = CN-*t*Bu  
 123 M = Ti, E = Si, R = Me, L = CO

Nach der Synthese von tmeda-stabilisiertem, doppelt lithiiertem Troticen im Jahr 1991<sup>[171]</sup> wurde die Einführung einer einatomigen Siliciumbrücke in einer Übersicht zu Cycloheptatrienyl(ChT)-Komplexen der frühen Übergangsmetalle erwähnt.<sup>[172]</sup> Tamm et al. gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung des Sila[1]troticenophans **115**<sup>[168a]</sup> im Jahr 2004 und des Germa[1]troticenophans **116**<sup>[168b]</sup> im Jahr 2007. Experimentelle und theoretische Untersuchungen beider Verbindungen offenbarten eine stark verzerrte Struktur – besonders im {Si-C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>}-Bereich –, und ungewöhnlich große Winkel  $\beta$  (Tabelle 7) sprachen für hoch gespannte Moleküle (Abbildungen 12 und 13). Dies wird durch die exothermen Polymerisationen von **115** (bei 140–160 °C) und **116** (bei 130 °C) bestätigt. Auf der Grundlage von DSC-Messungen wurden Spannungsenergien um 45 kJ mol<sup>-1</sup> ge-

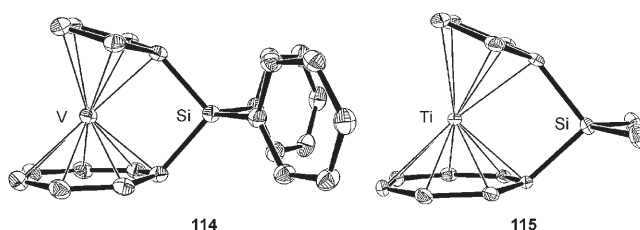
**Tabelle 7:** Charakterisierung verbrückter [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)M( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)]-Derivate.

	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°] <sup>[c]</sup>	$\delta$ [°]	$\theta$ [°]	$\delta(C_{ipso})$ [ppm] <sup>[a,c]</sup>	M-E [Å]	Lit.
<b>104</b>	11.4	14.8/28.3	171.1	–	–	–	[162b]
<b>105</b>	3.8	5.56/18.12	176.76	–	–	–	[169]
<b>110</b>	2.60	4.68/18.34	177.74	–	92.4/91.4 <sup>[b]</sup>	–	[170]
<b>111</b>	7.51	7.45/5.37	174.02	–	87.1/94.7	–	[170]
<b>112</b>	28.2	29.1/41.8	157.8	102.8	–	2.769	[162b]
<b>114</b>	17.3	32.2/46.1	167.0	98.2	–	2.880	[169]
<b>115</b>	24.1	28.7/41.1	160.5	95.6	83.6/61.6	3.008	[168a]
<b>116</b>	22.9	28.5/40.4	161.0	92.8	81.6/58.8	3.090	[168b]
<b>117</b>	15.55	30.44/45.15	168.44	93.92	60.10/51.66 <sup>[b]</sup>	2.909	[170]
<b>118</b>	15.83	30.54/45.15	168.40	94.14	60.17/51.67 <sup>[b]</sup>	2.915	[170]
<b>120</b>	16.33	30.90/45.22	167.98	94.67	60.2/49.9 <sup>[b]</sup>	2.889	[170]
<b>122</b>	37.3	23.1/35.8	147.6	93.5	85.4/63.3	3.190	[168a]

[a] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. [b] Keine Zuordnung zu C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>- oder C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>-Einheit. [c] Reihenfolge: C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>.



**Abbildung 12.** Relative potentielle Energien für Ferrocen (●) und Troticen (□) bei Änderung des Winkels  $\delta$ . Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [168b].



**Abbildung 13.** ORTEP-Darstellungen der Strukturen von Sila[1]trovacenophan **114** und Sila[1]troticenophan **115**. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [168a] und [169].

schätzt, die deutlich kleiner waren als für entsprechende [1]Ferrocenophane.<sup>[9a]</sup> Beim Vergleich der Energie von Troticen mit derjenigen von Ferrocen bei unterschiedlichen Winkeln  $\delta$  wurde für Troticen mithilfe von DFT-Rechnungen eine ähnliche, wenn auch schwächer ausgeprägte Winkelabhängigkeit ermittelt (Abbildung 12).<sup>[168b]</sup>

Weitere Rechnungen wiesen auf ausgeprägt kovalente Ti-( $\eta^7$ -C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)-Wechselwirkungen hin, die das HOMO stark stabilisieren und folglich die  $\pi$ -Donorfähigkeit des Liganden senken. Aus diesem Grund entstanden bei Raumtemperatur keine CO-Derivate von **115** (wie **123**), mit Isocyanidliganden – stärkeren  $\sigma$ -Donoren und schwächeren  $\pi$ -Akzeptoren – wurden dagegen die Addukte **121** (Xy = Xylol) und **122** in Form brauner Kristalle in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten. Die Koordination eines zusätzlichen Liganden verlängert die Metall-Kohlenstoff-Bindungen zum siebengliedrigen Ring in **122** spürbar (von 1.496 auf 1.649 Å); im Festkörper äußert sich dies durch eine verringerte Haptizität ( $\eta^7 \rightarrow \eta^5$ ).<sup>[168a]</sup>

Die Einführung einer Brücke vergrößert den HOMO-LUMO-Abstand etwas. Als Folge einer Symmetrierniedrigung und der damit verbundenen Lockerung der Laporte-Auswahlregel wurde für die niederenergetischste Bande im sichtbaren Bereich des jeweiligen UV/Vis-Spektrums, die teilweise auf einen d-d-Übergang und teilweise auf einen Ligand  $\rightarrow$  Metall-Charge-Transfer (LMCT) zurückzuführen ist, eine Blauverschiebung und ein Intensitätszuwachs beobachtet (von  $\lambda = 696$  nm und  $\epsilon = 31$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> in unver-

brücktem Troticen auf  $\lambda = 663 \text{ nm}$  und  $\epsilon = 105 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  in **115**).<sup>[168a]</sup> Bei den Troticen hat die Einführung einer Siliciumbrücke also den umgekehrten Effekt auf die Aufspaltung und Energie der Molekülorbitale wie bei Sila[1]ferrocenophanen und anderen [1]Ferrocenophanen (siehe Abschnitt 2.2.9).

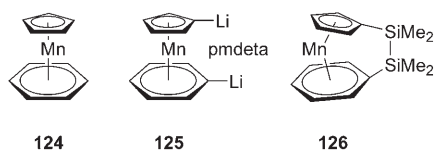
Die Arbeitsgruppe um Tamm berichtete auch über die regioselektive Insertion einer  $\{\text{Pt}(\text{PET}_3)_2\}$ -Einheit in die Si-C-Bindung vom Siliciumatom zum siebengliedrigen Ring. So entstehen aus dem paramagnetischen [1]Trovacenophan **113** und den Lewis-sauren [1]Troticenophanen **115** und **116** das Platinasila[2]trovacenophan **106**, das Platinasila[2]troticenophan **107** und das Platinagerma[2]troticenophan **108**. Die Komplexe **106** und **107** wirken katalytisch bei der ROP der gespannten Ausgangsverbindungen **113** und **115**.<sup>[173]</sup>

Im Jahr 2005 wurde aus  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]$  und einer stöchiometrischen Menge  $\text{Br}(\text{NMe}_2)\text{B-B}(\text{NMe}_2)\text{Br}$  das Dibora[2]trochrocenophan **109** erhalten.<sup>[174]</sup> Die oxidative Spaltung der B-B-Bindung durch ein Platin(0)-Fragment ergab ein B-Pt-B-verbrücktes Diboraplatina[3]trochrocenophan, das strukturanalytisch untersucht wurde. Wie in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)]$ ,<sup>[175]</sup> und anders als bei den Titan- und Vanadiumanaloge, unterscheiden sich die M-Cht- und M-Cp-Abstände in **109** kaum voneinander.

Die Synthese der Sila[n]trochrocenophane **110** ( $n=2$ ) und **117–120** ( $n=1$ ) gelang durch die Reaktion von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Li})\text{Cr}(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_6\text{Li})]$  mit Dialkyldihalogenasilanen. Das  $\text{SiMe}_2$ -verbrückte Sila[1]trochrocenophan **117** reagierte mit einem  $\text{Pt}^0$ -Fragment unter oxidativer Addition der Si-C-Bindung zum Cht-Ring und ging eine übergangsmetallkatalysierte ROP ein.<sup>[170]</sup>

#### 4.2. Ansa-Komplexe des Typs $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{ER}_x(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$ und $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{E}_2\text{R}_x(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$

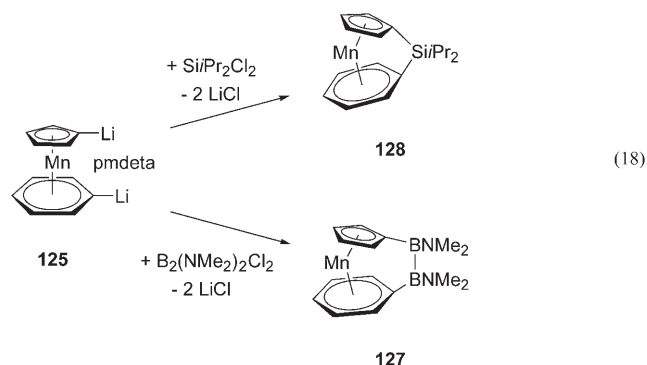
Ansa-Derivate der heteroleptischen Sandwich-Komplexe  $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  (z. B. **124**) oder „Metallarenocenophane“ mit  $\text{M}^I$ -Zentren verbinden die Metallarenophane, die zumeist  $\text{M}^0$ -Übergangsmetallzentren enthalten, mit den Metallocenophanen, für die  $\text{M}^{II}$ -Zentren charakteristisch sind (Schema 6).



**Schema 6.** Heteroleptische Sandwichkomplexe mit gemischten  $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden.

Im Jahr 1966 – zu dieser Zeit war das Methylcyclopentadienylderivat bereits bekannt<sup>[177]</sup> – wurde eine Synthese von **124** in sehr geringer Ausbeute beschrieben.<sup>[176]</sup> Rund dreißig Jahre später wurde nach der doppelten Lithiierung von **124** mit anschließendem Abfangen durch ein Diorganodihalogenasilan der erste heteroleptische Ansa-Sandwichkomplex **126** isoliert und NMR-spektroskopisch sowie massenspek-

trometrisch charakterisiert.<sup>[178]</sup> Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von Dilithiomanganarenocen-pmdeta (**125**; pmdeta = Pentamethyldiethylentriamin) lieferte 2007 weitere Einblicke in das doppelt lithiierte Intermediat,<sup>[179]</sup> das mit stöchiometrischen Mengen an Hauptgruppenelement-Organodihalogenid-Brückenvorstufen zum Dibora[2]manganarenocenophan **127** oder dem Sila[1]manganarenocenophan **128** weiterreagiert [Gl. (18)].<sup>[179]</sup>



Da Manganarenocenophane **128** als  $d^6$ -Spezies isoelektronisch zu Ferrocenophanen und Chromarenophanen sind, sollten sie ebenfalls zur ROP neigen, detaillierte Studien hierzu stehen aber noch aus.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Forschungsgebiet der gespannten metallorganischen Ringe entwickelt sich schnell. Über die Ferrocenophane hinaus sind seit kurzem auch Verbindungen mit anderen Metallen und  $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden wie Arenen ( $\text{C}_6$ ) oder dem Tropyliumion ( $\text{C}_7$ ) zugänglich, und weitere Ligandenklassen werden bald folgen. So liegen erste Berichte über Ferrocenophananaloga mit Phospha- oder Germacyclopentadienylringen vor.<sup>[126,127]</sup> Darüber hinaus wurden gespannte cyclische Organoeisenverbindungen mit nur einem Cyclopentadienylliganden als Teil der cyclischen Struktur isoliert und durch ROP umgesetzt.<sup>[180]</sup>

Gespannte metallorganische Verbindungen mit d-Block-Elementen sind schon allein dadurch von Interesse, dass ihre Untersuchung feine Abstufungen bezüglich Struktur, Bindungseigenschaften und Reaktivität offenbart, die die umfangreiche Datensammlung für gespannte organische Systeme ergänzen. Ein weiterer Ansporn zur Erforschung dieser Verbindungen sind ihre Anwendungsmöglichkeiten: Die stöchiometrischen Ringöffnungsreaktionen gespannter metallorganischer Ringe können genutzt werden, um Oberflächen zu modifizieren, und die ROP weist einen Weg zu leicht verarbeitbaren Polymeren, deren Funktion durch das Metall und die Brücke vorgegeben wird.

Bislang sind die thermisch ausgelöste und anionische ROP von [1]Ferrocenophanen am besten untersucht, und einige Polyferrocenylsilane sind bereits käuflich zu erwerben.<sup>[10,52]</sup> Die stabile Ferroceneinheit vereinfacht ROP-Reaktionen, da selbst bei hohen Temperaturen und in Gegenwart stark basischer Initiatoren (wie Alkylolithiumreagentien)

nur eine einzige Bindung im Monomer gespalten wird. Eine derartige Beständigkeit zeichnet aber die wenigsten der übrigen gespannten metallorganischen Ringe aus, sodass in diesen Fällen unter analogen Bedingungen eine unkontrollierte Zersetzung unter Spaltung verschiedener Bindungen eintreten kann. Von entscheidender Bedeutung sind daher milde Polymerisationsverfahren, die wie die Übergangsmetallkatalysierte ROP bei Raumtemperatur ablaufen. Solche Methoden wurden bereits erfolgreich auf temperaturempfindliche Sila[1]chromarenophane und auf Sila[1]trochroenophane sowie einige Analoga angewendet.<sup>[167,170,173]</sup>

Eine „lebende“, photochemische ROP<sup>[61]</sup> bei der die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem  $\pi$ -Kohlenwasserstoffliganden gebrochen wird, nutzt schwach basische Initiatoren wie NaCp bei Raumtemperatur oder darunter und eröffnet zusätzlich die Möglichkeit, das Molekulargewicht zu steuern und Blockcopolymere aufzubauen. Solche Blockcopolymere werden hinsichtlich ihrer Selbstorganisation zu funktionellen supramolekularen Materialien untersucht, die dünne Filme mit Phasentrennung und metallreichen Nanodomänen sowie Nanomicellen liefert (in Lösungsmitteln, die selektiv mit einem der Blöcke wechselwirken).<sup>[10,181]</sup> Zukünftige Entwicklungen bei gespannten metallorganischen Ringen werden daher nicht nur das molekülchemische Grundlagenwissen, sondern auch die Materialwissenschaften und die Nanotechnologie bereichern.

Wir danken Nga Sze Ieong, Cheuk-Lam Ho und Dr. George Whittell für die großzügige Überlassung der in Abbildung 8 gezeigten Verbindungen. I.M. dankt der EU für eine Marie-Curie-Professur und der Royal Society für einen Wolfson Research Merit Award (2005). D.E.H. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für ein PGS-Stipendium.

Eingegangen am 27. Oktober 2006

Übersetzt von Dr. Volker Jacob, Mannheim

- [1] Gespannte Ringe mit Hauptgruppenelementen wie Si und P wurden gründlich untersucht und werden daher nicht behandelt. Einige aktuelle Arbeiten und Übersichten: Si: R. Koch, M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1861; P: L. A. Vanderark, T. J. Clark, E. Rivard, I. Manners, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, *Chem. Commun.* **2006**, 3332; F. Mathey, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 997.
- [2] Beiträge zu anderen gespannten Ringen mit Metallatomen: a) [Rh]((R,S)-bis(tropp<sup>Ph</sup>))PF<sub>6</sub> [(R,S)-bis(tropp<sup>Ph</sup>) = 1,2-[(5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)phenylphosphanyl]ethan] und Iridiumderivate: C. Laporte, C. Böhrer, H. Schönberg, H. Grützmacher, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 227; C. Laporte, T. Büttner, H. Rüegger, J. Geier, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1931; b) [CpRu[R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PR<sub>2</sub>]Cl]: L. Luo, N. Zhu, N.-J. Zhu, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1994**, *13*, 669; C. Li, M. E. Cucullu, R. A. McIntyre, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1994**, *13*, 3621; Sn-O-Ringe: c) J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, N. Pieper, M. Schürmann, *Organometallics* **1999**, *18*, 1586.
- [3] K. L. Rinehart, Jr., A. K. Frerichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111.
- [4] Siehe Seite 110 in E. W. Neuse, H. Rosenberg, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **1970**, *4*, 1.
- [5] a) A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27; b) J. J. Bishop, A. Davison, M. L. Katcher, D. W. Lichtenberg, R. E. Merrill, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 241.
- [6] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, R. E. Meads, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [7] D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, C1.
- [8] M. S. Wrighton, M. C. Palazzotto, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Fischer, L. Nadjio, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7264.
- [9] Der erste Bericht hierzu: a) D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246. Ein erfolgloser Versuch, die ROP von [1]Ferrocenophanen mit anionischen Initiatoren auszulösen, wurde bereits 1982 beschrieben: H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, *1*, 1283. Polykondensationsverfahren wurden schon in den 1960ern entwickelt, sie ergeben generell aber Polyferrocene mit sehr geringem Molekulargewicht. Siehe auch: b) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131; c) H. Rosenberg, US Patent 3,426,053, **1969**.
- [10] a) K. Kulbaba, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 711; b) D. A. Rider, I. Manners, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* **2007**, *47*, 165; c) I. Korczagin, R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, S. Golze, J. G. Vancso, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *200*, 91; d) V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082.
- [11] a) R. M. Shaltout, J. Y. Corey, N. P. Rath, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *503*, 205; b) T. K. Woo, L. Fan, T. Ziegler, *Organometallics* **1994**, *13*, 2252.
- [12] J. C. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263.
- [13] G. Masson, P. Beyer, P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3720.
- [14] Eine Übersicht zu Bora[1]metallocenophanen: H. Braunschweig, F. M. Breitling, E. Gullo, M. Kraft, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 31.
- [15] a) H. Braunschweig, R. Dirk, M. Müller, P. Nguyen, R. Resendes, D. P. Gates, I. Manners, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2338; b) A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765.
- [16] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 123.
- [17] S. Barlow, M. J. Drewitt, T. Dijkstra, J. C. Green, D. O'Hare, C. Whittingham, H. H. Wynn, D. P. Gates, I. Manners, J. M. Nelson, J. K. Pudelski, *Organometallics* **1998**, *17*, 2113.
- [18] Die Synthese von Polyferrocenylboranen durch Polykondensation wurde kürzlich beschrieben: J. B. Heilmann, M. Scheibitz, Y. Qin, A. Sundararaman, F. Jäkle, T. Kretz, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 934; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 920.
- [19] M. Herberhold, U. Doerfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 117.
- [20] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 785.
- [21] a) A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6501; b) A. J. Blake, F. R. Mayers, A. G. Osborne, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2379.
- [22] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Zieminski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
- [23] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, S. J. Rettig, A. J. Willis, *Organometallics* **1983**, *2*, 128.
- [24] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. McIntosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10976.



- [25] a) J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 4483; b) C. L. Lund, J. A. Schachner, J. W. Quail, J. Müller, *Organometallics* **2006**, *25*, 5817.
- [26] a) D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959; b) D. A. Foucher, I. Manners, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 63; c) S. Zürcher, V. Gramlich, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 355.
- [27] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117.
- [28] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817.
- [29] A. Bucaille, T. Le Borgne, M. Ephritikhine, J.-C. Daran, *Organometallics* **2000**, *19*, 4912.
- [30] a) H. Braunschweig, C. Burschka, G. K. B. Clentsmith, T. Kupfer, K. Radacki, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4906; b) J. A. Schachner, G. A. Orłowski, J. W. Quail, H.-B. Kraatz, J. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 454.
- [31] Jutzi et al. erhielten das dreikernige galliumverbrückte Ferrocenophan  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_3\text{Ga}_2$  durch die Thermolyse von  $[\text{fc}(\text{GaMe}_2)_2]$ : A. Althoff, D. Eisner, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, W. W. Schoeller, H.-G. Stammer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5471.
- [32] A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammer, H.-G. Stammer, *Organometallics* **2002**, *21*, 3018.
- [33] a) W. E. Watts, *Organomet. Chem. Rev.* **1967**, *2*, 231; b) M. Hillman, J. D. Austin, *Organometallics* **1987**, *6*, 1737.
- [34] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702.
- [35] R. W. Heo, J.-S. Park, J. T. Goodson, G. C. Claudio, M. Take-naga, T. A. Albright, T. R. Lee, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7225.
- [36] C. E. Stanton, T. R. Lee, R. H. Grubbs, N. S. Lewis, J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, M. S. Erickson, M. L. McLaughlin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8713.
- [37] M. A. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **1997**, *16*, 1507.
- [38] R. W. Heo, F. B. Somoza, T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621.
- [39] R. W. Heo, J.-S. Park, T. R. Lee, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2564.
- [40] R. W. Heo, T. R. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 31.
- [41] N. D. Jones, R. E. Marsh, J. H. Richards, *Acta Cryst.* **1965**, *19*, 330.
- [42] C. Lecomte, Y. Dusauroy, J. Protas, C. Moise, J. Tirouflet, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 488.
- [43] a) C.-F. Chiu, C.-L. Hwang, D.-S. Pan, Y. J. Chen, K. S. Kwan, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 95; b) C. Arisandy, A. R. Cowley, S. Barlow, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 775.
- [44] T. Vondrák, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1271.
- [45] K. Hafner, C. Mink, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1566; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1479.
- [46] a) J. M. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035; b) J. M. Nelson, P. Nguyen, R. Petersen, H. Rengel, P. M. Macdonald, A. J. Lough, I. Manners, N. P. Raju, J. E. Greedan, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 573.
- [47] V. K. Aggarwal, D. Jones, M. L. Turner, H. Adams, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *524*, 263.
- [48] M. Tanabe, S. C. Bourke, D. E. Herbert, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5886.
- [49] T. J. Curphey, J. O. Santer, M. Rosenblum, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5249.
- [50] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Chem. Commun.* **1970**, 26.
- [51] T. E. Bitterwolf, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2627.
- [52] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [53] K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **1994**, *13*, 3644.
- [54] G. Calleja, F. Carré, G. Cerveau, R. J. P. Corriu, *C. R. Acad. Sci. Ser. Ilc* **1998**, *1*, 285.
- [55] P. Nguyen, A. J. Lough, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 953.
- [56] P. Nguyen, G. Stojcevic, K. Kulbaba, M. J. MacLachlan, X.-H. Liu, A. J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5977.
- [57] J. K. Pudelski, R. Rulkens, D. A. Foucher, A. J. Lough, P. M. MacDonald, I. Manners, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7301.
- [58] D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3992.
- [59] D. A. Foucher, R. Ziembinski, B. Z. Tang, P. M. Macdonald, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2878.
- [60] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, P. M. Macdonald, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1894.
- [61] M. Tanabe, G. W. M. Vandermeulen, W. Y. Chan, P. W. Cyr, L. Vanderark, D. A. Rider, I. Manners, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467.
- [62] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [63] M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434.
- [64] H. Stoeckli-Evans, A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2402.
- [65] D. L. Zechel, K. C. Hultszch, R. Rulkens, D. Balaishis, Y. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners, D. A. Foucher, *Organometallics* **1996**, *15*, 1972.
- [66] W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, m375.
- [67] D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, J. Rasburn, J. G. Vancso, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 580.
- [68] Z. Wang, A. Lough, I. Manners, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7669.
- [69] M. J. MacLachlan, J. Zheng, K. Thieme, A. J. Lough, I. Manners, C. Mordas, R. LeSuer, W. E. Geiger, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Polyhedron* **2000**, *19*, 275.
- [70] F. Jäkle, E. Vejzovic, K. N. Power-Billard, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2000**, *19*, 2826.
- [71] A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2002**, *58*, m562.
- [72] B. Wrackmeyer, A. Ayazi, W. Milius, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 180.
- [73] A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 4415.
- [74] Y. Hatanaka, S. Okada, T. Minami, M. Goto, K. Shimada, *Organometallics* **2005**, *24*, 1053.
- [75] S. C. Bourke, F. Jäkle, E. Vejzovic, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3042.
- [76] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, *17*, 1873.
- [77] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [78] K. N. Power-Billard, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, *33*, 26.
- [79] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2001**, *20*, 834.
- [80] W. Y. Chan, A. Berenbaum, S. B. Clendenning, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2003**, *22*, 3796.
- [81] a) W. Y. Chan, S. B. Clendenning, A. Berenbaum, A. J. Lough, S. Aouba, H. E. Ruda, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1765; b) W. Y. Chan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2007**, *26*, 1217.
- [82] K. Kulbaba, R. Resendes, A. Cheng, A. Bartole, A. Safa-Sefat, N. Coombs, H. D. H. Stöver, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 732.
- [83] K. Kulbaba, A. Cheng, A. Bartole, S. Greenberg, R. Resendes, N. Coombs, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, H. D. H. Stöver, G. A. Ozin, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12522.
- [84] K. Kulbaba, M. J. MacLachlan, C. E. B. Evans, I. Manners, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1768.



- [85] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, 287, 1460.
- [86] T. J. Peckham, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Can. J. Chem.* **1995**, 73, 2069.
- [87] J. K. Pudelski, D. A. Foucher, C. H. Honeyman, A. J. Lough, I. Manners, S. Barlow, D. O'Hare, *Organometallics* **1995**, 14, 2470.
- [88] M. Schultz, C. D. Sofield, M. D. Walter, R. A. Andersen, *New J. Chem.* **2005**, 29, 919.
- [89] J. Tudor, S. Barlow, B. R. Payne, D. O'Hare, P. Nguyen, C. E. B. Evans, I. Manners, *Organometallics* **1999**, 18, 2281.
- [90] F. M. Alias, S. Barlow, J. S. Tudor, D. O'Hare, R. T. Perry, J. M. Nelson, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 47.
- [91] B. Wang, B. Mu, D. Chen, S. Xu, X. Zhou, *Organometallics* **2004**, 23, 6225.
- [92] S. C. Bourke, M. J. MacLachlan, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1989.
- [93] a) J. B. Sheridan, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, 15, 2195; b) K. Temple, F. Jäkle, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1355.
- [94] K. Temple, A. J. Lough, J. B. Sheridan, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2799.
- [95] R. N. Kapoor, G. M. Crawford, J. Mahmoud, V. V. Dementiev, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, K. H. Pannell, *Organometallics* **1995**, 14, 4944.
- [96] K. Mochida, N. Shibayama, M. Goto, *Chem. Lett.* **1998**, 339.
- [97] J. Barrau, G. Rima, V. Cassano, J. Satge, *Organometallics* **1995**, 14, 5700.
- [98] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1805.
- [99] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, J. S. Mahmoud, K. H. Pannell, *Organometallics* **1999**, 18, 399.
- [100] A. Clearfield, C. J. Simmons, H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 75, 139.
- [101] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, 21, 2359.
- [102] Zur Synthese von (1,1'-Octamethylferrocendiyl)phenylphosphan aus FeCl<sub>2</sub> und Bis(tetramethylcyclopentadienyl)phenylphosphan: M. Viotte, B. Gautheron, M. M. Kubicki, Y. Mugnier, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3465.
- [103] H. Brunner, J. Klankermayer, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 211.
- [104] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1508.
- [105] C. H. Honeyman, D. A. Foucher, F. Y. Dahmen, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, 14, 5503.
- [106] P. W. Cyr, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, 61, 457.
- [107] D. Seyferth, H. P. Withers, Jr., *Organometallics* **1982**, 1, 1275.
- [108] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text*, 5. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1988**.
- [109] H. P. Withers, Jr., D. Seyferth, J. D. Fellmann, P. E. Garrou, S. Martin, *Organometallics* **1982**, 1, 1283.
- [110] C. H. Honeyman, T. J. Peckham, J. A. Massey, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2589.
- [111] T. J. Peckham, J. A. Massey, C. H. Honeyman, I. Manners, *Macromolecules* **1999**, 32, 2830.
- [112] T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, 19, 5005.
- [113] T. Mizuta, T. Yamasaki, K. Miyoshi, *Chem. Lett.* **2000**, 924.
- [114] I. R. Butler, W. R. Cullen, *Organometallics* **1984**, 3, 1846.
- [115] I. R. Butler, W. R. Cullen, F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Organometallics* **1985**, 4, 603.
- [116] I. R. Butler, W. R. Cullen, T. J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, 4, 972.
- [117] I. R. Butler, W. R. Cullen, S. J. Rettig, *Organometallics* **1987**, 6, 872.
- [118] T. Mizuta, M. Onishi, T. Nakazono, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **2002**, 21, 717.
- [119] T. Mizuta, T. Yamasaki, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *Organometallics* **1996**, 15, 1093.
- [120] T. J. Peckham, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1999**, 18, 1030.
- [121] C. E. B. Evans, A. J. Lough, H. Grondy, I. Manners, *New J. Chem.* **2000**, 24, 447.
- [122] Siehe Lit. [5b].
- [123] P. F. Brandt, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1926.
- [124] J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1506.
- [125] N. J. Long, S. J. Sharkey, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 23.
- [126] E. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **2001**, 20, 1499.
- [127] W. P. Freeman, J. M. Dysard, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2002**, 21, 1734.
- [128] I. Sängler, J. B. Heilmann, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2006**, 2027.
- [129] R. Resendes, J. M. Nelson, A. Fischer, F. Jäkle, A. Bartole, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2116.
- [130] R. A. Abramovitch, J. L. Atwood, M. L. Good, B. A. Lampert, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 3085.
- [131] S. Chao, J. L. Robbins, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 181.
- [132] R. Resendes, P. Nguyen, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **1998**, 1001.
- [133] A. Bartole-Scott, R. Resendes, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2004**, 23, 6116.
- [134] A. Bartole-Scott, A. J. Lough, I. Manners, *Polyhedron* **2006**, 25, 429.
- [135] H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 113.
- [136] A. Antinolo, A. Otero, S. Prashar, A. M. Rodriguez, *Organometallics* **1998**, 17, 5454.
- [137] a) H. Lee, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4490; b) K. E. Janak, J. H. Shin, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13054.
- [138] D. Churchill, J. H. Shin, T. Hascall, J. M. Hahn, B. M. Bridgewater, G. Parkin, *Organometallics* **1999**, 18, 2403.
- [139] H. G. Alt, A. Koepl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- [140] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143.
- [141] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.
- [142] B. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 242.
- [143] P. J. Shapiro, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 67.
- [144] T. J. Peckham, P. Nguyen, S. C. Bourke, Q. Wang, D. G. Harrison, P. Zoricak, C. Russell, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2001**, 20, 3035.
- [145] a) H. Schwemlein, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 256, 285; b) F. Schaper, M. Rentzsch, M. H. Prosen, U. Rief, K. Schmidt, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 67.
- [146] F. Schaper, O. Wrobel, R. Schwoerer, H.-H. Brintzinger, *Organometallics* **2004**, 23, 3552.
- [147] P.-J. Sinnema, P. J. Shapiro, D. M. J. Foo, B. Twamley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10996.
- [148] S. L. J. Conway, T. Dijkstra, L. H. Doerrer, J. C. Green, M. L. H. Green, A. H. H. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2689.

- [149] D. M. Heinekey, C. E. Radzewich, *Organometallics* **1999**, *18*, 3070.
- [150] a) S. L. J. Conway, L. H. Doerrer, J. C. Green, M. L. H. Green, A. Scottow, A. H. H. Stephens, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 329; b) C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, R. Maier, J. Rebizant, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 243.
- [151] S. Kamiyama, T. M. Suzuki, T. Kimura, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 909.
- [152] S. Ohba, Y. Saito, S. Kamiyama, A. Kasahara, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 53.
- [153] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 989.
- [154] J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 3703.
- [155] U. Vogel, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3321.
- [156] M. J. Drewitt, S. Barlow, D. O'Hare, J. M. Nelson, P. Nguyen, I. Manners, *Chem. Commun.* **1996**, 2153.
- [157] S. Fox, J. P. Dunne, M. Tacke, D. Schmitz, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3039.
- [158] K. M. Kane, P. J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, *16*, 4567.
- [159] S. C. Jones, S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4473.
- [160] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 684.
- [161] C. Elschenbroich, J. Hurley, B. Metz, W. Massa, G. Baum, *Organometallics* **1990**, *9*, 889.
- [162] a) H. Braunschweig, M. Homberger, C. Hu, X. Zheng, E. Gullo, G. Clentsmith, M. Lutz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1968; b) H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, A. Schaumlöffel, F. Seeler, C. Unkelbach, *Organometallics* **2006**, *25*, 4433.
- [163] K. C. Hultsch, J. M. Nelson, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1995**, *14*, 5496.
- [164] C. Elschenbroich, E. Schmidt, R. Gondrum, B. Metz, O. Burghaus, W. Massa, S. Wocadlo, *Organometallics* **1997**, *16*, 4589.
- [165] C. Elschenbroich, A. Bretschneider-Hurley, J. Hurley, A. Behrendt, W. Massa, S. Wocadlo, E. Reijerse, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 743.
- [166] C. Elschenbroich, E. Schmidt, B. Metz, K. Harms, *Organometallics* **1995**, *14*, 4043.
- [167] A. Berenbaum, I. Manners, *Dalton Trans.* **2004**, 2057.
- [168] a) M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5530; b) M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417.
- [169] C. Elschenbroich, F. Paganelli, M. Nowotny, B. Neumüller, O. Burghaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1599.
- [170] A. Bartole-Scott, H. Braunschweig, T. Kupfer, M. Lutz, I. Manners, T.-I. Nguyen, K. Radacki, F. Seeler, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1266.
- [171] M. Ogasa, M. D. Rausch, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, 279.
- [172] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 439.
- [173] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729.
- [174] H. Braunschweig, M. Lutz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5647.
- [175] K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, S. Y. Ketkov, *Russ. Chem. Bull.* **2001**, *50*, 130.
- [176] T. H. Coffield, V. Sandel, R. Closson, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5826.
- [177] E. O. Fischer, S. Breitschaft, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2213.
- [178] M. Herberhold, T. Hoffmann, S. Weinberger, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 1037.
- [179] H. Braunschweig, T. Kupfer, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1630.
- [180] H. K. Sharma, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1326.
- [181] I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664.