

Untersuchungen zur Chemie von [n.n]Ferrocenophanen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Wing-Yin Tsang, M. Sc.

2023

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Holger Butenschön

Koreferent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. habil. Franz Renz

Tag der Promotion: 24.04.2023

*Be Water, My Friend.
Empty your mind.
Be formless, shapeless, like water.*

-Bruce Lee-

Kurzfassung

Untersuchungen zur Chemie von [n.n]Ferrocenophanen

Die Klasse der [n.n]Ferrocenophane wurden erst in den letzten Jahrzehnten intensiver erforscht. Ein wichtiger Vertreter ist hierbei das [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion. An diesem wurde eine Ein-Elektronen-Oxidation mit entsprechenden Oxidationsmitteln durchgeführt und ein [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Salz gebildet, welches Mößbauer-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Erste Dichtefunktionaltheorie-Kalkulationen lieferten interessante Erkenntnisse über die Reaktivität beider genannten [1.1]Ferrocenophane.

Mit Fokus auf weitere Funktionalisierungen beider Carbonylgruppen an den zwei verbrückenden Kohlenstoffatomen wurden Derivatisierungsversuche an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion durchgeführt. Mit Hilfe des vollautomatischen Syntheseroboters der Schweizer Firma CHEMSPEED[®] wurden Lewis-Säuren induzierten KNOEVENAGEL-Kondensation an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion mit verschiedenen Cyanessigsäureestern und Malonsäurediestern durchgeführt. Die Synthesen zeigten, dass eine Umsetzung nur mit Cyanessigsäureestern stattgefunden hat. Mit diesen Erkenntnissen wurden weitere Lewis-Säuren induzierte KNOEVENAGEL-Kondensationen durchgeführt und erfolgreich verschiedene einfache und zweifache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte isoliert und analysiert.

Mit der Durchführung einer MCMURRY-Kupplung am [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion konnte neben der Bildung des [1.1]Ferrocenophan-1-ons auch die Bildung eines Bis[1.1]ferrocenophans beobachtet werden, das an den verbrückenden Kohlenstoffatomen zwischen der jeweiligen [1.1]Ferrocenophan-Einheit eine gesättigte C–C-Bindung aufweist. Die Identität dieser Verbindung konnte durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden. Erste Versuche der Synthese eines Bis[1.1]ferrocenophans, welches eine ungesättigte C–C-Bindung zwischen den [1.1]Ferrocenophan-Einheiten aufweisen soll, wurden mit verschiedenen Ansätzen getestet, jedoch schlugen die Synthesen bislang fehl.

Zusätzlich wurde ein erster Ansatz zur Synthese eines [8.8]Ferrocenophans begonnen, in dem die Ferrocen-Einheiten über ein konjugiertes π -System als verbrückendes Element miteinander verbunden sind. Die Synthese beinhaltet mehrere Kupplungs- und Entschützungs-schritte, welche bis auf den letzten Schritt einer intramolekularen SONOGASHIRA-Reaktion erfolgreich verliefen.

Schlagwörter: [1.1]Ferrocenophan-Derivate; Ein-Elektronen-Oxidation; Lewis-Säuren induzierte Knoevenagel-Kondensation; McMurry Kupplung; Bis[1.1]ferrocenophane

Abstract

Investigations into the chemistry of [n.n]ferrocenophanes

The class of [n.n]ferrocenophanes has been studied more intensively in recent decades. An important representative is the [1.1]ferrocenophane-1,12-dione. One-electron oxidation was carried out with appropriate oxidizing agents and a [1.1]ferrocenophane-1,12-dionium salt was formed, which could be confirmed by Mößbauer spectroscopy. Initial density functional theory calculations provided interesting insights into the reactivity of both [1.1]ferrocenophanes mentioned above.

Focusing on further functionalization of both carbonyl groups at the two bridging carbon atoms, derivatization experiments on [1.1]ferrocenophane-1,12-dione was started. Using the fully automated synthesis robot from the Swiss company CHEMSPEED[®], Lewis acid-induced KNOEVENAGEL condensations were carried out on [1.1]ferrocenophane-1,12-dione with various cyanoacetic acid esters and malonic acid diesters. The syntheses showed that a reaction took place only with the use of cyanoacetic acid esters. With this knowledge, further Lewis acid-induced KNOEVENAGEL condensation reactions were carried out and various single and double KNOEVENAGEL condensation products were successfully isolated and analyzed.

By carrying out a MCMURRY coupling on the [1.1]ferrocenophane-1,12-dione, the formation of both [1.1]ferrocenophane-1-one and a bis[1.1]ferrocenophane was observed, which has a saturated C–C bond at the bridging carbon atoms between the respective [1.1]ferrocenophane unit. The identity of this compound could be confirmed by crystal structure analysis. First attempts to synthesize a bis[1.1]ferrocenophane, which have an unsaturated C–C bond between the [1.1]ferrocenophane units, were tested with different approaches, but the syntheses failed so far.

In addition, a first approach to the synthesis of a [8.8]ferrocenophane was started, in which the ferrocene units are connected via a conjugated π -system as the bridging element. The synthesis involves several coupling and deprotection steps, which were successful except for the last step of an intramolecular SONOGASHIRA reaction.

Keywords: [1.1]ferrocenophane derivatives; One-electron oxidation; Lewis acid-induced Knoevenagel condensation; McMurry coupling; Bis[1.1]ferrocenophane

Danksagung

Ich möchte mich zunächst bei Herrn Prof. Dr. Butenschön für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und für seine Unterstützung bedanken. Auch für die Vergabe des speziellen Themas im Bereich der Ferrocen-Chemie möchte ich mich bedanken, womit Sie mir viele Freiheiten in der Ausarbeitung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Herrn Prof. Dr. Renz danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Kirschning danke ich für die Übernahme des Drittprüfers sowie des Prüfungskommissionsvorsitzes.

An den Arbeitskreis Butenschön: Dr. Geanne Boston, Dr. Robert Gathy, M.Sc. Adeline Tchouankem, Dr. Julian Georgi, Ahmadabdourahman Shamoun, Dr. Sinem Schmiel, Dr. David Schmiel, Dr. Lauren Heinisch, Dr. Wojciech Dziechciejewski, Dr. Regina Weber, Dr. Burkhon Elmuradov, Dr. Oliver Sowada und Dr. Stefan Schmitz und Dr. Thea Schubach. Vielen Dank für das tolle Arbeitsklima. Und besonders Geanne danke ich für die Hilfe bei den DFT-Berechnungen. Ein weiterer großer Dank geht an Nils Bode, der bei mir sein freiwilliges, wissenschaftliches Jahr absolviert hat und mir eine sehr große Hilfe war. Des Weiteren danke ich Johanna Przygodda, die ihre Bachelorarbeit bei mir absolvierte und erste Erfolge im Rahmen dieser Doktorarbeit geleistet hat. Gedankt sind auch alle weiteren Praktikanten, die mich in der Zeit unterstützt haben.

Ein weiterer Dank geht an allen Mitgliedern der spektroskopischen und spektrometrischen Abteilungen. Insbesondere geht der Dank an Monika Rettstadt, Dagmar Körtje, Dr. Jörg Fohrer, sowie bei Sabine Ohlrogge, Roswitha Reichel, Anne Schulz und Dr. Gerald Dräger, dem ich zusätzlich für die Messungen der Kristallstrukturanalysen danken möchte.

Dem Arbeitskreis Renz und dabei ganz besonders Stephen Klimke danke ich für die Messung des Mößbauerspektrums.

Weiterer Dank geht zusätzlich an: Christine Bartetzko, Monika Griese, Annette Kandil, Ines-Britta Roloff und Mihail Astratov.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich: Lauren, Martin und besonders Sinem.

Ich danke meinen Freunden, die mir während der Zeit zur Seite standen. Besonderen Dank aussprechen möchte ich bei Trang, die mich gerade in der letzten Phase immens unterstützt hat. Auch meinen neuen Kollegen aus VM.3 möchte danken, die mich tatkräftig motiviert haben, diese Arbeit abzuschließen. Größten Dank an meiner Familie, die mich immer wieder in dieser Zeit unterstützt hat. Und zuletzt möchte ich mich bei Kiki und Martin bedanken, ohne euch hätte ich es nicht geschafft.

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ber.	berechnet
Bu	Butyl
δ	Chemische Verschiebung
COSY	Correlation Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
ΔE	Potentialdifferenz
$\Delta\nu$	Differenz der chemischen Verschiebungen beim langsamen Austauschlimit
DIPA	Diisopropylamin
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamine
d	doppelt (NMR)
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon
dest.	destilliert(es)
DIPA	Diisopropylamin
DME	Ethylenglycoldimethylether
<i>dr</i>	Diastereomerenverhältnis (diastereomeric ratio)
EDT	1,2-Ethandithiol
EE	Essigsäureethylester
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
Et	Ethyl

Fc	Ferrocenyl
ges.	gesättigt(e)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	Highest Unoccupied Molecular Orbital
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
LS	Lewis Säure
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m	Mittel (Intensität, IR)
<i>m/z</i>	Masse/Ladungsverhältnis
Me	Methyl
NIR	Nahinfrarot
NLO	nicht lineare Optik
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
NMR	Kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	Teile in einer Million (<i>parts per million</i>)
Pr	Propyl
R	Rest

s	Stark (Intensität, IR)
s	Singulett (NMR)
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAOH	Tetrabutylammoniumhydroxid
TCNE	Tetracyanoethylen
TIPS	Triisopropylsilyl
TMSE	Trimethylsilylethin
t	Triplett (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TOF	Wechselzahl (<i>turnover frequency</i>)
UV-Vis	Ultraviolett/Sichtbar (Spektroskopie)
vgl.	vergleiche
w	Schwach (Intensität, IR)
wss.	wässrig(e)
X_{cent}	Centroid

Inhaltsverzeichnis

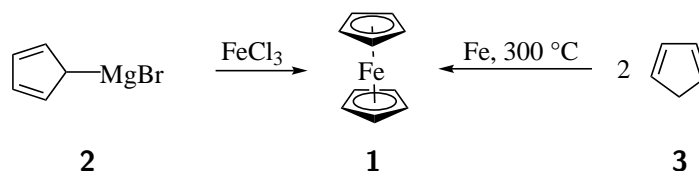
Zitat	II
Kurzfassung	IV
Abstract	V
Danksagung	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Ferrocen	1
1.2 [n]Ferrocenophane	2
1.3 [n.n]Ferrocenophane	4
1.4 Synthese von [n.n]Ferrocenophanen	9
1.5 Zielsetzung	14
2 Ergebnisse und Diskussion	17
2.1 Darstellung der [1.1]Ferrocenophane 17 und 31	17
2.2 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31)	22
2.3 KNOEVENAGEL-Kondensation an Ferrocen-Derivaten	28
2.3.1 KNOEVENAGEL-Kondensation an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)	30
2.3.2 Exkurs: CHEMSPEED [®] – Parallelsynthese neuer [1.1]Ferrocenophane	37
2.3.3 Methodische Untersuchungen zur Synthese neuer [1.1]Ferrocenophane	43
2.3.4 Derivatisierung von [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)	48
2.4 MCMURRY-Kupplung an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)	62
2.4.1 Synthese neuer Bis[1.1]ferrocenophane	69
2.5 Synthese weiterer [1.1]Ferrocenophane	75
2.6 Darstellung des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diins (18)	84
2.7 Darstellung des [8.8]Ferrocenophans 53	89
2.8 Darstellung weiterer [n.n]Ferrocenophane	96
3 Zusammenfassung und Ausblick	103
4 Experimenteller Teil	111
4.1 Allgemeines	111
4.2 Instrumentelle Analytik	112
4.3 Darstellung des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31)	114
4.4 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31)	117

4.5	Reaktionen am [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)	119
4.6	Darstellung des [2.2]Ferrocenophan-1,12-diin (18)	133
4.7	Darstellung von [n.n]Ferrocenophanen	136
4.8	Darstellung von [8.8]Ferrocenophan 53	139
Literaturverzeichnis		145
Lebenslauf		151
Publikation		152

1 Einleitung

1.1 Ferrocen

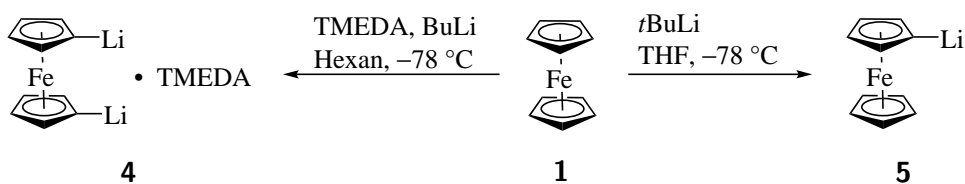
Die Chemie der Metallocene stellt in der heutigen Zeit einen essentiellen Baustein für viele chemische Bereiche dar, der nicht mehr wegzudenken ist. Einen Meilenstein in der metallorganischen Chemie setzten E. O. FISCHER und G. WILKINSON mit dem Nobelpreis für Chemie zu ihren Arbeiten der sogenannten metallorganischen 'Sandwich Komplexen' im Jahre 1973.^[1] Zuerst entdeckt wurde Ferrocen [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen, **1**] von KEALEY und PAUSON im Jahr 1951. In der Reaktion von Cyclopentadienylmagnesiumbromid (**2**) und Eisen(III)chlorid erhielten sie anstelle von Pentafulvalen Ferrocen (**1**) als Produkt.^[2] Nahezu zeitgleich publizierten MILLER, TEBBOTH und TRAMAINE eine Synthese von Ferrocen (**1**) ausgehend von Cyclopentadien (**3**) mit elementarem Eisen (Schema 1).^[3]



Schema 1 Synthese des Ferrocens (**1**).^[2,3]

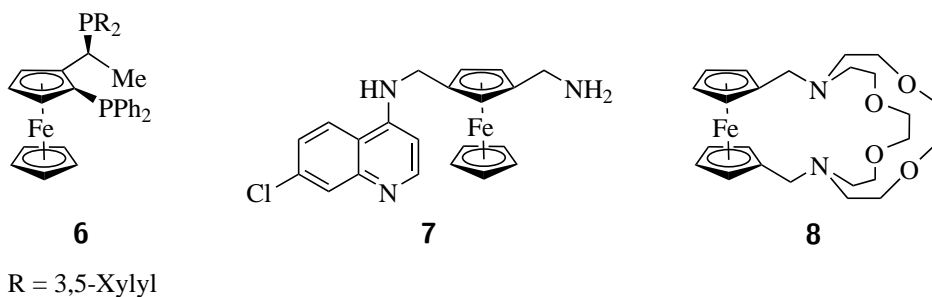
Ferrocen (**1**) weist als ungeladener 18-Elektronen-Komplex die Edelgaskonfiguration von Krypton auf und ist nicht nur gegenüber Feuchtigkeit und Luft, sondern auch bei Temperaturen von bis zu 400 °C stabil. In Ferrocen (**1**) stehen die Cyclopentadienyl-Ringe (Cp-Ringe) ekliptisch zueinander, können aber leicht an der Cp-Fe-Cp Achse in die gestaffelte Position rotieren. Ähnlich wie Benzol ist Ferrocen (**1**) aufgrund seiner Aromatizität zugänglich für elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen. Zudem ist Ferrocen elektronenreicher und reagiert als aktivierter Aromat im Vergleich zu Benzol 10⁶ Mal schneller in der FRIEDEL-CRAFTS Acylierung.^[4] Oxidierende Elektrophile können jedoch nicht verwendet werden, da sich in ihrer Gegenwart das wasserlösliche Ferrocenium-Kation bildet.^[5]

Weitere Funktionalisierungen an **1** werden mit Alkylolithium-Basen durchgeführt, sodass eine Mono- oder Dilithiierung erfolgt und in einer Folgereaktion ein Produktgemisch aus mono- und 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Verbindungen entsteht. Gezielte Dilithiierung erfolgt mit Butyllithium in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Hexan zu dem Komplex **4**. Hingegen wird die Monolithiierung von **5** durch Zugabe von *tert*-Butyllithium ermöglicht (Schema 2).^[6,7]



Schema 2 Mono- und Dilithierung von Ferrocen (1).^[6,7]

Heutzutage wird Ferrocen (1) unter anderem als Referenzsubstanz für die Cyclovoltammetrie verwendet. Seine Derivate sind auch in einem breiten Spektrum der Metallorganik vertreten, wie beispielsweise in der asymmetrischen Katalyse: Das Ferrocen-Derivat 6 wird als Ligand in einer Iridium-katalysierten, enantioselektiven, reduktiven Alkylierung von 2,5-Alkylanilinen verwendet.^[8] Ein anderes Anwendungsgebiet der Ferrocene ist in der Medizin. Die Ferrocen-Verbindung 7 wird als Arzneistoff zur Bekämpfung gegen Malaria eingesetzt.^[9] Moleküle wie 8 können als chemische Sensoren eingesetzt werden (Schema 3).^[10]

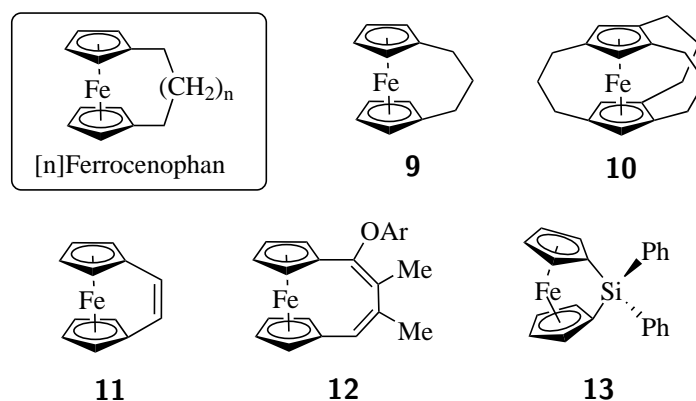


Schema 3 Beispiele für Ferrocen-Derivate. 6: Ligand für asymmetrische Katalyse.^[8] 7: Ferroquin-Derivat als Antimalaria-Medikament.^[9] 8: Alkalimetall-Sensor.^[10]

1.2 [n]Ferrocenophane

Ferrocen (1) und seine Derivate haben sich in vielen Bereichen der Chemie etabliert. Neben der Funktionalisierung an den Cyclopentadienyl-Ringen können diese auch über Alkyl-Ketten miteinander verbunden sein und stellen somit eine weitere Verbindungsklasse der Ferrocene dar, die Ferrocenophane. Sie lassen sich aus den Cyclophanen ableiten.

Es wird zwischen ein- und mehrkernigen Ferrocenophanen unterschieden. In einkernigen Ferrocenophanen ([n]Ferrocenophane) sind beide Cyclopentadienyl-Ringe des Ferrocens über Kohlenstoff- oder Heteroatome miteinander verbunden, wie bei den in Schema 4 dargestellten Ferrocenophanen 9-13. Der Buchstabe n gibt dabei die Anzahl in den verbrückenden Atome an, die jeweils zwischen den Cyclopentadienyl-Ringe liegen.^[11-15]

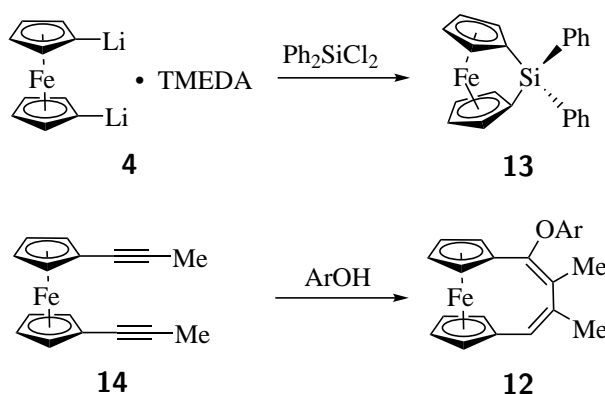


Schema 4 Beispiele für einkernige Ferrocenophane.^[11-15]

Durch Einführung einer verbrückenden Gruppe ist die freie Rotation der Cp–Fe–Cp Achse unterbunden. Zusätzlich nehmen die sonst parallel zueinander ausgerichteten Cyclopentadienyl-Ringe eine zunehmend geneigte Anordnung ein. Das Ausmaß der Abwinkelung nimmt mit der steigenden Anzahl überbrückender Kohlenstoff- bzw. Heteroatome ab.

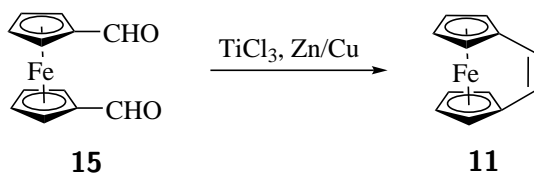
Zu einer gängigen Synthese für [n]Ferrocenophane zählt die Behandlung des 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda-Komplexes **4** mit einem Metalldihalogenid. OSBORNE *et al.* synthetisierten 1975 erstmals das [1]Silaferrocenophan **13** (Schema 5). Diese Verbindung gilt als gespanntes Ferrocenophan, da die Cyclopentadienyl-Ringe bis zu 40° geneigt sind.^[15]

Weitere alternative Synthesen zur Herstellung von [n]Ferrocenophane sind über Ringschlussreaktionen mit Ferrocen-Derivaten möglich. MA *et al.* berichteten über die Addition einer Reihe von Phenolen an 1,1'-Dialkynylferrocen **14**, die zu funktionalisierten [4]Ferrocenophanen wie **12** führte (Schema 6).^[14]



Schema 5 Synthesen verschiedener [n]Ferrocenophane.^[14,15]

Über eine Kupplungsreaktion ist der Zugang zu dem ungesättigten [2]Ferrocenophan **11** möglich. Als Ausgangsverbindung dieser Synthese wird 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**15**) verwendet, welches über eine intramolekulare MCMURRY-Kupplung mit Titan(III)chlorid zu **11** reagiert.^[13]

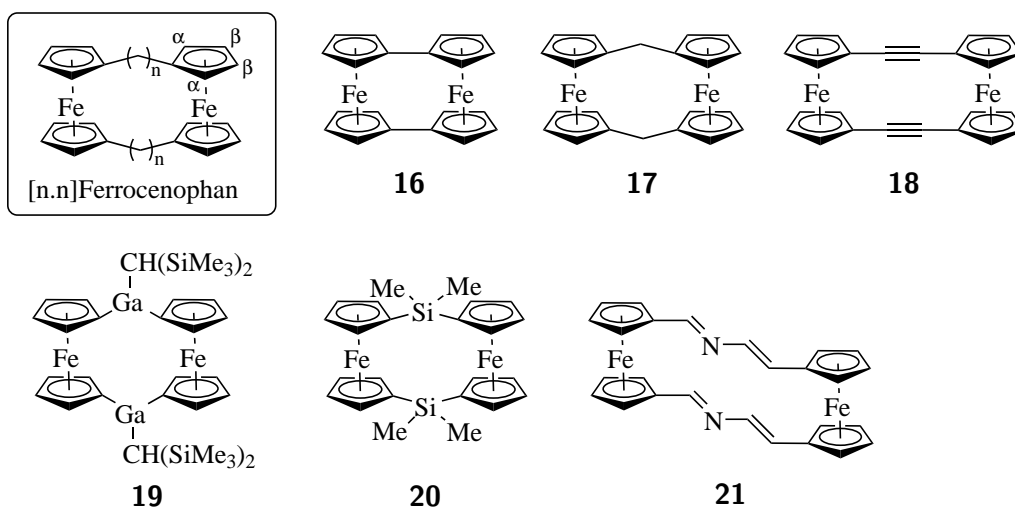


Schema 6 Synthese des ungesättigten [2]Ferrocenophans **11**.^[13]

Gespannte Ferrocenophane werden für ringöffnende Polymerisationen (ROP) eingesetzt und stellen eine gute Methode zur Herstellung von Polyferrocenen dar. Diese sind wegen ihrer elektrochemischen Eigenschaften für die Materialwissenschaft von Interesse. FOUCHER *et al.* entwickelten 1992 über eine thermisch induzierte Polymerisation erstmals eine erfolgreiche Synthese von hochmolekularen Polymeren ausgehend von [1]Silaferrocenophanen.^[16]

1.3 [n.n]Ferrocenophane

Neben [n]Ferrocenophanen wurden auch mehrkernige Ferrocenophane synthetisiert und untersucht. Diese besitzen im Vergleich zu [n]Ferrocenophanen mindestens zwei Ferrocen-Einheiten, die über ihre Cyclopentadienyl-Ringe miteinander verknüpft sind. Der Fokus wurde in den vergangenen Jahrzehnten vor allem auf zweikernige Ferrocenophane ([n.n]Ferrocenophane) gelegt.



Schema 7 Beispiele zweikerniger Ferrocenophane.^[17-23]

[n.n]Ferrocenophane können formal als Dimere des [n]Ferrocenophans betrachtet werden. Der Buchstabe n gibt auch hier die Anzahl der verbrückenden Atome an, die jeweils zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen liegen. Auch Heteroatome wie Gallium, Silicium oder Stickstoff (**19-21**) können als verbrückendes Element eingebaut werden (Schema 7).^[21-23]

[n.n]Ferrocenophane besitzen im Vergleich zu 1,1'-Diferrocenyl-Derivaten interessante strukturelle Eigenschaften. Durch die gehinderte Rotation der Cyclopentadienyl-Liganden stehen diese nahezu coplanar zueinander. [0.0]Ferrocenophan (**16**) und [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) sind Derivate, die diese Coplanarität besitzen.^[17,20] Verglichen mit **16** und **18** stehen nicht alle Cyclopentadienyl-Liganden der Diferrocenyl-Äquivalente **22** und **23** coplanar zueinander (Abbildung 1, Kristallstruktur von **22** und **23**).^[24,25] Das [1.1]Ferrocenophan (**17**) erfüllt nur bedingt die Coplanarität, da sich die α -Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden abstoßen, weswegen die Ferrocen-Einheiten leicht gegeneinander gedreht sind (Abbildung 1, Kristallstruktur von **17**).^[19]

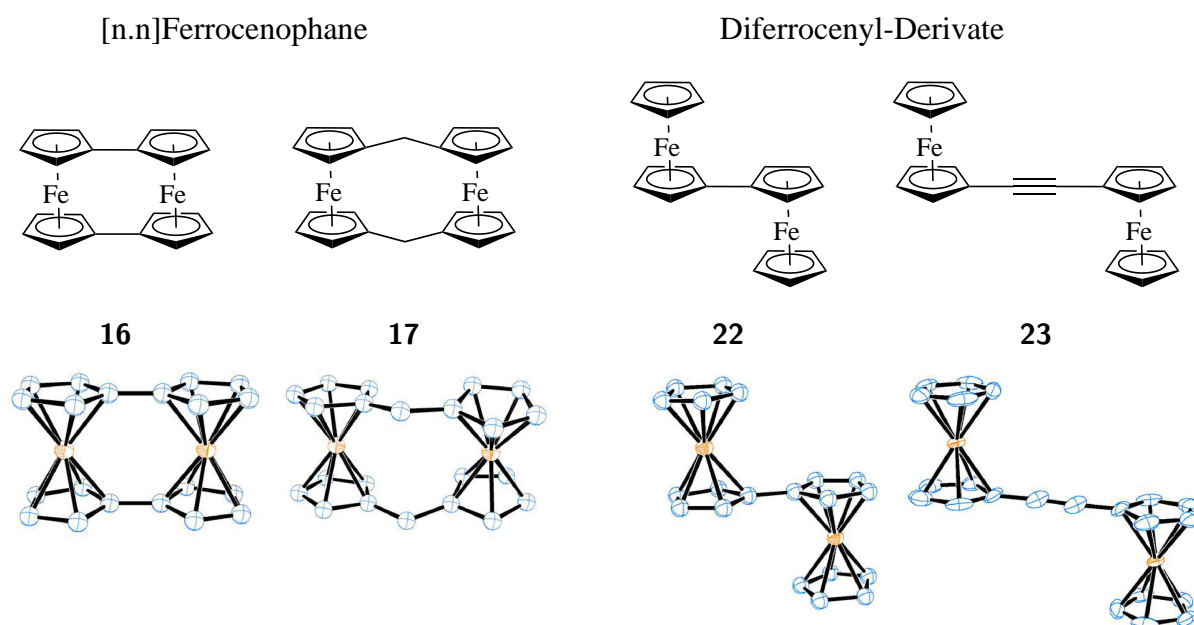


Abbildung 1 Vergleich der Kristallstrukturen von 1,1'-Diferrocenyl-Derivaten (**22** und **23**) und [n.n]Ferrocenophanen (**16** und **17**). Die Protonen wurden zur Übersicht ausgeblendet.^[24-27]

Unterschiede zwischen [n.n]Ferrocenophanen und Diferrocenyl-Derivaten zeigen sich beispielsweise auch in ihrer Löslichkeit. Ferrocenophane mit einem verbrückenden π -System lassen sich mäßig in gängigen Lösungsmitteln lösen. **16** besitzt eine Löslichkeit von 200 mg/L in Benzol, das Ferrocen-Derivat **22** lässt sich wie **23** in Hexan umkristallisieren.^[18] [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) weist ebenfalls mäßige Löslichkeit auf. Das zu der Zeit einzige NMR-Spektrum von **18** wurde in Pyridin bei 100 °C aufgenommen. Erst im Jahr 2019 war es

SCHMIEL gelungen, ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** in Chloroform zu messen.^[28] Der Grund für dieses Phänomen wird auf die starre Struktur zurückgeführt.^[20] Ferrocenophan-Derivate wie **17** können dagegen gut in polaren und halogenierten Lösungsmitteln gelöst werden.

Eine weitere interessante Eigenschaft dieser Verbindungsklasse spiegelt sich im elektrochemischen Verhalten wieder. Die Art und Länge der Verbrückung lässt vermuten, dass eine Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen stattfindet, welche direkt zwischen den Metallzentren, über die Liganden, oder aus einer Kombination beider Varianten besteht. Partielle Oxidation eines der beiden Eisenzentren führt zu unterschiedlichen Oxidationsstufen der Eisenatome. Solche Verbindungen werden als gemischtvalent bezeichnet und können vor allem im Bereich der Metallorganik und in der Koordinationschemie gefunden werden.^[29] Zur Unterscheidung der intramolekularen Wechselwirkung bimetallischer Systeme entwickelten 1968 ROBIN und DAY ein Konzept, welches gemischtvalente Verbindungen in 3 Klassen aufteilt.^[30]

Klasse 1

Dazu gehören Verbindungen, dessen Wechselwirkung zwischen den Metallatomen vernachlässigbar sind und jeweils die Eigenschaften des einzelnen Metallzentrums aufweisen. Dieses kann an der unterschiedlichen Umgebung sowie dem Abstand der Metallzentren liegen.

Klasse 2

Es existiert für gemischtvalente Verbindungen eine begrenzte Wechselwirkung zwischen den Metallatomen. Neben den bereits vorhandenen Eigenschaften der einzelnen Metallzentren können neue Eigenschaften auftreten.

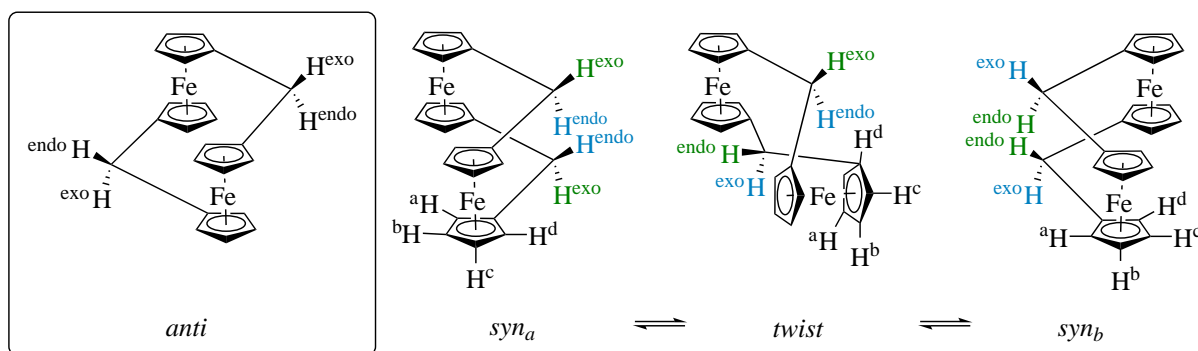
Klasse 3

In dieser Klasse tritt eine starke Wechselwirkung zwischen den Metallzentren auf, die Eigenschaften der einzelnen Metallzentren sind nicht mehr zu beobachten. Das System kann als delokalisiert betrachtet werden.

In den Arbeiten von KRAMER *et al.*, LEVANDA *et al.*, MORRISON *et al.* und MOTOYAMA *et al.* wurden mittels verschiedener Messmethoden wie Mößbauer- und Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie) ermittelt, dass die gemischtvalenten Verbindungen der 1,1'-Diferrocenyle **22** und **23** eine eingeschränkte Wechselwirkung zwischen den Eisenkernen aufweisen. Die Mößbauer-Spektren von **22** und **23** zeigen jeweils deutlich zwei Dubletts für die Quadrupolaufspaltung der zwei Ferrocen-Einheiten. Dagegen wird im Mössbauer-Spektrum der einfach oxidierten Ferrocenophane **16** und **18** jeweils nur ein Dublett beobachtet, ein Hinweis für eine ausgeglichene Ladungsverteilung im Molekül. Mit einem Wert von $\Delta E_Q = 1.78$ bzw. 1.61 mms^{-1} ist die Quadrupolaufspaltung ein Mittelwert von Ferrocen (**1**) und Ferrocenium-Ion.^[31-34] Die Quadrupolaufspaltungen des Ferrocens (**1**) beträgt $\Delta E_Q = 2.36 \text{ mms}^{-1}$, die des Ferrocenium-Ions ist mit $\Delta E_Q \sim 0.02 \text{ mms}^{-1}$ deutlich geringer.^[35]

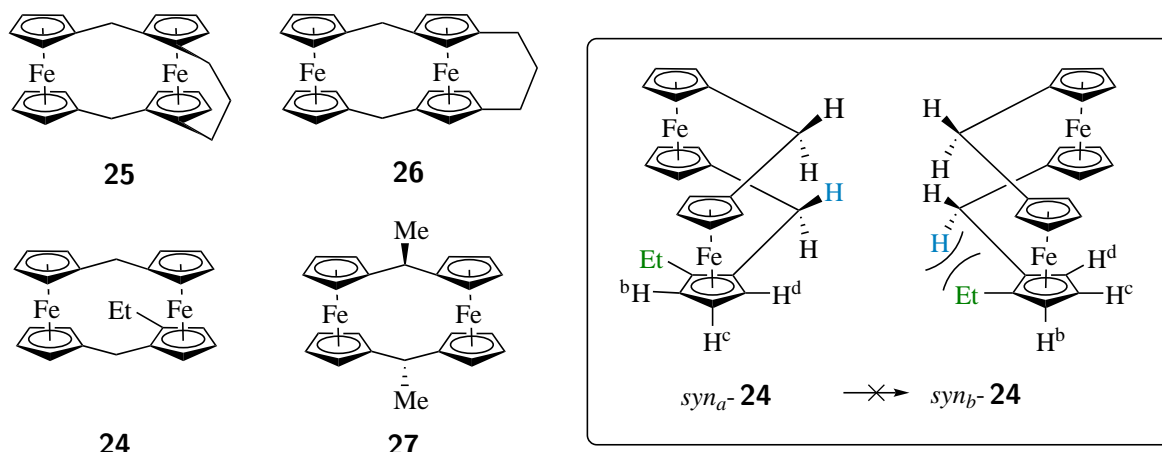
Ein weiterer Hinweis für eine Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren lässt sich den NIR-Spekten entnehmen. Sowohl beide Ferrocenophane **16** und **18** als auch die Diferrocenyle **22** und **23** weisen eine Absorptionsbande zwischen 1200 – 1900 nm auf, wobei die Absorptionsbande im Fall von beiden Ferrocenophanen (**16** und **18**) intensiver ist. Diese Absorptionsbanden weisen auf eine elektronische Interaktion zwischen den Eisenkernen über deren Liganden hin. Sowohl für Ferrocen (**1**) als auch für das Ferrocenium-Ion ist in diesem Bereich keine Absorption zuerkennen.^[33]

[1.1]Ferrocenophane wie **17** können sowohl in *syn*- als auch in *anti*-Konformation vorliegen (Schema 8). Beide verbrückenden Kohlenstoffatome der *syn*-Konformation zeigen in dieselbe Richtung, während sie in der *anti*-Konformation entgegengesetzt ausgerichtet sind. Im Feststoff wird in vielen Fällen die *syn*-Konformation bevorzugt. Jedoch kann ein *syn-syn*-Austausch stattfinden, der über eine *twist*-Konformation verläuft (Schema 8). Dieser Austausch erfolgt dann, wenn **17** in Lösung vorliegt. Mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie (VT-NMR-Spektroskopie) wurde die Isomerisierung untersucht und ein Wert von 10 kJ/mol für die Aktivierungsenergie des *syn-syn*-Austauschs berechnet.^[36,37]



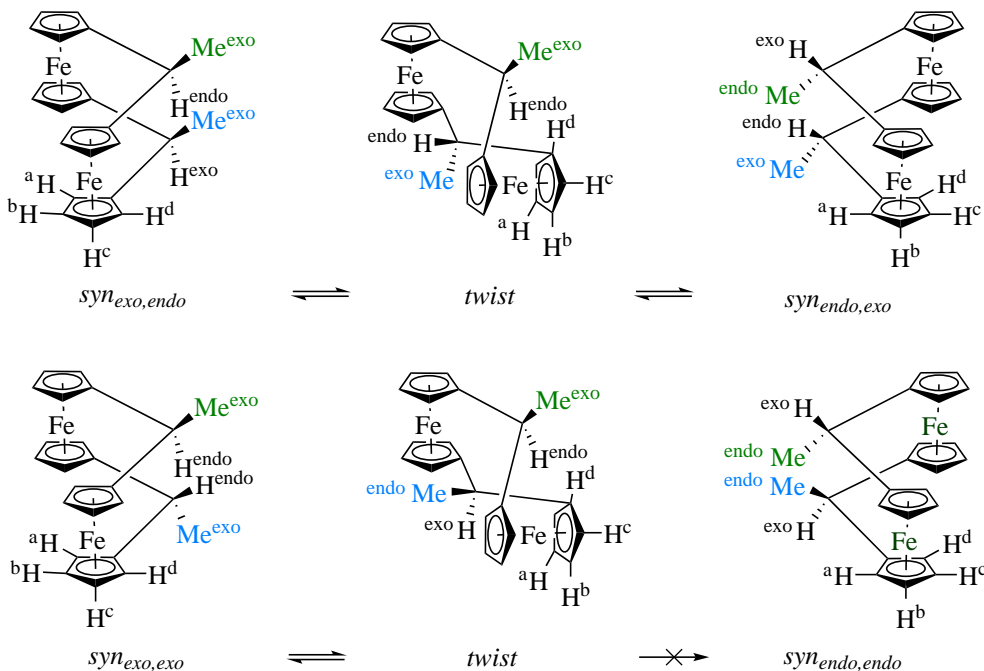
Schema 8 Konformationswechsel des [1.1]Ferrocenophans **17**.^[38]

Die Isomerisierung kann durch Einführung von Substituenten an den Cyclopentadienyl-Liganden oder am Brückenkopf verlangsamt, bzw. unterdrückt werden (Schema 9). NMR-Studien von KANSAL *et al.* zu Ferrocenophan **24** und SINGLETARY *et al.* zu Ferrocenophan **25** und **26** zeigten, dass bei Substitution in α -Position (**25** und **24**) eine *twist*-Konformation eingenommen wird. An dieser Stelle kann sie nicht zu dem anderen *syn*-Isomer übergehen, da sich der Substituent und ein α -Proton des Cyclopentadienyl-Liganden sterisch behindern würden. [n.n]Ferrocenophane mit Substituenten an β -Position können verlangsamt einen Konformationswechsel eingehen.^[37,39]



Schema 9 Beispiele für [1.1]Ferrocenophane mit Substituenten an den Cyclopentadienyl-Liganden oder am verbrückenden Kohlenstoffatom.^[37,39]

Auch Substituenten an beiden verbrückenden Kohlenstoffatomen, wie in Ferrocenophan **27**, können eine mögliche Rotation unterbinden, sodass der Konformationswechsel nicht stattfindet (Schema 10). Hierbei muss unterschieden werden, ob sich der Substituent in *exo*- oder *endo*-Position befindet. Die Isomerisierung des *exo,endo*-Konformers zu dem *endo,exo*-Konformer erfolgt ohne weitere sterische Interaktion. Im Fall des *exo,exo*-Konformers findet keine Isomerisierung statt, die Substituenten befänden sich nach einer Isomerisierung in *endo*-Position und würden sich somit sterisch behindern.^[37]



Schema 10 Konformationswechsel des [1.1]Ferrocenophans **27**.^[37]

Beispiele für [n.n]Ferrocenophane mit einer *anti*-Konformation wurden nur in Ausnahmefällen berichtet. Hier sind in der Regel Heteroatome in der Brücke integriert, oder auch sterisch überfrachtete Seitenketten.^[40] 1966 postulierte WATTS, dass das Ferrocenophan **27** in *anti*-Konformation vorliegt.^[41] Diese Behauptung wurde von KANSAL *et al.* in Frage gestellt, da angenommen wurde, dass die *anti*-Konformation starr ist und resultierend daraus die sterische Hinderung ausgehend von den α -Protonen der Ferrocen-Einheiten nicht ausgeglichen werden kann.^[37] Diese Annahme festigte sich mit der Kristallstruktur von **27**, die 1973 publiziert wurde. Diese Einkristallstrukturanalyse zeigte das Ferrocenophan **27** in einer *syn*-Konformation, in welcher beide Methylgruppen *exo* zueinander stehen (Abbildung 2, linke Kristallstruktur).^[42] Erst 1993 konnten LOWENDAHL *et al.* eine *anti*-Konformation bestätigen. Nach weiteren zwei Jahren publizierte dieselbe Arbeitsgruppe die Kristallstruktur von **27** in einer weiteren *syn*-Konformation.^[43] In dieser neu isolierten Struktur stehen die Methylgruppen *exo, endo* zueinander ausgerichtet (Abbildung 2, rechte Kristallstruktur). Die *anti*-Konformation zeigt deutlich, dass das Molekül eine gewissen Flexibilität besitzt, sodass die Abstoßung von der Methylengruppe und α -Protonen vermindert ist. LOWENDAHL postulierte, dass insgesamt sechs verschiedene Konformere des Ferrocenophans **27** existieren, wovon bisher drei auskristallisiert werden konnten (Abbildung 2).^[44]

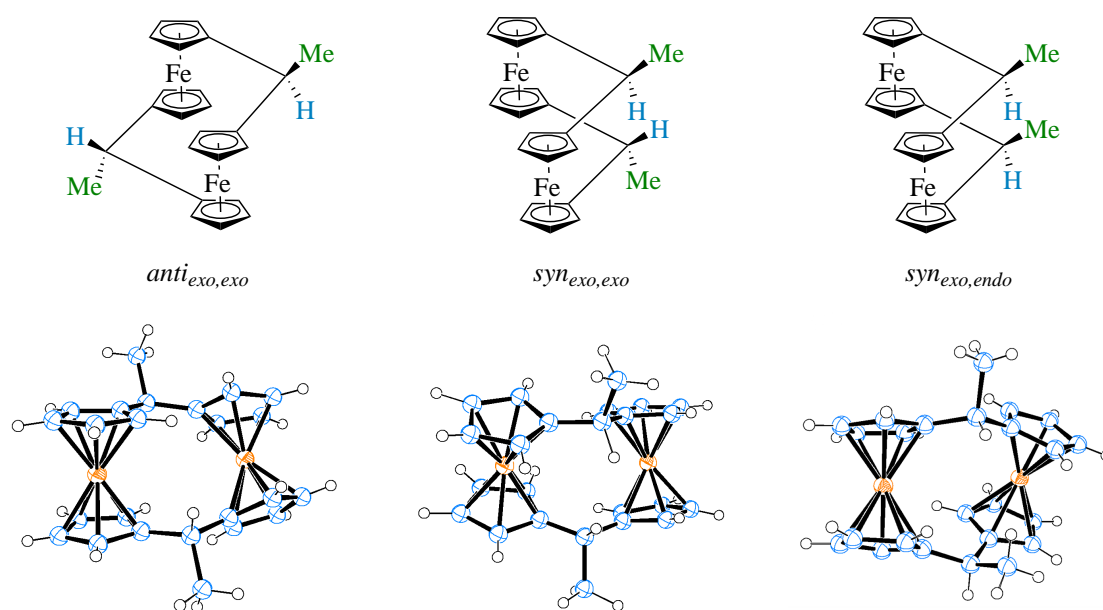
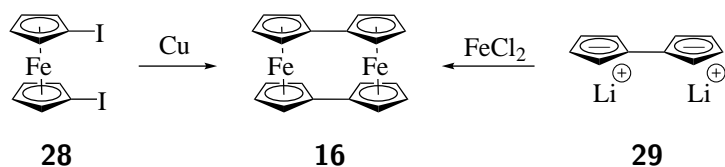


Abbildung 2 Drei bekannte Stereoisomere des [1.1]Ferrocenophans **27** und deren Kristallstrukturen.^[42–44]

1.4 Synthese von [n.n]Ferrocenophanen

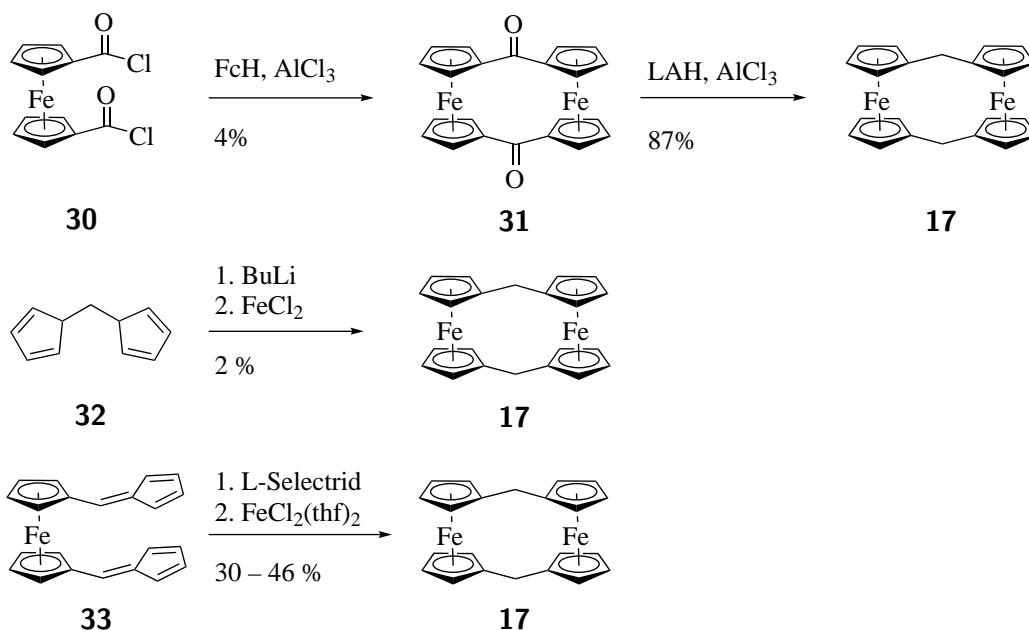
Das erste [n.n]Ferrocenophan ($n = 4$) wurde 1958 von LÜTTRINGHAUS *et al.* als Nebenprodukt in einer Umsetzung von Natriumcyclopentadienid mit Dibromalkanen gefolgt von Ei-

sen(III)chlorid in einer Ausbeute von 0.043 % isoliert.^[11] In den darauffolgenden Jahren wurden weitere zweikernige Ferrocenophane isoliert und diese näher auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht. [0.0]Ferrocenophan **16** kann beispielsweise über eine ULLMANN-Kupplung von 1,1'-Diodferrocen (**28**) synthetisiert werden.^[18] Ein weitere Möglichkeit ist die Umsetzung des Fulvalen-Dianions **29** mit Eisen(II)chlorid (Schema 11).^[45]



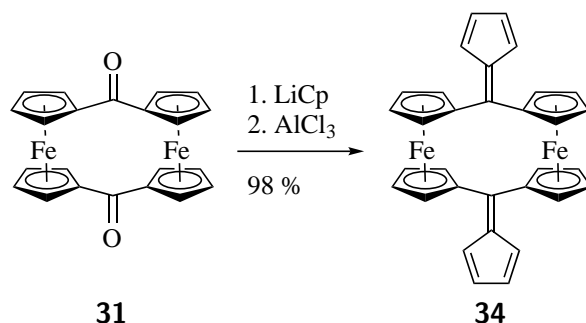
Schema 11 Mögliche Synthesewege zum [0.0]Ferrocenophan (**16**).^[18,45]

1967 wurde [1.1]Ferrocenophan (**17**) erstmals von WATTS dargestellt. Über eine intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS Acylierung von 1,1'-Ferrocendicarbonsäuredichlorid (**30**) und Ferrocen (**1**) wurde zunächst das [1.1]Ferrocenophan **31** in geringer Ausbeute von 4 % gebildet. Nach Reduktion der Carbonylgruppen von **17** mit Lithiumaluminiumhydrid (LAH) wurde das gewünschte Produkt **17** in einer Ausbeute von 87 % erhalten (Schema 12).^[19,46] Drei Jahre später publizierten KATZ *et al.* einen alternativen Syntheseweg. Die Deprotonierung von Dicyclopentadienylmethan **32** mit Butyllithium und anschließender Behandlung mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrofuran-Addukt führte mit einer Ausbeute von 2 % zu dem Selbstkondensationsprodukt **17** (Schema 12).^[47] Die geringe Ausbeute ist auf die Bildung von Trimeren und Tetrameren zurückzuführen. CASSENS *et al.* veröffentlichten einen Syntheseweg ausgehend vom 1,1'-Difulvenylferrocen **33**, das sich als Vorläuferverbindung für die Bildung des [1.1]Ferrocenophans **17** bewährt hat (Schema 12). Es konnten moderate Ausbeuten von bis zu 46 % erreicht werden.^[36]



Schema 12 Mögliche Synthesewege zum [1.1]Ferrocenophan (**17**).^[19,36,46,47]

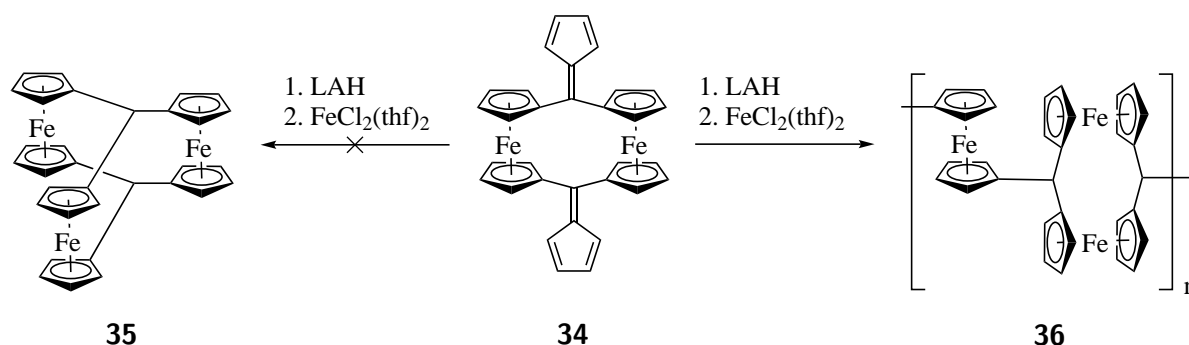
Weitere [1.1]Ferrocenophane wie **27**, oder solche mit funktionellen Gruppen am Brücken-Kohlenstoffatom (vgl. **31**), sind kaum bekannt. 2009 kam mit **34** ein weiteres Ferrocenophan-Derivat hinzu. Hierbei wurde das [1.1]Ferrocenophan **31** mit Cyclopentadienyllithium (LiCp) und Aluminium(III)chlorid behandelt (Schema 13).^[48]



Schema 13 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **34**.^[48]

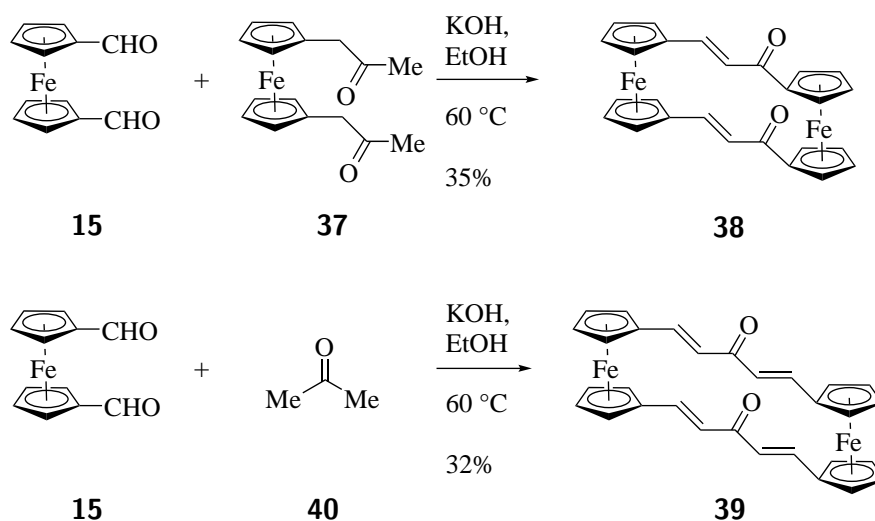
Das [1.1]Ferrocenophan **34** gilt als potenzielle Vorstufe für dreikernige Ferrocenophane wie **35**, welches hinsichtlich seiner Molekülstruktur großes Potenzial in der molekulare Elektronik haben könnte. Jedoch wurde nach Umsetzung von **34** mit LAH und darauffolgend mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrofuran-Addukt nicht das gewünschte Produkt der intramolekularen Reaktion beobachtet. Vermutlich wurde ein unlösliches Polyferrocen (Schema 14, vgl. **36**)

gebildet, welches auf eine intermolekulare Reaktionsführung hinweist. Die gebildete Substanz konnte aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht weiter charakterisiert werden.^[48]



Schema 14 Versuch der Synthese des dreikernigen Ferrocenophans **35**.^[48]

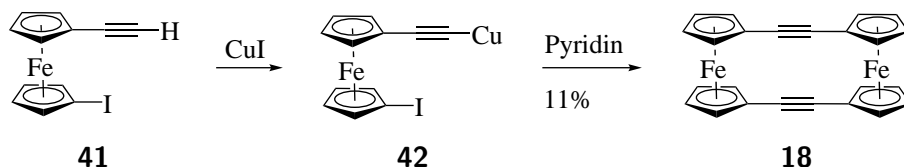
Über eine basenkatalysierte Aldolkondensation von **15** und **37**, bzw. von **15** und Aceton konnten das [3.3]Ferrocenophan **38** und das [5.5]Ferrocenophan **39** synthetisiert werden (Schema 15). Die *trans*-Konfiguration der Doppelbindungen in **38** wurde IR- und NMR-spektroskopisch ermittelt.^[49]



Schema 15 Synthese des [3.3]Ferrocenophans **38** und des [5.5]Ferrocenophans **39**.^[49]

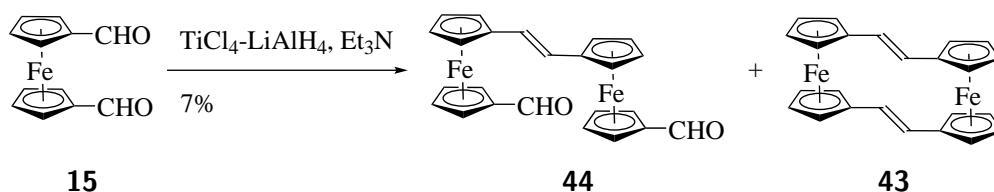
Ferrocenophane mit konjugierten π -Brücken gelten in Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen zwischen den Eisenatomen über die π -Liganden, als interessante Verbindungsklasse für molekulare Leiter. Ein Beispiel hierfür ist das [2.2]Ferrocenophan **18**, welches in diversen Untersuchungen als dekolalisiertes System angesehen werden kann. 1970 veröffentlichten ROSENBLUM *et al.* die Darstellung des [2.2]Ferrocenophan-1,12-diins (**18**). Die Synthese wird ausgehend vom Ferrocen-Derivat **41**

gestartet und durchläuft als Zwischenschritt die Bildung des Ferrocen-Cuprates **42**. In einer anschließenden ULLMANN-Kupplung kann das Cuprat in **18** überführt werden (Schema 16).^[20] Über eine erhöhte Verdünnung konnte die Ausbeute der Reaktion von 3-11 % auf 40 % verbessert werden.^[28]



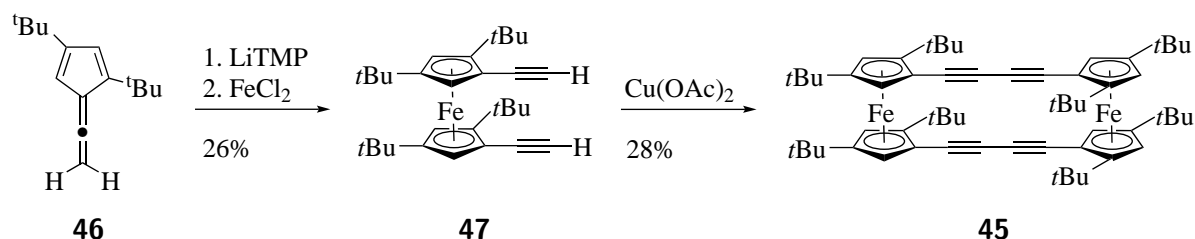
Schema 16 Synthese des [2.2]Ferrocenophans **18**.^[20]

Ein weiterer Vertreter ist das *trans, trans*-[2.2]Ferrocenophan-1,12-dien (**43**). Die Synthese beruht auf einer MCMURRY-Kupplung von 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**15**) und liefert eine Ausbeute von 7 %. Neben dem [2.2]Ferrocenophan **43** entsteht auch das einfache Kupplungsprodukt **44** mit einer Ausbeute von 43 % (Schema 17).^[50] Folgereaktionen mit dem [2.2]Ferrocenophan **43**, aber auch mit **18**, sind bisher nicht bekannt.



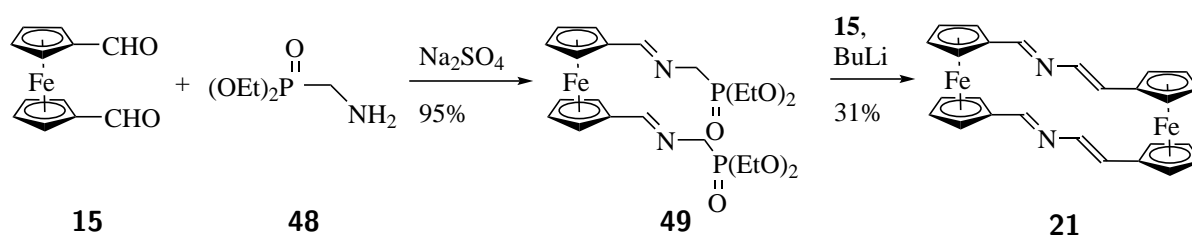
Schema 17 Synthese des [2.2]Ferrocenophans **43**.^[50]

2001 publizierten FABIAN *et al.* ein Ferrocenophan mit längeren konjugierten π -Brücken (Schema 18). Das [4.4]Ferrocenophan **45** kann nur mit *tert*-Butylgruppen an den Cyclopentadienyl-Liganden synthetisiert werden, da ansonsten Polymerisationsprodukte entstehen. Die Synthese beginnt mit Vinylidencyclopentadien **46**, welches nach Deprotonierung mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) an der terminalen Doppelbindung und anschließender Zugabe von Eisen(II)chlorid zum 1,1'-Diethynylferrocen **47** überführt werden kann. Mögliche Bildung eines *anti*-Isomers konnte nicht beobachtet werden. Mit einer EGLINTON-Kupplung von **47** wird Ferrocenophan **45** in einer Ausbeute von 28 % erhalten. Untersuchungen mittels UV-VIS-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie lassen vermuten, dass auch **45** ein delokalisiertes System ist.^[51]



Schema 18 Synthese des [4.4]Ferrocenophans 45.^[51]

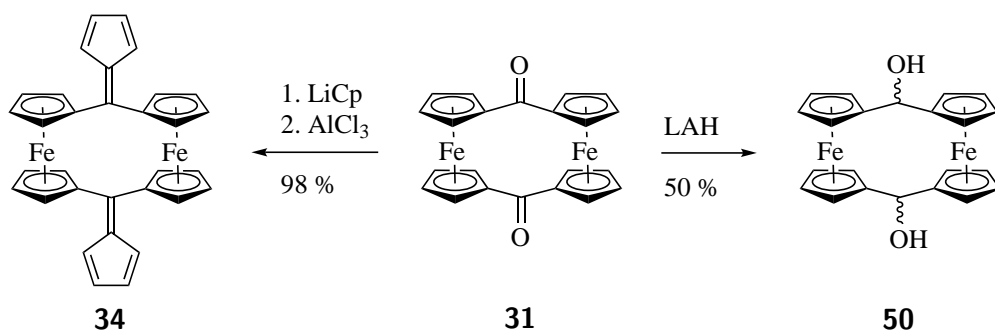
Mit dem [4.4]Ferrocenophan **21** stellten CABALLERO *et al.* eines der wenigen konjugierten Heteroatom-verbrückten [n.n]Ferrocenophane vor. In **21** findet sich ein Stickstoff-verbrücktes, konjugiertes System wieder, in dem sowohl die Doppelbindungen als auch die Stickstoffatome direkt übereinander stehen. Die Synthese beginnt mit 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**15**), das mit dem Aminophosphonat **48** zum Diimin **49** reagiert. Darauffolgend wird eine HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion von **49** mit **15** durchgeführt und das [4.4]Ferrocenophan **21** gebildet (Schema 19). **21** ist ein potenzieller Kandidat eines redox-schaltbaren Sensors für Metallkationen. Dieser kann selektive Magnesium(II)-Ionen in Gegenwart von Calcium(II)-Ionen komplexieren und über eine elektrochemische Oxidation von **21** wieder freigesetzt.^[23]



Schema 19 Synthese des heteroatomverbrückten [4.4]Ferrocenophans **21**.^[23]

1.5 Zielsetzung

Funktionalisierte Ferrocenophane sind wegen ihres potenziellen Einsatzes in der molekularen Elektronik interessant. Zur Synthese neuer funktionalisierter Ferrocenophane dient das in Kapitel 1.4 aufgeführte [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) als geeignetes Startmolekül, das selbst ein funktionalisiertes [1.1]Ferrocenophan ist. Ein Beispiel wurde von GARABATOS *et al.* publiziert. Sie stellten die Synthese des [1.1]Ferrocenophans **34** ausgehend von **31** vor, welches über eine nukleophile Reaktion mit Cyclopentadienyllithium synthetisiert werden konnte (Schema 20). Ein weiteres Beispiel funktionalisierter [1.1]Ferrocenophane ist das [1.1]Ferrocenophan-1,12-diol (**50**), das ausgehend von **31** durch Reduktion mit LAH in **50** überführt werden kann (Schema 20).^[48,52]

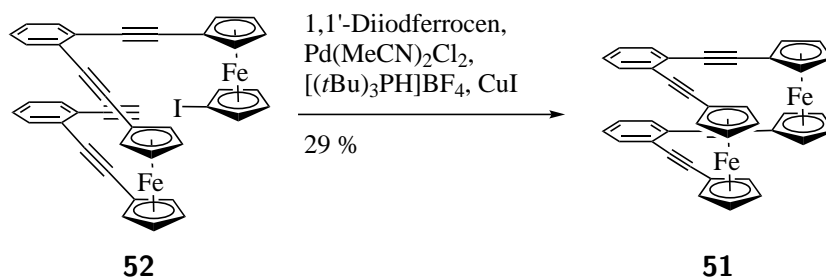


Schema 20 Synthese der [1.1]Ferrocenophane **34** und **50**.^[48,52]

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Synthese weiterer funktionalisierter [1.1]Ferrocenophan-Derivate. In der Vergangenheit lag der Fokus vermehrt in der Synthese neuer [1.1]Ferrocenophane, die jedoch nicht weiter auf mögliche Anwendungsfelder untersucht wurden. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen den Eisenkernen und ihrer verbrückenden Kohlenstoffatome sollen näher analysiert werden, da diese beispielsweise im Bereich der molekularen Drähte oder transistorlosen Elektronik von besonderem Interesse sein können. In den genannten Anwendungsfeldern spielt dabei sowohl die Wechselwirkung der Eisenkerne zueinander, als auch die Wechselwirkung der Eisenkerne über die π -Liganden eine bedeutende Rolle. Zusätzlich wäre es denkbar, dass [1.1]Ferrocenophane im Bereich der chemischen Sensorik und der Katalyse Einsatz finden können.

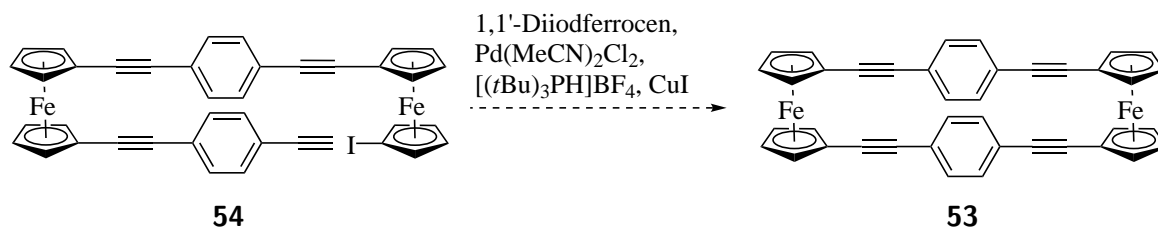
In Rahmen dieser Arbeit sollen [1.1]Ferrocenophan-Derivate synthetisiert werden, die wie **34** mit mindestens einer Doppelbindung am verbrückenden Kohlenstoffatom das delokalisierte System im Molekül erweitern können. Über elektronenziehende oder elektronenschiebende Substituenten an der Doppelbindung des verbrückenden Kohlenstoffatoms können die elektronischen Eigenschaften des Moleküls verändert werden, die zu neuen interessanten Eigenschaften führen können. Die ersten Untersuchungen können mittels Cyclovoltammetrie und Nahinfrarot-Spektroskopie erfolgen.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt in der Synthese neuer [n.n]Ferrocenophane mit konjugierten π -Brücken, wie sie bei [2.2]Ferrocenophan-1,12-diin (**18**) oder beim [4.4]Ferrocenophan **21** vorliegen.^[20,51] 2017 publizierten HOFFMANN *et al.* die Synthese des gewinkelten [6.6]Ferrocenophans **51**, welches über eine intramolekulare SONOGASHIRA-Kupplung hergestellt werden konnte und eine mögliche Anwendung im Bereich der molekulare und transistorlose Elektronik finden kann (Schema 21).^[53]



Schema 21 Synthese des verwinkelten [6.6]Ferrocenophans **51**.^[53]

Ausgehend von 1-Brom-4-iodbenzol soll die Synthese des [8.8]Ferrocenophans **53** begonnen werden. Über mehrere Schritte soll das Ferrocen-Derivat **54** synthetisiert werden. In Analogie zur Synthese des [6.6]Ferrocenophans **52** soll die Ringschluss-Reaktion des [8.8]Ferrocenophans **53** mittels einer intramolekularen SONOGASHIRA-Kupplung von dem Ferrocen-Derivat **54** durchgeführt werden (Schema 22). Des weiteren sollen über verschiedene Analysemethoden Erkenntnisse über die elektronischen Eigenschaften von **53** gewonnen werden und somit mögliche Anwendungen im Bereich der molekularen Elektronik untersucht werden.



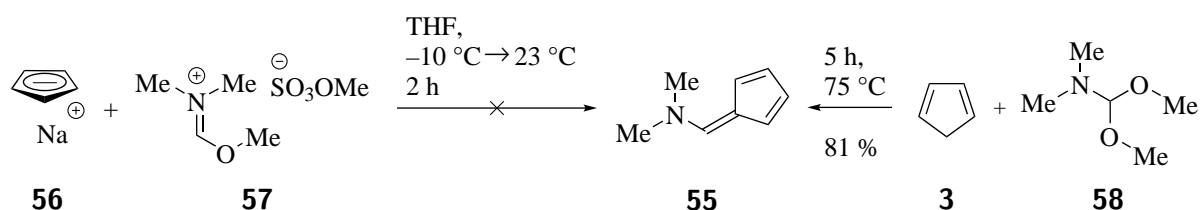
Schema 22 Geplanter Ringschluss von **54** mittels SONOGASHIRA-Kupplung zum [8.8]Ferrocenophan **53**.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Darstellung der [1.1]Ferrocenophane 17 und 31

Frühere Publikationen von KATZ *et al.* und WATTS präsentierten die Synthese erster [1.1]Ferrocenophane. Deprotonierung des Dicyclopentadienylmethans (**32**) mit Butyllithium und anschließender Zugabe von Eisen(II)chlorid, bzw. FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit 1,1'-Ferrocendicarbonsäuredichlorid (**30**) und Ferrocen (**1**) bildeten [1.1]Ferrocenophan **17** und **31** in geringer Ausbeute. Die bewährteste Methode stellten CASSENS *et al.* vor, die für ihren Syntheseweg 1,1'-Difulvenylferrocen **33** als Startmolekül wählten (vgl. Kapitel 1.4, Schema 12).

Die Synthese des 1,1'-Difulvenylferrocens **33** begann mit der Darstellung des Aminofulvens **55**. Diese Verbindung kann über die Reaktion zwischen Natriumcyclopentadienid (**56**) und *N,N*-Dimethylformamid-Dimethylsulfat (**57**) mit Ausbeuten zwischen 80-95 % synthetisiert werden (Schema 23).^[52] Jedoch konnte die genannte Ausbeute nicht reproduziert werden.^[54] Aufgrund der aufwendigen Handhabung des luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Natriumcyclopentadienids (**56**) wurde ein alternativer Syntheseweg gewählt. 2001 veröffentlichte LUO die Synthese von **55** aus Cyclopentadien (**3**) und Dimethylformamid Dimethylacetal (**58**). Dieser Ansatz wurde ebenfalls in dieser Arbeit gewählt und das Aminofulven **55** erfolgreich mit 81 % Ausbeute isoliert.^[55]



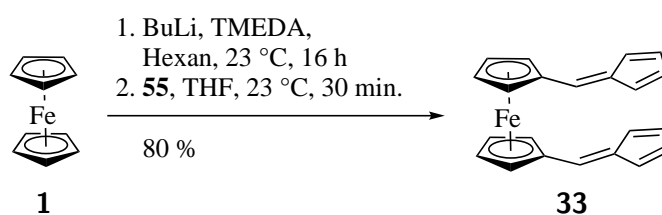
Schema 23 Mögliche Synthesewege zum Aminofulven **55**.^[48,52]

In Schema 24 sind verschiedene Varianten zur Herstellung des 1,1'-Difulvenylferrocens **33** zusammengefasst und von CASSENS *et al.* durchgeführt worden. Ein Syntheseweg erfolgt über die Umsetzung von Natriumcyclopentadienid (**56**) und 6-(Dimethylamino)fulven (**55**) zum Fulvenylcyclopentadienid-Anion **59**, welches *in situ* mit Eisen(II)chlorid-Tetrahydrofuran-Addukt zu **33** reagiert. Die gängigste und erfolgreichste Methode ist die Reaktion zwischen 1,1'-Dilithioferrocen-Komplex **4** und 6-(Dimethylamino)fulven (**55**). Neben der hohen Ausbeute zwischen 80-88 % hat dieser Syntheseweg den Vorteil, dass Ferrocen (**1**) als Ausgangsverbindung leicht zugänglich ist und der Umgang mit dem reaktiven Natriumcyclopentadienid (**56**) vermieden werden kann.^[36]



Schema 24 Mögliche Synthesewege zum 1,1'-Difulvenylferrocen **33**.^[36]

In Rahmen dieser Arbeit wurde 1,1'-Difulvenylferrocen **33** nach Vorschrift von CASSENS synthetisiert.^[36] Hierfür wurde zunächst Ferrocen (**1**) mit Butyllithium in den 1,1'-Dilithioferrocen-Komplex **4** überführt. Die Zugabe des Aminofulvens **55** zu dem Komplex **4** ergab nach säulenchromatografischer Reinigung 1,1'-Difulvenylferrocen **33** in guter Ausbeute von 80 % (Schema 25).

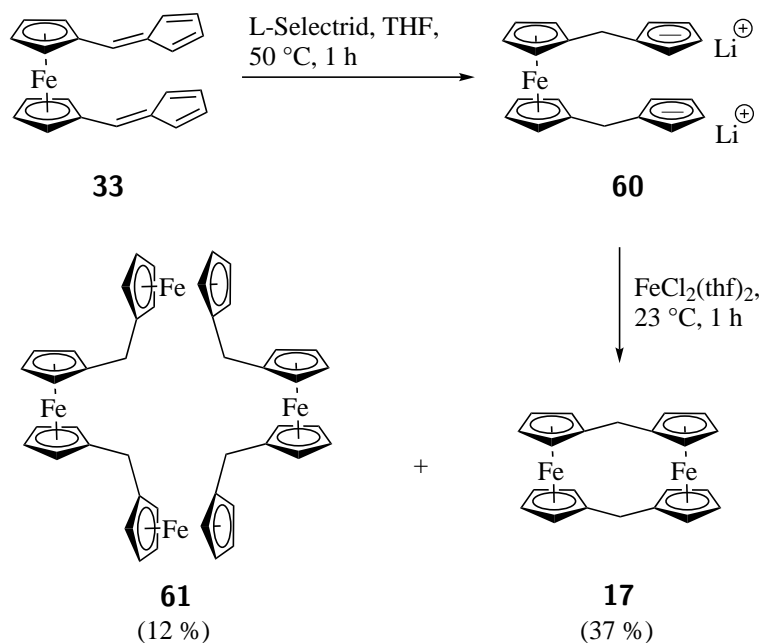


Schema 25 Synthese des 1,1'-Difulvenylferrocens **33**.^[36]

Reduktion des 1,1'-Difulvenylferrocens **33** und anschließende Umsetzung mit einem Eisen(II)-Salz führte zur Bildung des [1.1]Ferrocenophans (**17**). CASSENS *et al.* verwendeten zunächst LAH als Reduktionsmittel. Nach der Zugabe von Eisen(II)chlorid stellten sie fest, dass das Eisen(II)-Salz durch das gebildete Aluminium(III)hydrid zu elementarem Eisen reduziert und somit vom [1.1]Ferrocenophan (**17**) nur 5-10 % Ausbeute erhalten wurde. Mit Lithiumtriethylborhydrid variierte die Ausbeute zwischen 15-50 %. Diese waren jedoch nicht reproduzierbar. Als Nebenprodukt wurde Trialkylborhydrid gebildet, das nach der Zugabe des Eisen(II)-Salzes nicht weiter an dem Reaktionsverlauf teilnahm. L-Selectrid erwies sich als das erfolgreichste Reduktionsmittel und führte zu Ausbeuten zwischen 30-46 %.^[36]

Die Synthese des [1.1]Ferrocenophans (**17**) wurde ebenfalls nach dem Protokoll von CASSENS durchgeführt (Schema 26). Nach Zugabe von L-Selectrid fiel das Lithiumsalz **60** als oranger

Feststoff aus und wurde in Tetrahydrofuran gelöst. Im nächsten Schritt wurde unter erhöhter Verdünnung gearbeitet. Dadurch sollte die intramolekulare Reaktion gegenüber der intermolekularen Reaktion begünstigt werden. Nachfolgende Aufarbeitung und Reinigung unter Argonatmosphäre lieferte **17** in 37 % Ausbeute.



Schema 26 Synthese von [1.1]Ferrocenophan (**17**) und [1.1.1.1]Ferrocenophan (**61**).^[36,52]

Neben [1.1]Ferrocenophan **17** wurde zusätzlich [1.1.1.1]Ferrocenophan (**61**) mit 12 % Ausbeute erhalten. Die Bildung von **61** ist bei dieser Reaktion bekannt.^[56] Es konnten gelbe, stäbchenförmige Einkristalle isoliert werden, die bislang nicht kristallographisch analysiert worden waren (Abbildung 3). **61** kristallisiert in der Raumgruppe $P 1 2_1 / c 1$ im monoklinen Kristallsystem. In Tabelle 1 sind ausgewählte Atomabstände aufgelistet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Ferrocen-Einheiten verdreht zueinander stehen und somit die Coplanarität aufgehoben ist. Im Vergleich zu [1.1]Ferrocenophan (**17**), in dem der Fe–Fe Abstand 4.8(2) pm beträgt, ist er in **61** zwischen 585.5(2)–633.8(3) pm.^[27] Der Fe–Fe Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Eisenatomen liegt in Fe01–Fe03 bei 871.8(3) pm und in Fe02–Fe04 bei 835.2(3) pm. Der C–C-Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringen, wie in C17–C23 oder C28–C34, liegt bei 250.4(7)–255.0(6) pm und ist verglichen mit dem C–C-Abstand in **17** mit 261.8–262.8 pm kleiner.^[27]

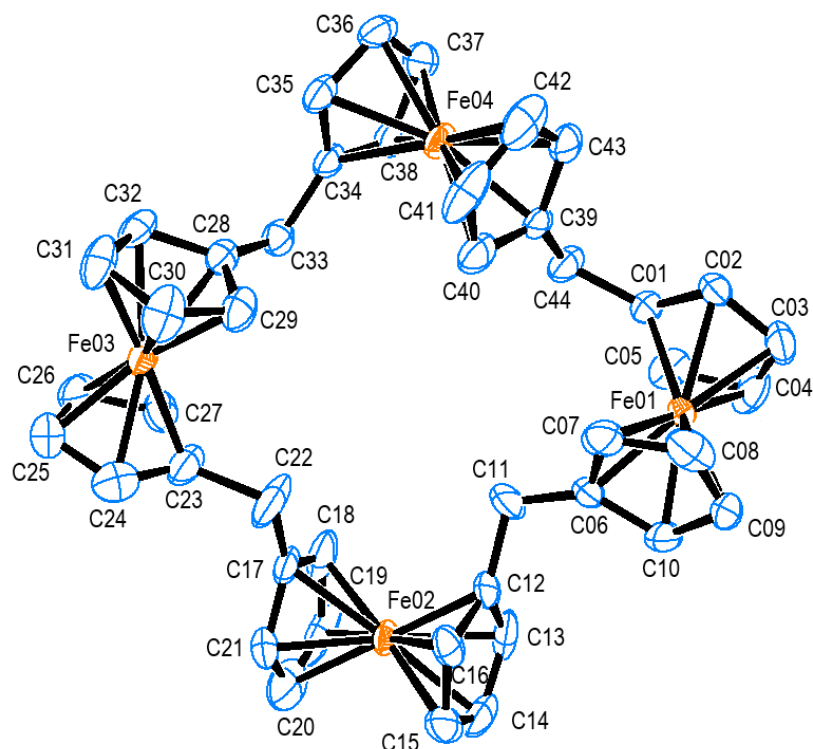


Abbildung 3 Kristallstruktur des [1.1.1.1]Ferrocenophans (**61**). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1 Ausgewählte Atomabstände des [1.1.1.1]Ferrocenophan (**61**).

Atomabstand [pm]			
Fe01–Fe02	628.3(3)	Fe01–Fe03	871.8(3)
Fe01–Fe04	585.5(2)	Fe02–Fe04	835.2(3)
Fe02–Fe03	633.8(3)	C17–C23	250.4(7)
Fe03–Fe04	587.9(2)	C28–C34	255.0(6)

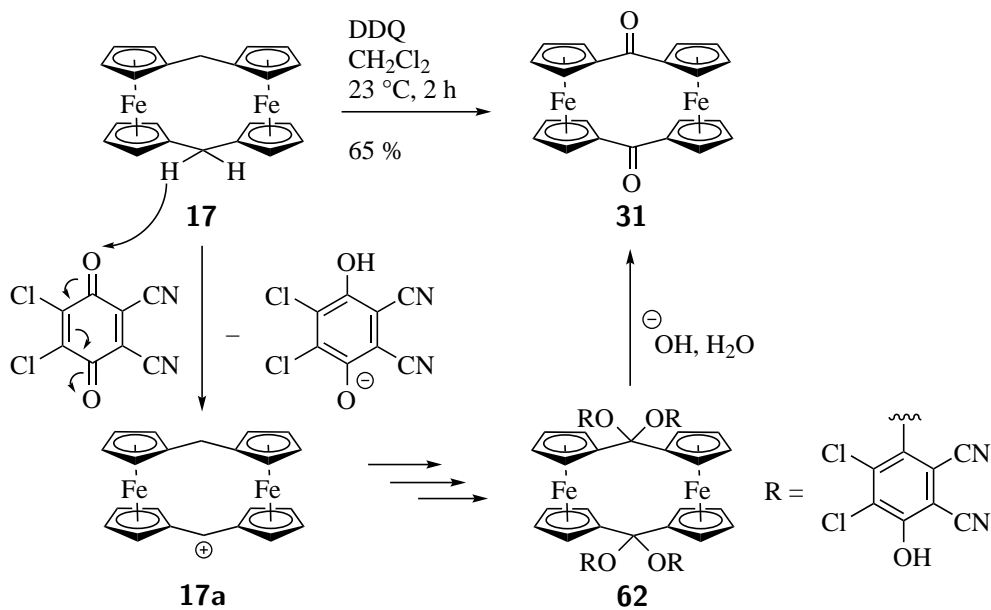
In Tabelle 2 sind die Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel angegeben. Die C–C-Bindungslängen in den Cyclopentadienyl-Liganden liegen zwischen 138.0(7)-143.4(6) pm und die Bindungslängen zwischen einem Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatom und einem verbrückenden Kohlenstoffatom liegen zwischen 152.2(8) und 149.0(6) pm. Die Bindungswinkel zwischen zwei verschiedenen Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen und dem verbrückenden Kohlenstoffatom der Methylengruppe sind in **61** mit 110.9(1)-115.7(0)° kleiner als im [1.1]Ferrocenophan **17** mit 121.3(2)-121.9(9)°. [27] Der Torsionswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe in **61** liegt zwischen 5.5(7)-33.9(6)°.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel des [1.1.1.1]Ferrocenophans (**61**). X_{cent} : Centroid des Cyclopentadienyl-Ligandes.

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C20–C21	138.0(7)	C28–C33–C34	115.3(0)	C01– X_{cent} – X_{cent} –C07	27.0(3)
C34–C38	143.4(6)	C01–C44–C39	115.7(0)	C17– X_{cent} – X_{cent} –C16	33.9(6)
C17–C22	149.0(6)	C07–C11–C12	110.9(1)	C28– X_{cent} – X_{cent} –C27	6.4(4)
C06–C11	152.2(8)	C17–C22–C23	112.5(2)	C34– X_{cent} – X_{cent} –C40	5.5(7)

[1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) ist neben [1.1]Ferrocenophan (**17**) eine geeignete Ausgangsverbindung für die Synthese neuer funktionalisierter [1.1]Ferrocenophan-Derivate. Synthetisch lässt sich **31** über eine FRIEDEL-CRAFTS Acylierung von 1,1'-Ferrocendicarbonsäuredichlorid (**30**) und Ferrocen (**1**) mit Aluminium(III)chlorid darstellen (vgl. Kapitel 1.4, Schema 12).^[19,46] Nachteil dieser Reaktion ist die geringe Ausbeute von 4 %.

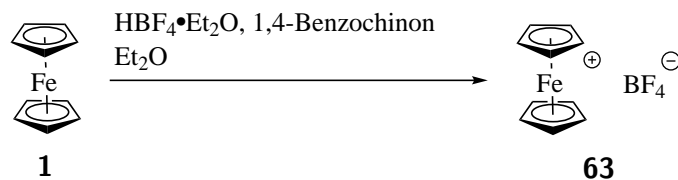
Das [1.1]Ferrocenophan **31** wurde nach dem Protokoll von GARABATOS *et al.* synthetisiert, bei der die Literaturlausbeute 76 % beträgt. Im Vergleich dazu wurden in dieser Arbeit 65 % der Verbindung **31** isoliert (Schema 27). Die Bildung des [1.1]Ferrocenophans **31** ist auf eine oxidativen Dehydrogenierung durch 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) zurückzuführen. Mechanistisch erfolgt eine Hydrid-Abstraktion von **17**, sodass das [1.1]Ferrocenophan-Kation **17a** gebildet wird. Anschließend finden unter Bildung des Intermediates **62** drei weitere Hydrid-Abstraktionen statt. Nach basisch-wässriger Aufarbeitung wird **62** zum [1.1]Ferrocenophan **31** umgesetzt (Schema 27).



Schema 27 Synthese des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31) über Oxidation mit DDQ.^[48,52]

2.2 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31)

Die reversible Bildung eines Ferrocenium-Kations durch oxidierende Elektrophile oder Säuren ist bereits in der Literatur bekannt.^[5] So kann beispielsweise das Ferrocenium-Tetrafluorborat **63** ausgehend von Ferrocen (**1**) und 1,4-Benzochinon in Gegenwart von Tetrafluorbor-säure-Diethyletherat hergestellt werden (Schema 28).^[57]

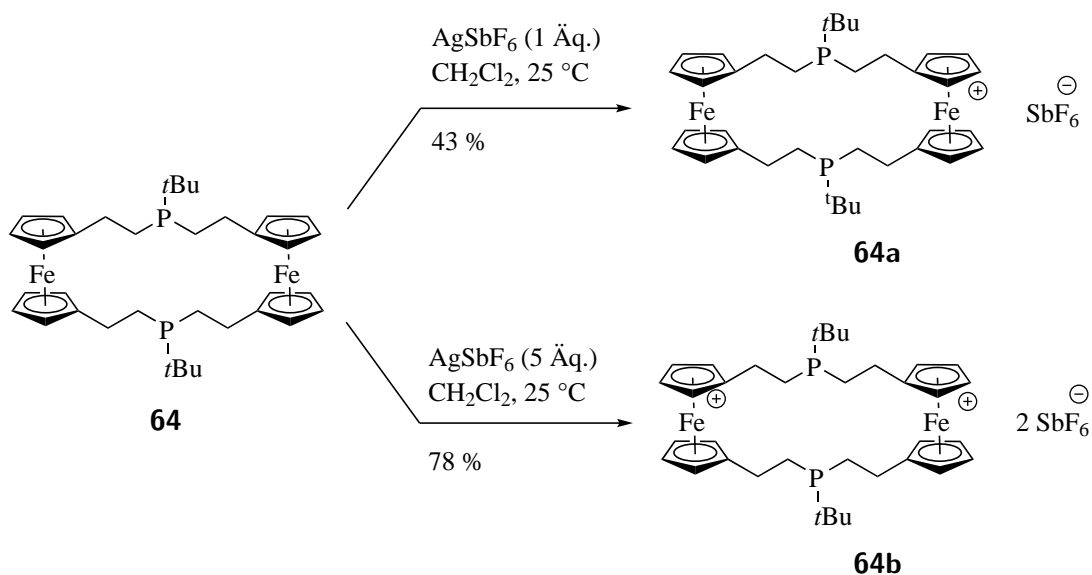


Schema 28 Bildung des Ferrocenium-Tetrafluorborats (**63**).^[57]

Auch gemischt valente [n.n]Ferrocenophane wurden bereits in der Literatur beschrieben. So publizierten WERNER *et al.* die Synthese des [5.5]Ferrocenophans **64** und dessen Oxidation zu dem einfach oxidierten Produkt **64a** und dem zweifach oxidierten Produkt **64b** (Schema 29).^[58]

Die Zugabe von einem Äquivalent Silber(I)hexafluoroantimonat in einer Lösung aus [5.5]Ferrocenophan **64** in Dichlormethan lieferte einen dunkelgrünen, amorphen Feststoff, welcher vermutlich das einfach oxidierte Produkt **64a** war. Das zweifach oxidierte Produkt **64b** wurde

durch die Umsetzung von **64a** und fünf Äquivalente Silber(I)hexafluoroantimonat als blauer, amorpher Feststoff isoliert. Der Beweis der Existenz von **64a** und **64b** stellte sich als Herausforderung dar. Eine Analyse über NMR-Spektroskopie war für beide [1.1]Ferrocenophane nicht möglich, da sie paramagnetisch sind und sich deswegen nicht durch gängige NMR-spektroskopische Methoden analysieren ließen. Über massenspektrometrische Untersuchungen wurde nur der $[M^+]$ -Peak für **64a** gefunden.^[58]

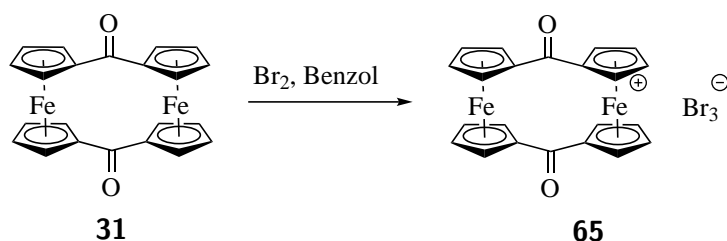


Schema 29 Oxidation des [5.5]Ferrocenophans **64** mit Silber(I)hexafluoroantimonat zu **64a** und **64b**.^[58]

Ein Indiz für die Existenz beider oxidierten [5.5]Ferrocenophan-Derivate **64a** und **64b** zeigte sich über die Mößbauer-Spektren. Ein essentieller Anwendungsbereich der Mößbauer-Spektroskopie liegt in der Unterscheidung zwischen zwei- und dreiwertigem Eisen. Die Analyse über Mößbauer-Spektroskopie zeigte, dass es sich bei **64a** um eine gemischt valente Verbindung handelte, in der sowohl ein Fe(II) - als auch ein Fe(III) -Kern im Molekül vorlag. Für **64b** war nur ein Fe(III) -Kern zu beobachten, was darauf hinwies, dass beide Eisenkerne oxidiert worden waren.^[58]

Über NIR- und Mössbauerspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die einfach oxidierten Produkte vom [0.0]Ferrocenophan (**16**) und [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) gemischt valente Salze der Klasse 3 sind und somit eine gleichmäßige Ladungsverteilung im gesamten Molekül vorliegt (s. Kapitel 1.3).^[32–34] Durch gezielte Oxidation eines Eisenkerns an Ferrocenophanen wie **16** und **18** besteht die Möglichkeit einen Elektronentransport zu gewährleisten. Diese Eigenschaft ist vor allem in der molekularen Elektronik von besonderem Interesse. Es wäre entsprechend denkbar, dass das [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) durch Oxidation eines Eisenkerns auch ähnliche Eigenschaften wie **16** und **18** aufweist.

Die Ein-Elektronen Oxidation an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) wurden bereits von WATANABE *et al.* durchgeführt.^[59] Sie beobachteten, dass nur mit Brom eine Oxidation möglich war, während DDQ und Iod nicht zu einer Oxidation führten, sondern vermutlich an **31** koordinieren. Als Grund wurde das hohe Oxidations-Potential von **31** genannt.^[59] Weder Temperatur noch Ausbeute der Reaktion wurden angegeben.

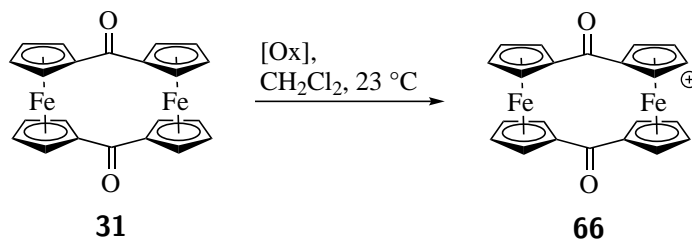


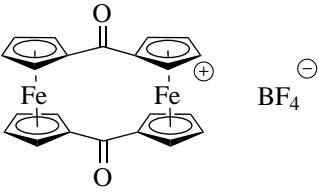
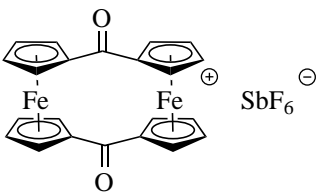
Schema 30 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (**31**) mit Brom.^[59]

Das einfach oxidierte [1.1]Ferrocenophan **65** wurde Mößbauer-spektroskopisch näher untersucht. Erste Analysen zeigten, dass eine Ladungsdelokalisierung über die verbrückenden Kohlenstoffatome hinweg nicht stattfindet, sodass die einzelnen Ferrocen-Einheiten im [1.1]-Ferrocenophan **65** voneinander isoliert sind. Bei einer Temperatur von 78 K weist die Quadrupolaufspaltung ein großes und kleines Dublett mit $\Delta E_Q = 2.12$ bzw. 0.35 mms^{-1} auf. Die zwei Dubletts deuten darauf hin, dass die beiden Eisen(II)- und Eisen(III)-Kerne nicht miteinander wechselwirken und entsprechend in **31** keine gleichmäßige Ladungsverteilung im Molekül vorliegt.^[59]

In dieser Arbeit wurden weitere Oxidationsversuche von [1.1]Ferrocenophan **31** durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Ergebnisse mit denen von WATANABE *et al.* vergleichbar sind. Erste Oxidationsversuche mit dem [1.1]Ferrocenophan **31**, 1,4-Benzochinon und Tetrafluorborsäure-Diethyletherat wurden in Tetrahydrofuran durchgeführt, in dem keine Ein-Elektronen-Oxidation beobachtet werden konnte. Ein möglicher Grund liegt an der mäßigen Löslichkeit von **31** im verwendeten Lösungsmittel. Dichlormethan erwies sich als geeignetes Lösungsmittel, in dem **31** vollständig gelöst werden konnte. Nach der Zugabe von 1,4-Benzochinon und Tetrafluorborsäure-Diethyletherat konnte eine quantitative Umsetzung zum [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium (**66a**) verzeichnet werden. Dieser Umsatz ist zusätzlich durch einen Farbumschlag vom rosaroten [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) zum dunkelgrünen [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium (**66a**) zu beobachten. Alle weiteren Oxidationsversuche wurden in Dichlormethan bei 23 °C durchgeführt. Die verwendeten Oxidationsmittel sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (**31**).



Eintrag	Oxidationsmittel [Ox]	Produkt, Ausbeute
1	$\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 1,4-Benzochinon	 66a 100%
2	AgSbF_6	 66b 100%
3	H_2O_2	–
4	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$	–
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	–
6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	–

Unter Verwendung von Silber(I)hexafluoroantimonat wurde eine Umsetzung zum [1.1]Ferrocenophan-Derivat **66b** beobachtet (Tabelle 3, Eintrag 2). Für **66a** und **66b** konnte ein dunkelgrüner Feststoff isoliert werden, welcher sich bei Zugabe eines nicht entgast und nicht getrockneten Lösungsmittels wie Chloroform zunächst suspendieren ließ. Im Verlauf von zwei Stunden war kein grüner Feststoff zu beobachten, stattdessen lag eine rosa gefärbte Lösung vor, die nach massenspektrometrische Untersuchung als das [1.1]Ferrocenophan **31** identifiziert wurde. Bei der Verwendung weiterer Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Cer(IV)ammoniumnitrat, Natriumpercarbonat oder Kaliumdichromat blieb die Reaktion zum [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium (**66**) vollständig aus (Tabelle 3, Einträge 3-6).

In den Massenspektren der [1.1]Ferrocenophane **66a** und **66b** können die $[M^+]$ -Peaks mit $m/z = 423.9845$ (ber. 423.9849) für **66a**, bzw. mit $m/z = 423.9850$ (ber. 423.9849) für **66b** gefunden werden. Die entsprechenden Anionen von **66a** und **66b** konnten im Massenspektrum nicht detektiert werden. Es war nicht möglich von beiden [1.1]Ferrocenophan-Derivaten NMR-Spektren aufzunehmen, da es sich um paramagnetische Verbindungen handelt. In beiden IR-Spektren der isolierten Produkte liegen die Valenzschwingungen der Carbonylgruppen bei 1624 cm^{-1} für **66a**, bzw. bei 1618 cm^{-1} für **66b** und weisen im Vergleich zu der Neutralverbindung **31** mit 1609 cm^{-1} eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen auf. Als Begründung dient vermutlich die elektronenziehende Ferrocenium-Gruppe am einfach oxidierten [1.1]Ferrocenophan, welche sich wiederum auf die elektronischen Eigenschaften und in diesem Fall auf die Bindungsstärke der Carbonylgruppe auswirkt.

In Kooperation mit Prof. Dr. Franz Renz vom Institut für Anorganische Chemie in Hannover wurde **66a** Mößbauer-spektroskopisch untersucht. Im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) mit einer Isomerieverschiebung von 0.43 mms^{-1} und eine Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 2.18 mms^{-1} sind bei **66a** zwei Dubletts im Mößbauer-Spektrum abgebildet (Abbildung 4).^[54]

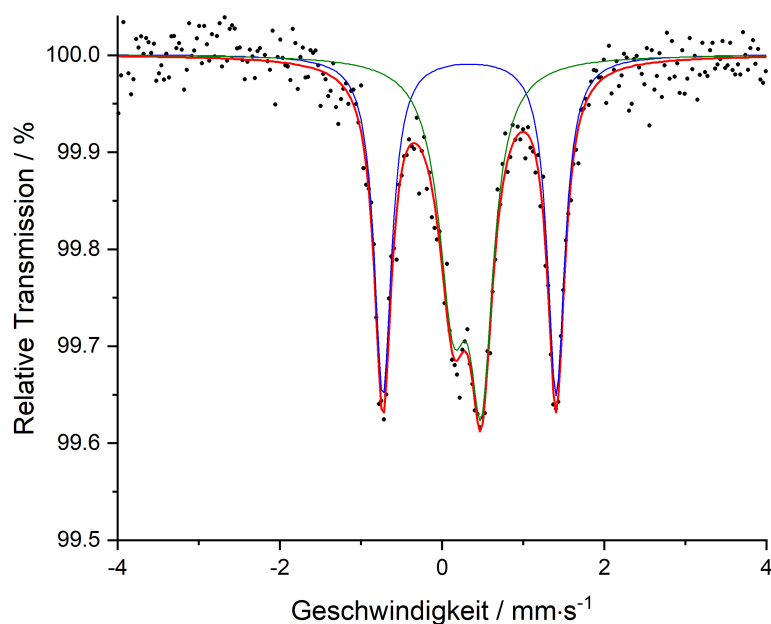


Abbildung 4 Rote Kurve: ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum des [1.1]Ferrocenophans **66a** bei 298 K. Blaue Kurve: Kurvenverlauf des Fe(II)-Kerns von **66a**. Grüne Kurve: Kurvenverlauf des Fe(III)-Kerns von **66a**.

Die Oxidation mit 1,4-Benzochinon und Tetrafluorborsäure-Diethyletherat zu dem entsprechenden einfach oxidierten [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tetrafluoroborat (**66a**) zeigt im Vergleich zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tribromid **65** eine ähnliche Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung (vgl. Tabelle 4). Neben einem großen Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 2.14 mms^{-1} für den Eisen(II)-Kern und einem kleinen Dublett mit $\Delta E_Q = 0.35 \text{ mms}^{-1}$ für den Eisen(III)-Kern weist dieses ^{57}Fe -Mößbauer-Spektrum darauf hin, dass zwei verschiedenen Eisenkernen vorliegen müssen (Tabelle 4). Beide Quadrupolaufspaltungen des [1.1]Ferrocenophans **66a** ähneln sich mit den des Ferrocens (**1**, $\Delta E_Q = 2.36 \text{ mms}^{-1}$) und des Ferrocenium-Ions (**63**, $\Delta E_Q = 0.08 \text{ mms}^{-1}$), was darauf hindeutet, dass in **66a** zwei unterschiedliche Eisenkerne vorliegen.^[35]

Tabelle 4 ^{57}Fe -Mößbauer-Daten der [1.1]Ferrocenophane **31**, **65** und **66a**.

Verbindung	Quadrupolaufspaltung ΔE_Q [mm·s ⁻¹]	Isomerieverschiebung [mm·s ⁻¹]
31 ^[54]	2.18	0.43
65 ^{[59]*}	2.12	0.51
	0.35	0.50
66a	2.14	0.45
	0.35	0.42

*bei -78 K aufgenommen

Über cyclovoltammetrische Messungen können Informationen über das Redoxverhalten einer Verbindung gewonnen werden. So lässt sich beispielsweise unterscheiden, ob reversible oder irreversible Redox-Prozesse vorliegen. Das [1.1]Ferrocenophan **31** wurde elektrochemisch untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 5 zusammengefasst. Bei dem [1.1]Ferrocenophan **31** konnten zwei reversible Redoxprozesse beobachtet werden. Beide Redoxprozesse haben ein Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -0.150 \text{ V}$ und $E_{1/2} = 0.241 \text{ V}$ (vgl. Tabelle 5).^[54]

Tabelle 5 Cyclovoltammetrische Daten des [1.1]Ferrocenophans **31** mit dem anodischen Spitzenpotential E_{pa} , dem kathodischen Spitzenpotential E_{pc} und dem Halbstufenpotential $\Delta E = (E_{pa} + E_{pc})/2$. **31** wurden in Dichlormethan bei 23 °C gemessen. Scanrate $\nu = 100 \text{ mV/s}$, $c(\text{TBAP}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in Dichlormethan, $c([\text{1.1}]\text{Ferrocenophan } \mathbf{31}) = 0.005 \text{ mmol/L}$, $T = 296 \text{ K}$, Messung gegen das Redox-Paar FcH/FcH^+ .^[54]

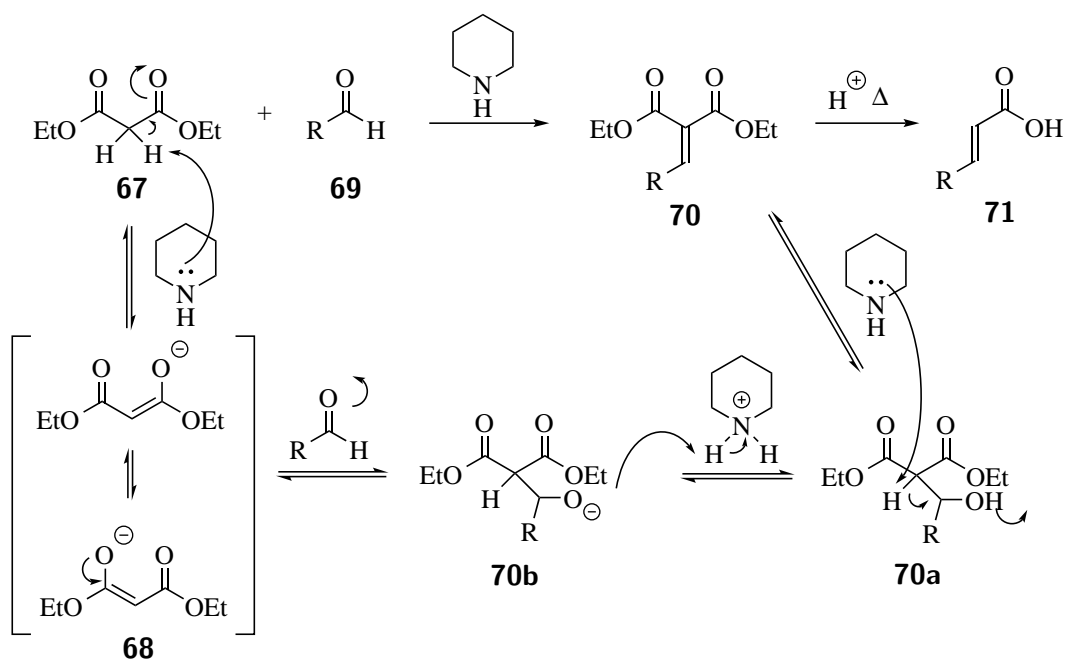
E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
0.077	-0.376	0.453	-0.150
0.335	0.147	0.188	0.241

Das [1.1]Ferrocenophan **66a** wurde mit einem zehnfachen Überschuss an Oxidationsmittel synthetisiert und zeigte im Mößbauer-Spektrum, die Existenz eines Eisen(II)- und Eisen(III)-Kerns. Somit war die Synthese eines zweifach oxidierten [1.1]Ferrocenophans **66a** mit einem Überschuss an Oxidationsmittel nicht möglich.

Das Mößbauer-Spektrum weist bereits darauf hin, dass das einfach oxidierte [1.1]Ferrocenophan **66a** zwei unterscheidbare Eisen-Kerne besitzt und entsprechend **66a** keine gemischt valente Verbindung der Klasse 3 ist und somit nicht im gesamten Molekül gleichmäßig delokalisiert ist. Weitere Analysemethoden wie NIR-Spektroskopie können die fehlende Existenz eines gleichmäßig delokalisierten von **66a** weiter untermauern.

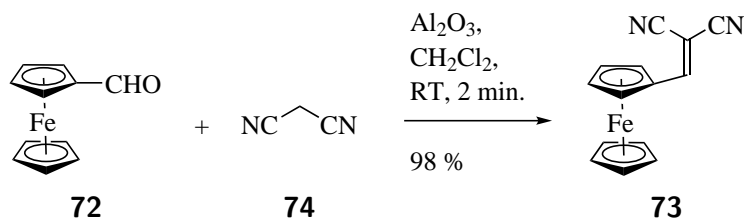
2.3 KNOEVENAGEL-Kondensation an Ferrocen-Derivaten

In 1898 publizierte Emil Knoevenagel die Kondensation von Malonsäure mit verschiedenen Aldehyden unter der Verwendung von Aminen als Base. Die Reaktion wurde zu einem späteren Zeitpunkt nach ihm benannt.^[60] Sie ist eine Reaktion zwischen einer CH-aciden Methylene-Verbindung und einer Carbonylkomponente, wie einem Aldehyd oder Keton, und führt zum ungesättigten Kondensationsprodukt (Schema 31). Die Reaktion verläuft über die Enol-Form des Diesters. Die Base, im dargestellten Schema 31 Piperidin, abstrahiert ein Proton an der C,H-aciden Methylengruppe von **67**. Das entstandene Enol **68** kann als Nukleophil die Carbonylgruppe des Aldehydes **69** angreifen, ein Alkohol (**70a**) als Zwischenprodukt entsteht. Nach Wasserabspaltung bildet sich das ungesättigte Kondensationsprodukt **71**.



Schema 31 Mechanismus der KNOEVENAGEL-Kondensation.^[60]

Die KNOEVENAGEL-Kondensationen eines Ferrocen-Derivats, beispielsweise an einem methylenaktivierten Substrat wie Ferrocencarbaldehyd (**72**), wurden bereits in der Vergangenheit von STANKOVIC *et al.* durchgeführt. Sie lieferten im Fall der Bildung des Ferrocen-Derivates **73** gute Ausbeuten von bis zu 98 % (Schema 32). Deren KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte wurden zum Beispiel im Bereich der nicht lineare Optik (NLO) näher analysiert.^[61]



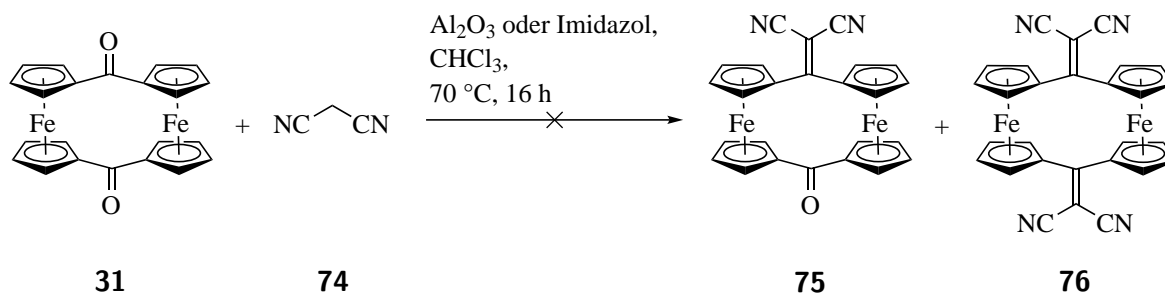
Schema 32 Synthese der Ferrocen-Verbindung **73** über eine KNOEVENAGEL-Kondensation von Ferrocencarbaldehyd (**72**) und Malonsäuredinitril **74**.^[61]

Weitere KNOEVENAGEL-Kondensationen an anderen Ferrocen-Derivaten, wie 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (**15**), sind in der Literatur nicht erwähnt. Die Synthese neuer [1.1]Ferrocenophane über eine KNOEVENAGEL-Kondensation werden im folgenden Kapitel näher beschrieben.

2.3.1 KNOEVENAGEL-Kondensation an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)

[1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) dient mit seinen zwei Carbonylgruppen als geeignete Ausgangsverbindung zur Herstellung weiterer [1.1]Ferrocenophan-Derivate. Von besonderem Interesse sind hierbei Funktionalisierungen, die das konjugierte System im Ferrocenophan beibehalten und zusätzlich durch funktionelle Gruppen chemisch und physikalisch beeinflussen. Eine KNOEVENAGEL-Kondensation stellt eine gute Möglichkeit dar, die Carbonylgruppen von **31** zu funktionalisieren.

Nachdem 2009 GARABATOS *et al.* die Synthese des [1.1]Ferrocenophans **34** publizierten, wurden mit Beginn dieser Arbeit weitere Funktionalisierungsversuche an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) begonnen. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ermöglicht eine KNOEVENAGEL-Kondensation den Zugang zu ungesättigten Kondensationsprodukten, welche in fortführenden Reaktionen weiter modifiziert werden können. PRZYGODDA startete die ersten KNOEVENAGEL-Kondensationsversuche mit Malonsäuredinitril (**74**) als Substrat. Zu Beginn wurde eine anorganische Base verwendet. Die Zugabe von Aluminiumoxid, wie STANKOVIC an Ferrocencarbaldehyd angewendet hatte, führte zu keiner Umsetzung des Startmaterials **31**.^[61,62] [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) konnte vollständig reisoliert werden. Bei der Reaktion von **31** mit Imidazol als Stickstoffbase konnte ebenfalls keine Produktbildung beobachtet werden, das Startmaterial wurde quantitativ reisoliert (Schema 33).^[62]



Schema 33 Versuch der Synthese der [1.1]Ferrocenophane **75** und **76**.^[62]

Das Ausbleiben der Reaktion kann dadurch erklärt werden, dass die beiden Ferrocen-Einheiten am [1.1]Ferrocenophan als elektronenreiche Substituenten das Carbonyl-Kohlenstoffatom stabilisieren und daraus resultierend die Elektrophilie dieses Kohlenstoffatoms herabsetzen.

Auf Basis der Kristallstruktur, welche von GARABATOS *et al.* generiert wurde, konnte eine Dichtefunktionaltheorie-Kalkulation (DFT-Kalkulation) des [1.1]Ferrocenophans **31** generiert werden und weitere Aussagen zu der Reaktivität des Carbonyl-Kohlenstoffatoms getroffen werden.^[48] Die Gasphasenberechnung wurde mit der Software Gaussian^[63] und der Funktion PBE0^[64-66] mit den Basissätzen LANL2DZ^[67-70] und LANL^[67-70] für die Valenz- bzw.

Kernelektronen des Eisens durchgeführt. Für alle anderen Atome wurde der Basissatz 6-311+G(d,p) angewendet.^[71-73] Interessanterweise weicht die berechnete Struktur des [1.1]Ferrocenophans **31** von ihrer Kristallstruktur ab. Die Ferrocen-Einheiten in der berechneten Struktur sind leicht gegeneinander verdreht, während sie in der Kristallstrukturanalyse eine vernachlässigbare Verdrehung gegeneinander aufweisen (Abbildung 5). Im HOMO und HOMO-1 befindet sich die Elektronenverteilung vorwiegend an den Ferrocen-Einheiten, während im LUMO die Elektronendichte vermehrt um die Carbonylgruppe verteilt ist. Mittels der DFT-Berechnung wurde für das HOMO ein Wert von -6.44 eV bestimmt, das HOMO-1 liegt bei -6.49 eV. Das LUMO hat eine Energie von -1.76 eV, die HOMO-LUMO-Lücke beträgt 4.68 eV.

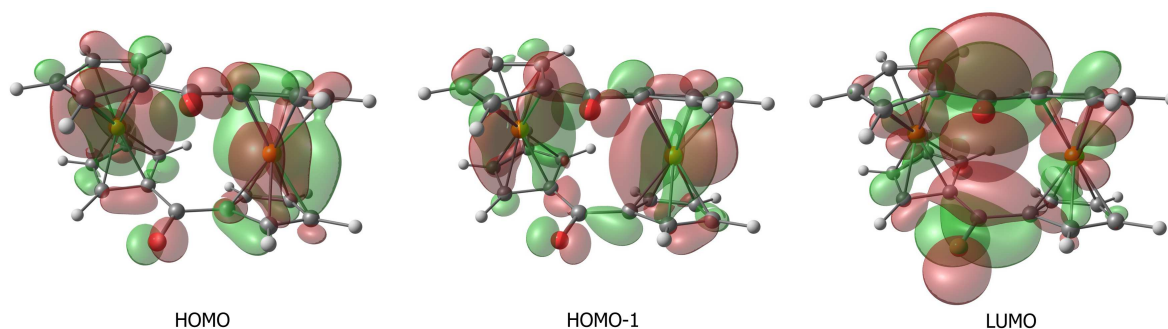


Abbildung 5 Orbitale des [1.1]Ferrocenophans **31**. Die Farbe der Isofläche bezieht sich auf das Vorzeichen der Phase des Orbitals, positiv = rot; negativ = grün. Hellgrau: Wasserstoffatom; dunkelgrau: Kohlenstoffatom; rot: Sauerstoffatom; orange: Eisenatom.

Über die berechneten Mulliken-Ladungen der einzelnen Atome, welche über die DFT-Berechnung generiert wurde, können Erkenntnisse über die elektronische Ladungsverteilung im Molekül gemacht werden und daraus Informationen über die Reaktivität von **31** gewonnen werden (Abbildung 6). Besonders interessant ist die grüne Färbung der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome C01 und C12. Je stärker grün gefärbt die Atome sind und je höher der Wert der Mulliken-Ladungen ist, desto elektronenärmer und elektrophiler sind diese. Im Fall von [1.1]Ferrocenophan **31** sind für beide Carbonyl-Kohlenstoffatome eine Mulliken-Ladung von -0.02 berechnet worden. Dieser Wert ist ein Indiz dafür, dass die Elektrophilie der Carbonyl-Kohlenstoffatome abgesenkt wurde. Bei anderen Carbonylverbindungen liegt in der Regel für das Carbonyl-Kohlenstoffatom eine Mulliken-Ladung zwischen $0.1-0.2$ vor.^[74,75]

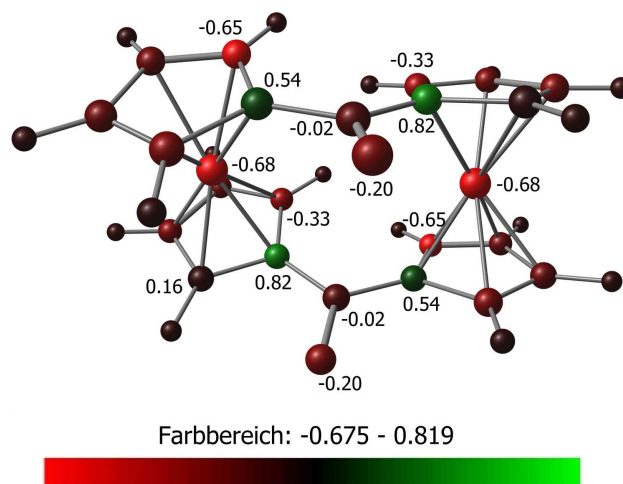
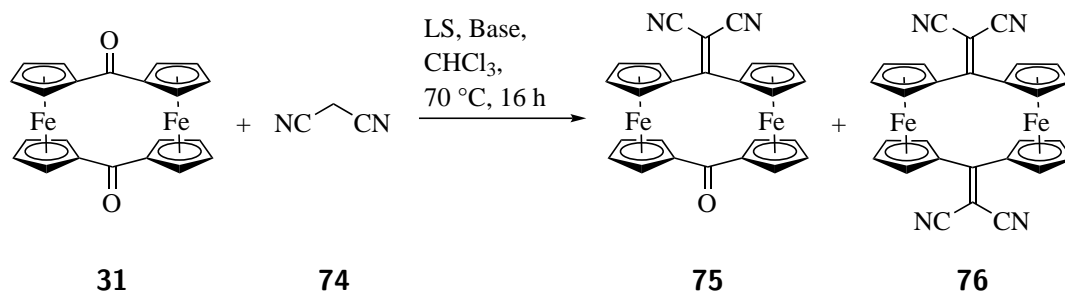


Abbildung 6 Mulliken-Ladungsverteilung des [1.1]Ferrocenophans **31**.

In der Literatur wurden bereits vermehrt Beispiele publiziert, in der eine Lewis-Säure-induzierte KNOEVENAGEL-Kondensation zu einer Steigerung der Ausbeute geführt hat.^[76,77] Der Einfluss einer Lewis-Säure (LS) soll auch in der KNOEVENAGEL-Kondensation von [1.1]Ferrocenophan **31** getestet werden. In Tabelle 6 sind verschiedene Lewis-Säuren und Basen aufgeführt. Alle Reaktionen wurden bei einer Ölbadtemperatur von 70 °C durchgeführt, die Reaktionszeit betrug 16 Stunden. Im ersten Versuch wurde Titan(IV)chlorid als Lewis-Säure und Pyridin als Base verwendet. Unter dieser Reaktionsbedingung konnte das monosubstituierte [1.1]Ferrocenophan **75** in einer Ausbeute von 56 % als dunkelviolette Kristalle isoliert werden. Das zweifach substituierte KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **76** wurde in einer geringen Ausbeute von 2 % als schwarzer Feststoff erhalten (vgl. Tabelle 6, Eintrag 1).^[62] Unter Mikrowellen-Bestrahlung wurde sogar eine Verminderung der Ausbeute von **75** beobachtet.^[62] Die Verwendung der Stickstoffbase TMEDA zeigte keine Umsetzung des Startmaterials **31**, welches quantitativ reisoliert werden konnte (vgl. Tabelle 6, Eintrag 3). Mit Diisopropylamin (DIPA) konnte sowohl **75** mit 30 % als auch **76** mit 14 % Ausbeute isoliert werden (vgl. Tabelle 6, Eintrag 4). Die höchste Ausbeute von 30 % konnte für das zweifach substituierte KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **76** unter Verwendung von Titan(IV)chlorid als Lewis-Säure und *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) als Base erzielt werden (vgl. Tabelle 6, Eintrag 5). Tendenziell konnten eine Ausbeutesteigerung für **76** mit stärkeren Basen erreicht werden (vgl. Tabelle 6, Einträge 4-5).

Tabelle 6 KNOEVENAGEL-Kondensation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (**31**), Malonsäuredinitril (**74**), verschiedenen Basen und Lewis-Säuren.



Eintrag	Lewis-Säure	Base	Ausbeute
1	TiCl ₄	Pyridin	75 (56 %), 76 (2 %) ^[62]
2*	TiCl ₄	Pyridin	75 (15 %) ^[62]
3	TiCl ₄	TMEDA	31 (100 %)
4	TiCl ₄	DIPA	75 (30 %), 76 (14 %)
5	TiCl ₄	DIPEA	76 (30 %)
6	ZrCl ₄	Pyridin	31 (100 %)
7	AlCl ₃	DIPA	75 (52 %), 76 (1 %)
8	ZrCl ₄ (thf) ₂	DIPA	76 (89 %)
9	HfCl ₄ (thf) ₂	DIPA	76 (22 %)

*Mikrowellenbestrahlung, 100 W, 80 °C, 16 h

Auch der Einfluss der verwendeten Lewis-Säuren konnte beobachtet werden. Die Kombination aus Zirkonium(IV)chlorid und Pyridin führte zu keiner Umsetzung des Startmaterials (Tabelle 6, Eintrag 6). Dieses Ergebnis lässt sich auf die mäßige Löslichkeit der Lewis-Säure in Dichlormethan zurückführen. Mit Aluminium(III)chlorid und DIPA konnten 52 % des [1.1]Ferrocenophans **75** und nur 1 % des zweifachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukts **76** isoliert werden (Tabelle 6, Eintrag 7). Eine erhebliche Ausbeutesteigerung von bis zu 89 % für **76** konnte beobachtet werden, wenn das Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex verwendet wurde (Tabelle 6, Eintrag 8). Hafnium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex wurde ebenfalls als Lewis-Säure getestet, jedoch verringerte sich die Produktbildung von **76** auf 22 % (Tabelle 6, Eintrag 9). Verglichen mit Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex kann die geringere Ausbeute von **76** über das Pearson-Konzept (HSAB-Konzept) begründet werden.^[78] Durch den größeren Atomradius des Hafnium-Atomkerns ist die Ladungsdichte

kleiner als im Zirkonium-Atomkern, sodass diese eine geringere Affinität zum Sauerstoffatom der Carbonylgruppe aufweist.

Beide KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte **75** und **76** konnten spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert werden. Über massenspektrometrische Untersuchungen konnte der $[M^+]$ -Peak mit $m/z = 471.9959$ (ber. 471.9961) für **75** gefunden werden. Das Molekülion von **76** wurde im Massenspektrum als $[M^+]$ -Peak mit $m/z = 520.0073$ (ber. 520.0074) identifiziert. Für das [1.1]Ferrocenophan **76** liegt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein AA'BB'-System vor. Das Spektrum zeigt zwei Signale für jeweils acht Cyclopentadienyl-Protonen, die eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.78$ und 5.62 ppm besitzen. Für das [1.1]Ferrocenophan **75** liegen zwei AA'BB'-Systeme vor, bei dem insgesamt vier Signale zu erkennen sind. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta = 4.51$ und 5.33 ppm, bzw. 4.76 und 5.67 ppm für jeweils vier Cyclopentadienyl-Protonen. Sowohl die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppe als auch die Nitrilgruppen von **76** und **75** konnten $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-spektrioskopisch identifiziert werden. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe befindet sich bei $\tilde{\nu} = 1654\text{ cm}^{-1}$. Auch die Valenzschwingung der Nitrilgruppen liegt für **76** und **75** im zu erwartenden Bereich von $\tilde{\nu} = 2210\text{ cm}^{-1}$.

Für [1.1]Ferrocenophan **75** konnte erfolgreich dunkelviolette Einkristalle gezüchtet werden, indem wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet wurden. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P-1 im triklinen Kristallsystem (Abbildung 7). Die Kristallstruktur von **75** weist eine *syn*-Konformation für die verbrückenden Kohlenstoffatome und der Malonsäuredinitrilgruppe auf. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Gegensatz zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) die Ferrocen-Einheiten nicht mehr coplanar zueinander stehen, sondern mit einem Winkel von $29.4(0)^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheiten liegen bei $1.3(4)^\circ$, bzw. $7.1(1)^\circ$, während dieser in **31** eine Neigung zwischen $2.5(0)^\circ$ und $1.6(1)^\circ$ besitzt.^[48] Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen C02- X_{cent} - X_{cent} -C13 beträgt $16.7(8)^\circ$, bei C07- X_{cent} - X_{cent} -C18 liegt der Torsionswinkel bei $26.5(8)^\circ$. In Tabelle 7 sind sowohl ausgewählte Bindungslängen als auch Bindungs- und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **75** aufgelistet (Tabelle 7). Der Atomabstand zwischen beiden Eisenatomen in **75** beträgt $454.9(1)\text{ pm}$. Im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) mit $478.6(2)\text{ pm}$ ist der Fe-Fe Abstand in **75** insgesamt etwas kleiner.^[48]

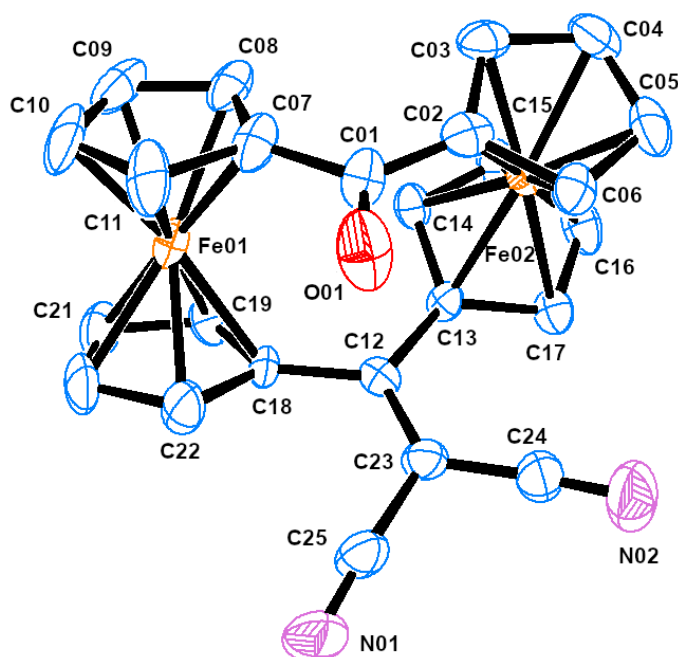


Abbildung 7 Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **75**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 7 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophans **75**.

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]		Diederwinkel [°]	
C01–C07	145.2(1)	C02–C01–C07	123.1(6)	C08–C07–C01–O02	–16.5(7)
C12–C23	137.2(9)	C13–C12–C18	119.2(5)	C11–C07–C01–O01	–22.1(9)
C23–C25	144.8(1)	C25–C23–C24	110.2(1)	C14–C13–C12–C18	–24.4(6)
C01–O01	123.4(9)			C17–C13–C12–C23	–23.7(7)
C25–N01	114.1(1)				

Basierend auf der Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **75** wurde eine DFT-Berechnung durchgeführt (Abbildung 8). Im HOMO und HOMO-1 ist zu erkennen, dass sich die Orbitale vermehrt in den Ferrocen-Einheiten befinden, wobei im HOMO-1 eine deutliche Orbitalverdichtung an einer Malonsäuredinitrilgruppe und entlang der ungesättigten C–C-Bindung vorliegt. Die Orbitale im LUMO können vermehrt an den ungesättigten C–C-Bindungen der Carbonyl- und Malonsäuredinitrilgruppe lokalisiert werden. Das HOMO liegt bei -6.73 eV, während das HOMO-1 einen Wert von -6.78 eV aufweist. Für das LUMO ist eine Energie von -3.98 eV bestimmt worden, daraus resultiert für die HOMO-LUMO-Lücke ein Wert von

2.75 eV. Verglichen mit [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) ist die HOMO-LUMO-Lücke von **75** um 1.93 eV kleiner, sodass eine Reaktion mit dem [1.1]Ferrocenophan **75** bevorzugter stattfindet.

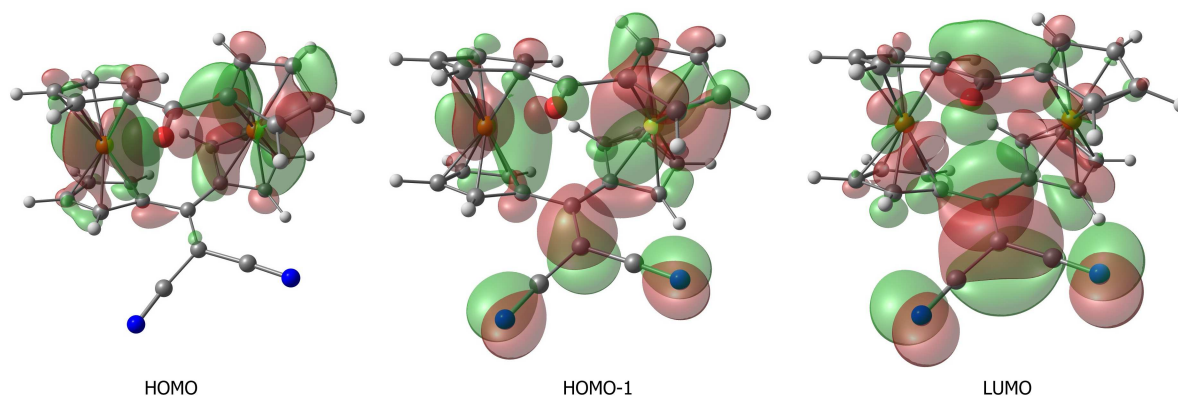


Abbildung 8 Orbitale und Elektronegativität nach der Mulliken-Skala des [1.1]Ferrocenophans **75**. Die Farbe der Isofläche bezieht sich auf das Vorzeichen der Phase des Orbitals, positiv = rot; negativ = grün. Hellgrau: Wasserstoffatom; dunkelgrau: Kohlenstoffatom; rot: Sauerstoffatom; blau: Stickstoffatom; orange: Eisenatom.

Aus den Daten der Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **75** konnte eine DFT-Berechnung generiert werden. Es wurde die Funktion PBE0^[64–66] mit den Basissätzen LANL2DZ^[67–70] und LANL^[67–70] für die Valenz- bzw. Kernelektronen des Eisens und zusätzlich der Basissatz 6-311+G(d,p)^[71–73] für alle anderen Atome angewendet. Mit Hilfe der Berechnungen konnten zusätzlich die Mulliken-Ladungen der Atome des [1.1]Ferrocenophans **75** ermittelt werden (Abbildung 9). Im Vergleich zu [1.1]Ferrocenophan **31** besitzen beide ungesättigte Kohlenstoffatome C12 und C23 eine Mulliken-Ladungen von 1.28, bzw. 1.66 und sind wesentlich elektronenärmer als C01 in **31** (vgl. Abbildung 5). Daraus resultiert, dass mit großer Wahrscheinlichkeit fortführende Reaktionen von [1.1]Ferrocenophan **75** an C12 und C23 stattfinden werden.

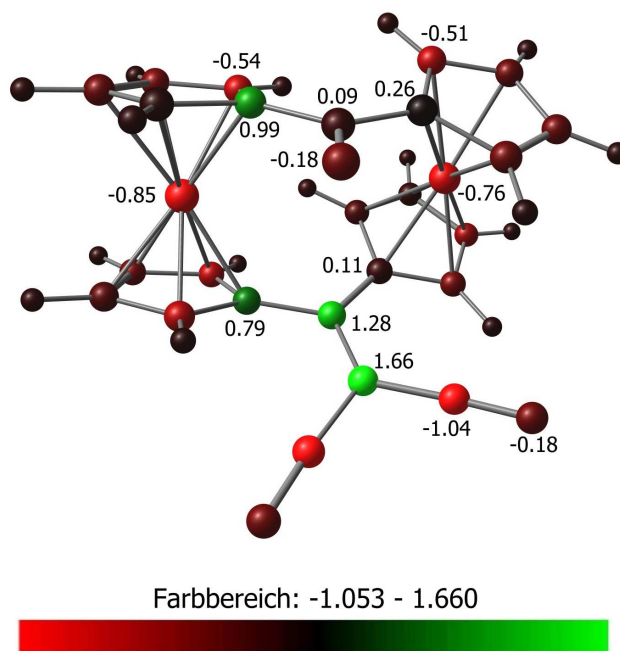


Abbildung 9 Mulliken-Ladungsverteilung des [1.1]Ferrocenophans 75.

2.3.2 Exkurs: CHEMSPEED® – Parallelsynthese neuer [1.1]Ferrocenophane

In Zusammenarbeit mit GATHY wurde ein vollautomatischer Syntheseroboter ASW 2000P der Schweizer Firma CHEMSPEED® für weitere Derivatisierungsversuche mit dem [1.1]Ferrocenophan **31** eingesetzt. Dieser ermöglicht eine Vielzahl an gleichzeitig ablaufender chemischer Reaktionen und bietet vielfältige Einsatzmöglichkeiten in der Fest- und Flüssigphasenchemie. Der Syntheseroboter kann vollautomatisch viele für eine Reaktion erforderlichen Schritte wie beispielsweise die Zugabe von Chemikalien oder Lösungsmitteln, Filtration, entfernen des Lösungsmittels unter verminderten Druck, sowie das Erhitzen unter Rückfluss übernehmen. Je nach Model können auch Feststoffe im Syntheseroboter gehandhabt werden, in der ASW 2000P war nur die Verwendung von Flüssigkeiten möglich. In Abbildung 10 ist der verwendete Syntheseroboter mit seinen Einzelkomponenten abgebildet.

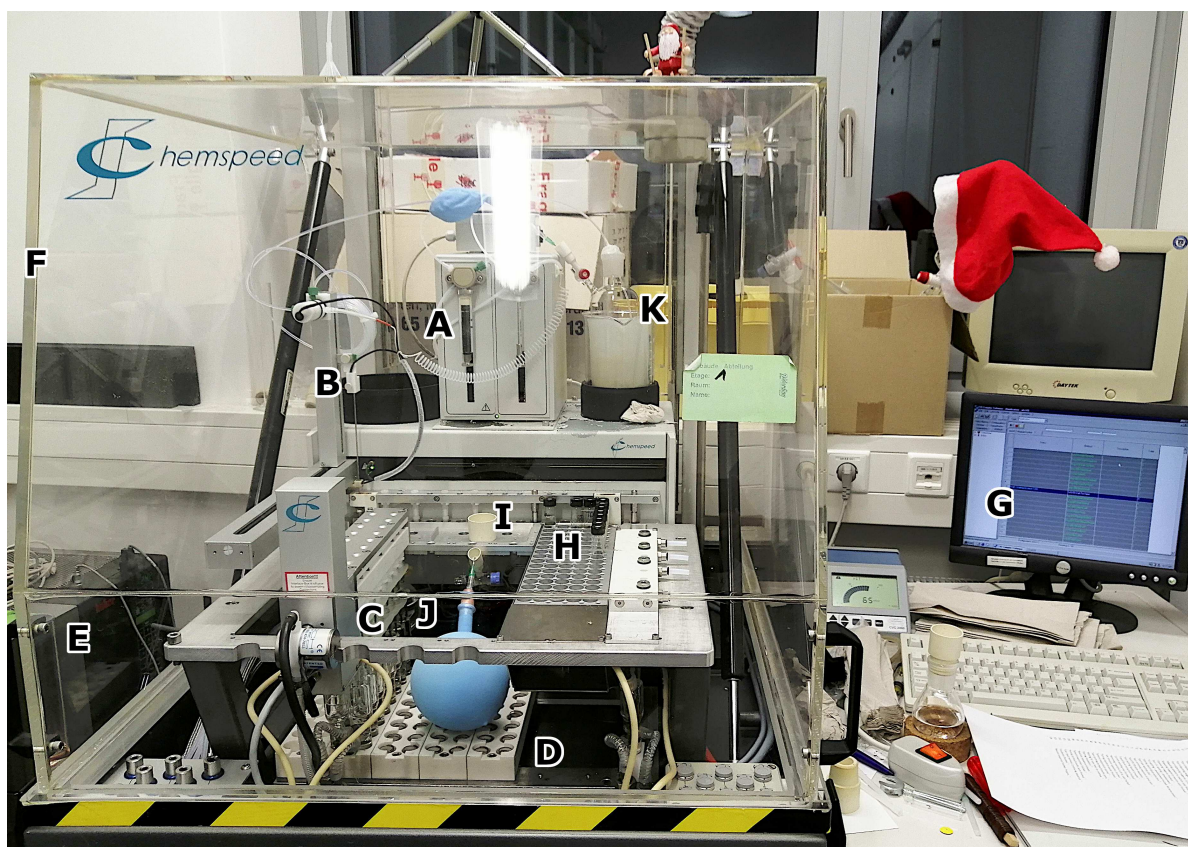
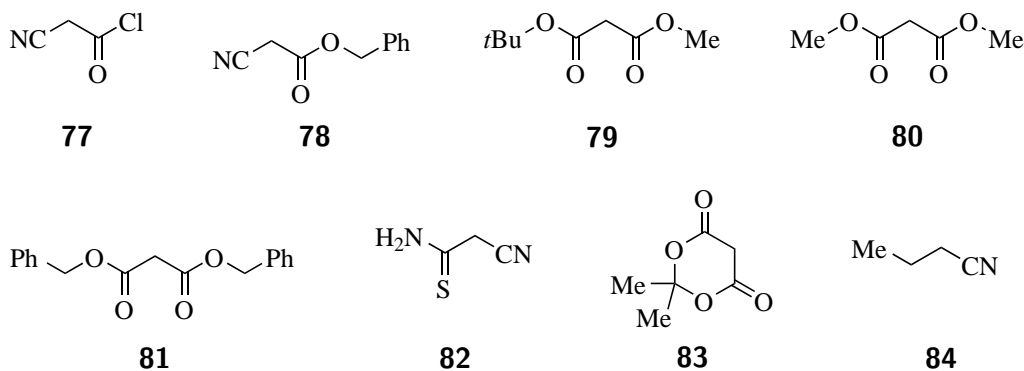


Abbildung 10 Syntheseroboter ASW 2000P der Firma CHEMSPEED® mit folgenden Komponenten: A = Spritzensystem, B = Roboterarm mit Nadeldosiereinheit, C = Glasreaktorblock mit 16 Doppelglasreaktoren, D = Schütteltisch, E = Thermostat, F = Haube, G = Computer, H = Rack für Proben/Reagenzien, I = Schlenkkolben mit Startmaterial [1.1]Ferrocenophan **31**, J = Kolben mit ges. wss. NH_4Cl -Lösung, K = Schlenkkolben mit Chloroform.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der ASW 2000P acht verschiedene Reagenzien erprobt. Neben verschiedenen Cyanessigsäureestern und Malonsäurediestern wurden auch weniger CH-acide Verbindung wie Butannitril eingesetzt (Schema 34). Eine Ausbeutenbestimmung der Reaktionen erfolgte nicht, da dieses Experiment mit der ASW 2000P in erster Linie einen Einblick in die Reagenzien-Auswahl geben sollte.



Schema 34 Ausgewählte Substrate zur Erprobung der ASW 2000P.

Das geplante Experiment, in dem insgesamt 16 Reaktionen parallel durchgeführt werden konnten, wurde so aufgesetzt, dass die acht in Schema 34 aufgeführten Reagenzien mit jeweils einer Lewis-Säure (Titan(IV)chlorid oder Bortrifluorid-Etherat) und dem [1.1]Ferrocephan-1,12-dion (**31**) umgesetzt werden sollten. Weitere Reaktionsbedingungen wie DIPA als Base, eine Reaktionstemperatur von 61 °C und eine Reaktionszeit von 16 Stunden blieben konstante Faktoren. Die Reaktionen wurden in 16 miteinander verbundenen Doppelglasreaktoren durchgeführt, die mit einem maximalen Lösungsmittelvolumen von 8 mL befüllt werden konnten (Abbildung 11).

Im Syntheseroboter können im Gegensatz zur klassischen, metallorganischen Reaktionsführung mit teils aufwendigen und sperrigen Glasapparaturen, mehrere Reaktionen parallel durchgeführt werden. Auch wenn die einzelnen Reaktionsschritte vollautomatisiert abliefen, mussten vor Reaktionsbeginn Vorbereitungen vorgenommen werden. Dabei war der Reaktionsverlauf maßgeblich davon abhängig, in welcher Reihenfolge Substrat, Reagenzien, Lösungsmittel und weitere Komponenten in das Reaktionsgefäß zugegeben wurden. In manuell durchgeführten Reaktionen werden solche Informationen aus den jeweiligen Reaktionsvorschriften entnommen. Diese Informationen wurden über einen Computer mit der Gilson Sampler Software 735 an den Syntheseroboter übermittelt. Ein Roboterarm mit Nadeldosiersystem steuert alle Schritte, die das Transferieren von Lösungen beinhalteten. Alle relevanten Chemikalien der Reaktionen mussten sich an einer im Programm definierten Position befinden. Weitere Schritte wie beispielsweise Ausheizen der Reaktionsgefäße wurde ebenfalls über die Software gesteuert.

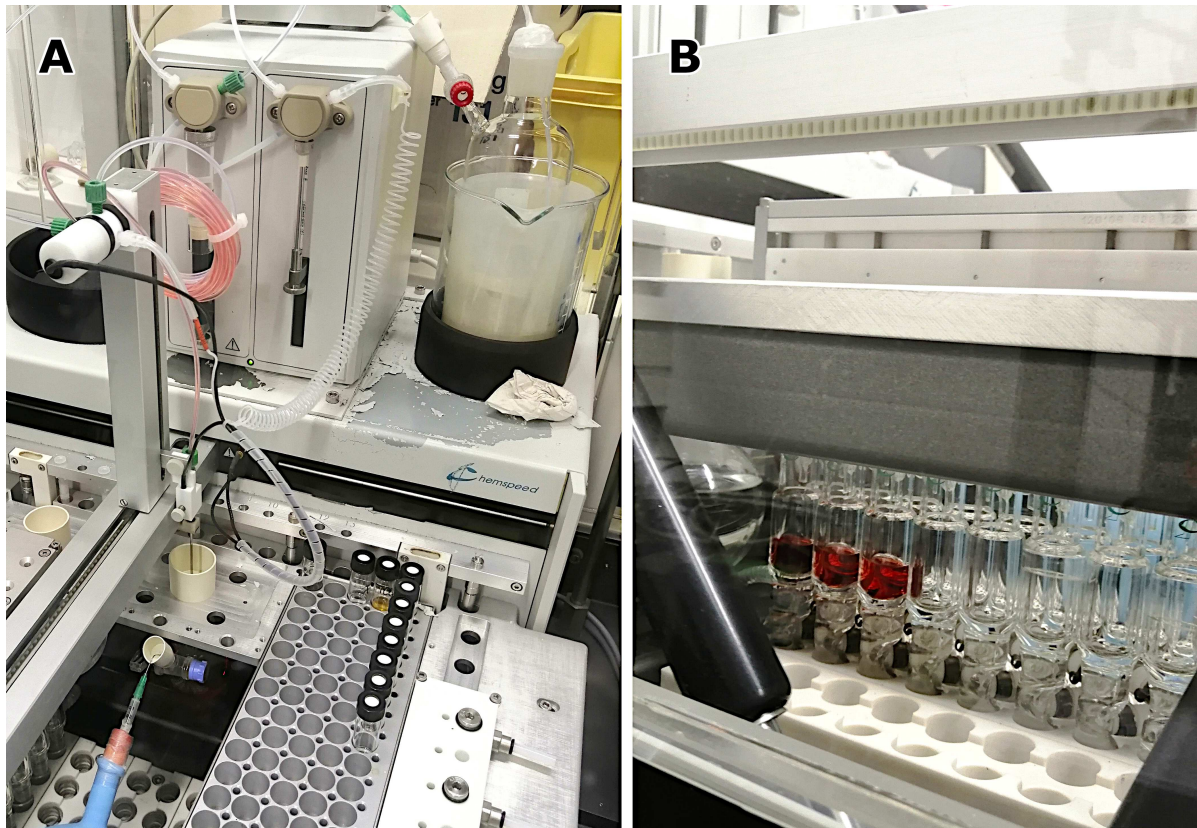


Abbildung 11 Foto A = Roboterarm mit Nadeldosiereinheit entnimmt das Startmaterial [1.1]Ferrocenophan **31** aus einem Schlenkkolben. Foto B = Befüllte Reaktoren mit [1.1]Ferrocenophan **31**.

Nach Erstellen eines Ablaufplans in der Software und Positionierung aller relevanten Chemikalien, welche außerhalb des Syntheseroboters unter inerten und trockenen Bedingungen in die jeweiligen Gefäße abgefüllt wurden, konnte die Haube der ASW 2000P geschlossen werden und die gesamte Apparatur für 30 Minuten mit Stickstoff gespült werden. Anschließend wurden die Reaktionsgefäße für 30 Minuten ausgeheizt. Die Befüllung der Glasreaktoren erfolgte mit Hilfe des Nadeldosiersystems und Septentechnik. Die Nadel wurde nach jedem Schritt mit Chloroform gespült. Zugabe der jeweiligen Reaktionskomponenten in die entsprechenden Reaktionsgefäße liefen wie folgt ab:

- Vorlegen des [1.1]Ferrocenophans **31** (7.1 μmol , gelöst in 3 mL Chloroform, 1.0 Äq.)
- Zugabe der Lewis-Säure (84.6 μmol , gelöst in 0.3 mL Chloroform, 12.0 Äq.)
- Zugabe des Reagenz (7.1 μmol , gelöst in 0.3 mL Chloroform, 2.1 Äq.)
- Zugabe der Base (DIPA, 84.6 μmol , gelöst in 0.3 mL Chloroform, 12.0 Äq.)

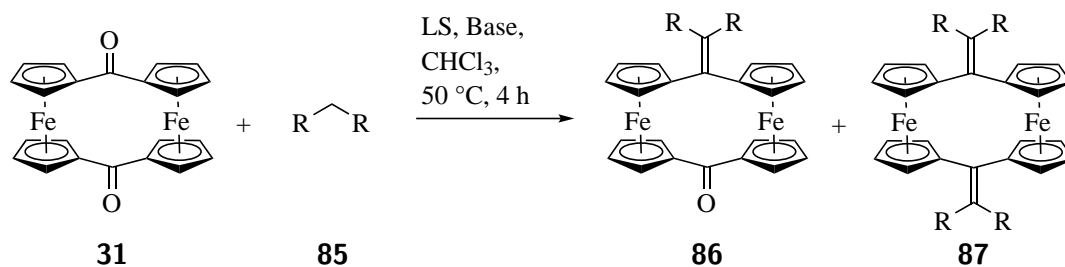
Die Temperaturregelung erfolgt über ein Thermostat, der die Glasreaktoren über den Doppelmantel der Gefäße auf 61 °C heizte. Die Reaktionsgefäße wurden während des Experiments

mithilfe einer eingebaute Rührplatte gerührt. Nach zwei Stunden erfolgte eine Reaktionskontrolle sämtlicher Reaktionen über Dünnschichtchromatographie (DC), indem die Nadel aus jedem Reaktionsgefäß eine geringe Menge der Reaktionslösung entnahm und diese auf eine platzierte DC-Platte auftrug. Die DC-Platten liefen in einer separaten DC-Kammer mit einem geeigneten Lösungsmittelgemisch (CH_2Cl_2 :EE, 20:1).

Für die Lewis-Säure-unterstützte KNOEVENAGEL-Kondensationsreaktion mit den Substraten **77-84** wurde nach zwei und 16 Stunden jeweils eine DC-Platte erstellt (Tabelle 8). Dabei sind in Einträge 2 und 3 die DC-Platten unter Ultraviolett-Licht (UV-Licht) abfotografiert worden. Die Startlinie befindet sich im unteren Bereich der DC-Platte und ist anhand der acht Punkte der jeweiligen DC-Platte zu erkennen. Die Lösungsmittelfront ist besonders deutlich im UV-Licht als dunkle, horizontale Linie zu erkennen. Bei den rosa gefärbten Substanzflecken, welche sich unterhalb der Lösungsmittelfront befinden, handelt es sich um nicht umgesetztes [1.1]Ferrocenophan **31**.

Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden war bei der KNOEVENAGEL-Kondensation mit Bortrifluorid-Etherat keine merkliche Umsetzung des Startmaterials **31** zu verzeichnen (vgl. Tabelle 8, Einträge 1 und 2). Nach zwei Stunden konnte für die KNOEVENAGEL-Kondensation mit dem Substrat **82** ein neuer Spot direkt unter dem Startmaterial beobachtet werden (vgl. Tabelle 8, Eintrag 2). Mit Hilfe eines Plate ExpressTM, welches zusätzlich an einem Massenspektrometer expression[®] CMS der Firma ADVION gekoppelt war, wurde dieser Substanzfleck analysiert. Für diesen Spot wurde kein Produkt gefunden. Nach 16 Stunden war unter der UV-Lampe auf der Lösungsmittelfront ein leichter Schatten bei den Reaktionen mit den Substraten **78**, **81** und **83** zu beobachten. Die massenspektrometrische Untersuchung der drei Spots gaben keinen Hinweis auf das Vorliegen eines Produktes.

Tabelle 8 Lewis-Säure-unterstützte KNOEVENAGEL-Kondensation mit dem [1.1]Ferrocenophan **31** und den Substraten **77-84**, DC-Karten im Lösungsmittelgemisch CH₂Cl₂:EE, 20:1.



Eintrag	t [h]	BF ₃ · Et ₂ O								TiCl ₄							
		77	78	79	80	81	82	83	84	77	78	79	80	81	82	83	84
1	2																
2	2																
3	16																

In der KNOEVENAGEL-Kondensation mit Titan(IV)chlorid als Lewis-Säure war bei den Reaktionen mit den Substraten **78**, **82** und **83** jeweils ein farbiger Spot auf der DC-Platte zu erkennen. Sie befanden sich auf der Lösungsmittelfront und waren dunkelgrün bei **78** und **82**, bzw. hellgrün bei **83**. Unter dem UV-Licht war gut zu erkennen, dass die rosaroten Spots deutlich blasser waren, was auf eine Umsetzung von **31** hindeutet. Im Fall von Substrat **78** wurde **31** vollständig umgesetzt. Zusätzlich waren hellbraune Spots, bzw. unter UV-Licht dunkle Spots, auf der Startlinie zu erkennen (vgl. Tabelle 8, Einträge 1 und 2). Nach 16 Stunden ergab sich keine ersichtliche Änderung der Reaktionen (vgl. Tabelle 8, Eintrag 3). Nur mit Substrat **83** war unter UV-Licht ein neuer Spot zwischen Laufmittelfront und Startmaterial **31** zu erkennen. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte für das Substrat **78** eine Umsetzung zum zweifachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt.

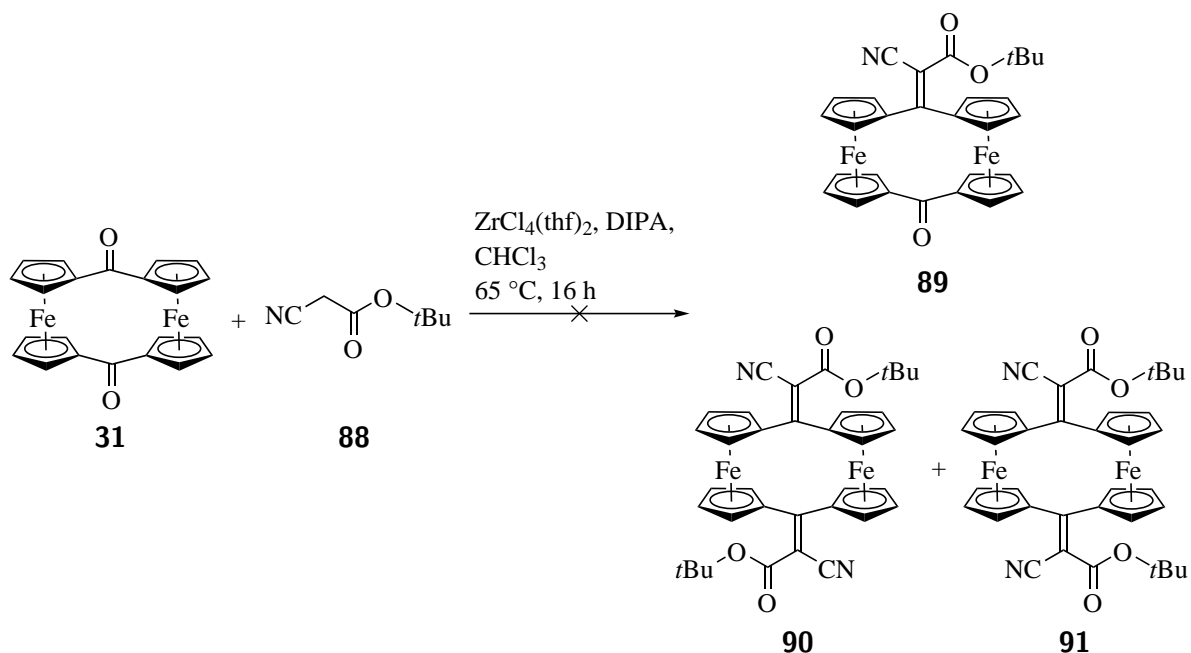
Die Massenspektrum konnte der [M⁺]-Peak mit $m/z = 893.2598$ nachgewiesen werden. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum wurde zu einem späteren Zeitpunkt aufgenommen. Im Fall

von Substrat **82** und **83** wurde massenspektrometrisch kein entsprechendes einfaches oder zweifaches KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt gefunden.

Allgemein zeigte dieses Experiment, dass das [1.1]Ferrocenophan **31** keine Reaktion mit Malonsäurediestern **79**, **80** und **81** einging. Auch mit **77** und **84** wurde keine Produktbildung beobachtet. Ausgehend von diesem Ergebnis wurden weitere Derivatisierungsversuche mit verschiedenen Cyanessigsäureestern begonnen.

2.3.3 Methodische Untersuchungen zur Synthese neuer [1.1]Ferrocenophane

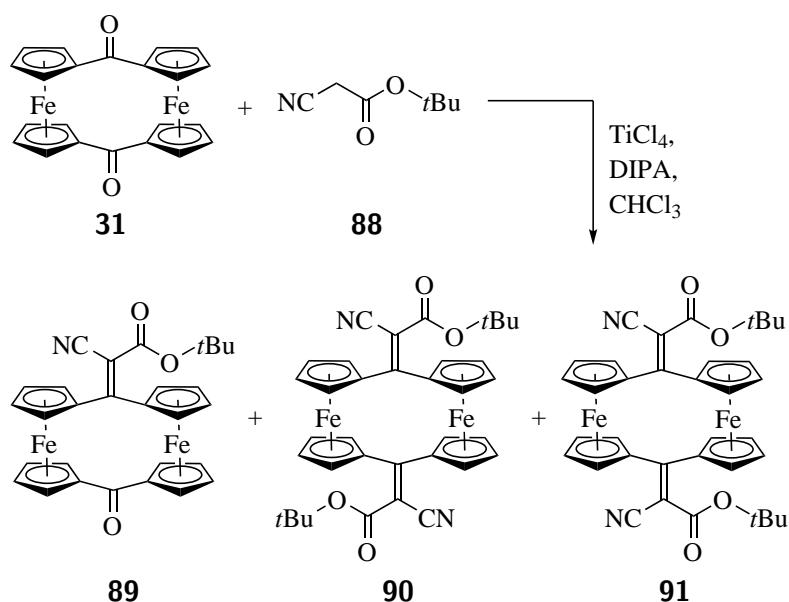
Die Reaktionsbedingungen der KNOEVENAGEL-Kondensation wurden weiter untersucht. In diesem Kapitel liegt der Fokus auf den Einfluss der Zeit und der Temperatur auf die Ausbeute der KNOEVENAGEL-Kondensation mit [1.1]Ferrocenophanen. Hierzu wurde als Reagenz Cyanessigsäure-*t*-butylester (**88**) ausgewählt, da bereits die Lewis-Säuren-induzierte KNOEVENAGEL-Kondensation von [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) und Malonsäuredinitril (**74**) mit Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex eine gute Ausbeute für das zweifache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **76** geliefert hat (vgl. Kapitel 2.3.1, Tabelle 6, Eintrag 8). Die gleichen Reaktionsbedingungen aus der Tabelle 6 (Eintrag 8) wurde mit dem [1.1]Ferrocenophan **31** und Cyanessigsäure-*t*-butylester **88** als Substrat wiederholt (Schema 35).



Schema 35 Versuch der KNOEVENAGEL-Kondensation vom [1.1]Ferrocenophan **31** mit Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex zu den möglichen [1.1]Ferrocenophan-Produkten **89**, **90** und **91**.

Unter Verwendung von Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex konnte keine Ausbeute verzeichnet werden, das [1.1]Ferrocenophan **31** wurde als Startmaterial vollständig reisoliert. Aus diesem Grund wurde Titan(IV)chlorid als weitere Lewis-Säure getestet. Eine erste KNOEVENAGEL-Kondensation mit Cyanessigsäure-*t*-butylester (**88**) und Titan(IV)chlorid zeigte eine Umsetzung des Startmaterials **31** zu einem Gemisch aus den [1.1]Ferrocenophanen **89**, **90** und **91**, wobei für **90** und **91** ein Diastereomergemisch vorliegt und die eindeutige Zuordnung beider [1.1]Ferrocenophane nicht abschließend ist. Der zeitliche und temperaturabhängige Einfluss der Lewis-Säuren-induzierten KNOEVENAGEL-Kondensation an [1.1]Ferrocenophan **31** wurde mit Titan(IV)chlorid weiter untersucht. Weitere Reaktionsbedingung wie DIPA als Base und Chloroform als Lösungsmittel blieben unverändert (Tabelle 9).

Tabelle 9 Temperatur- und zeitabhängige KNOEVENAGEL-Kondensation des [1.1]Ferrocenophans **31** mit Cyanessigsäure-*t*-butylester.



Eintrag	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	Ausbeute
1	4	30	31 (20 %), 89 (19 %), 90/91 (61 %)
2	4	50	31 (10 %), 89 (18 %), 90/91 (70 %)
3	16	23	31 (27 %), 89 (12 %), 90/91 (58 %)
4	16	40	31 (13 %), 89 (18 %), 90/91 (52 %)

Es wurde das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt [1.1]Ferrocenophan **89** und das zweifache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt als ein Diastereomergemisch aus [1.1]Fer-

rocenophan **90** und **91** isoliert (Tabelle 9). In den Reaktionen, die für vier Stunden bei 30 und 50 °C gerührt wurden, konnten nur drei Spots auf der DC-Platte beobachtet werden, die als [1.1]Ferrocenophan **31**, **89** und einem Gemisch aus **90** und **91** identifiziert wurden. Die Reaktionen, die für 16 Stunden bei 23 und 40 °C rührten, zeigten insgesamt eine geringere Umsetzung für die zweifachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte **90** und **91** (vgl. Tabelle 9, Einträge 3 und 4). Zusätzlich war zu erkennen, dass bei Temperaturzunahme von 23 auf 40 °C mehr Startmaterial **31** umgesetzt wurde (vgl. Tabelle 9, Einträge 3 und 4). Die höchste Ausbeute konnte bei einer Temperatur von 50 °C erreicht werden (vgl. Tabelle 9, Eintrag 2).

Sowohl das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **89** als auch das Diastereomeren-gemisch der zweifachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte **90** und **91** wurden spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert. Das Massenspektrum des [1.1]Ferrocenophans **89** zeigt den $[(M+Na)^+]$ -Peak mit $m/z = 570.0440$ (ber. 570.0431). Über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die *tert*-Butylgruppe mit neun Protonen ($\delta = 1.47$ ppm) identifiziert werden. Für die 16 Cyclopentadienyl-Protonen sind insgesamt acht Signale mit je zwei Protonen zu beobachten, welche mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Messmethoden (COSY, HSQC und HMBC) zugeordnet werden konnten. Acht Cyclopentadienyl-Protonen, die der Cyanessigsäure-Gruppe zugewandt sind, besitzen eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.48, 4.71, 4.77$ und 5.95 ppm. Die weiteren acht Cyclopentadienyl-Protonen, die der Carbonyl-Seite zugewandt sind, weisen eine chemischen Verschiebung von $\delta = 4.51, 4.53, 5.21$ und 5.34 ppm auf. Weiterhin können mittels $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektroskopie die Kohlenstoffatome der Carbonyl- und Nitrilgruppe des [1.1]Ferrocenophans **89** identifiziert werden. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe liegt mit $\tilde{\nu} = 1711\text{ cm}^{-1}$ im zu erwartenden Bereich. Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe liegt bei $\tilde{\nu} = 2197\text{ cm}^{-1}$.

Anhand massenspektrometrischer Untersuchungen wird für das Gemisch aus dem *trans*-Diastereomer **90** und dem *cis*-Diastereomer **91** der $[(M+Na)^+]$ -Peak mit $m/z = 693.1113$ (ber. 693.1115) beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren im Verhältnis von 1:8 (Abbildung 12). Die eindeutige Zuordnung der beiden Diastereomere zu den beiden [1.1]Ferrocenophanen **90** und **91** steht bislang aus. Die zwei *tert*-Butylgruppen mit je neun Protonen weisen eine Hochfeldverschiebung von $\delta = 1.45$ ppm für das Unterschussdiastereomer, bzw. $\delta = 1.59$ ppm für das Hauptdiastereomer auf. Pro Isomer sind je vier Signale mit insgesamt acht Cyclopentadienyl-Protonen und einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.48, 4.66, 4.90$ und 5.99 ppm für das Hauptdiastereomer, bzw. acht Cyclopentadienyl-Protonen mit $\delta = 4.52, 4.74, 4.87$ und 5.54 ppm für das Unterschussdiastereomer zu beobachten.

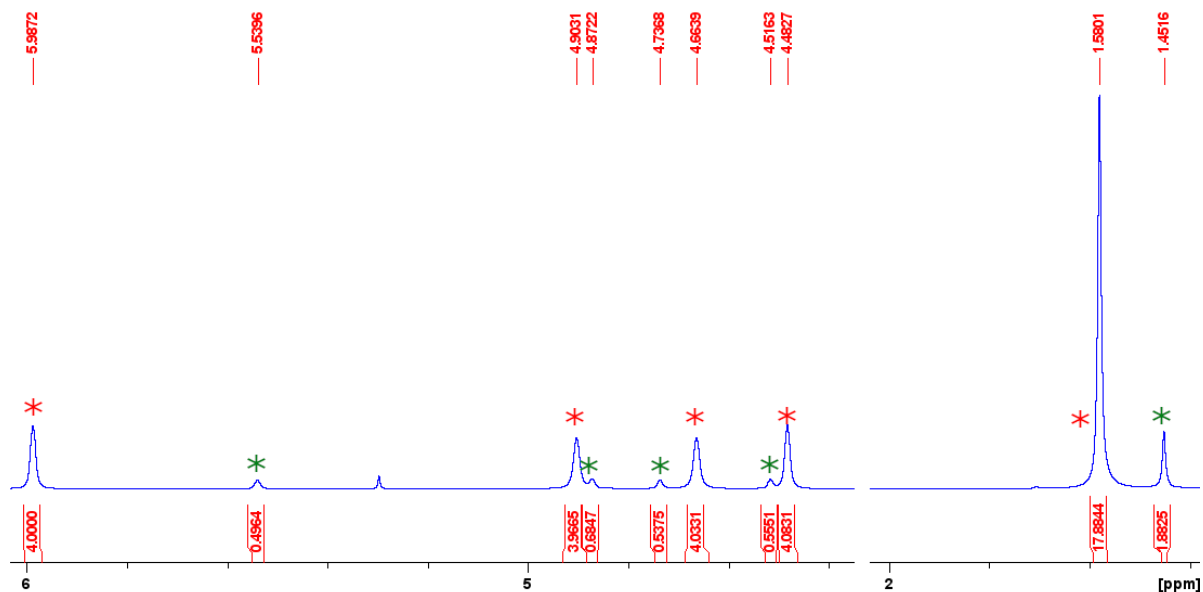


Abbildung 12 ^1H -NMR-Spektrum von [1.1]Ferrocenophan **90** und **91**. Rote Sterne: Protonen-Signale des Hauptdiastereomers; grüne Sterne: Protonen-Signale des Unterschussdiastereomers.

Über die zweidimensionalen NMR-Spektren (COSY, HSQC und HMBC) können die Kohlenstoffatome der Carbonyl- und Nitrilgruppe der [1.1]Ferrocenophane **90** und **91** zugeordnet werden (Abbildung 13). Die Kohlenstoffatome an den zwei Nitrilgruppen weisen eine chemische Verschiebung von $\delta = 120.3$ ppm für das Hauptdiastereomer auf, während sich die Signale der zwei Carbonyl-Kohlenstoffatome bei $\delta = 164.6$ ppm befinden. Für das Unterschussdiastereomer können die Kohlenstoffatom-Signale der Nitrilgruppen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 118.9$ ppm, bzw. $\delta = 163.4$ ppm für die Carbonyl-Kohlenstoffatome identifiziert werden. Für beide [1.1]Ferrocenophane **90** und **91** liegen die Valenzschwingungen der Nitrilgruppen bei $\tilde{\nu} = 2199$ cm^{-1} und die der Carbonylgruppen bei $\tilde{\nu} = 1711$ cm^{-1} .

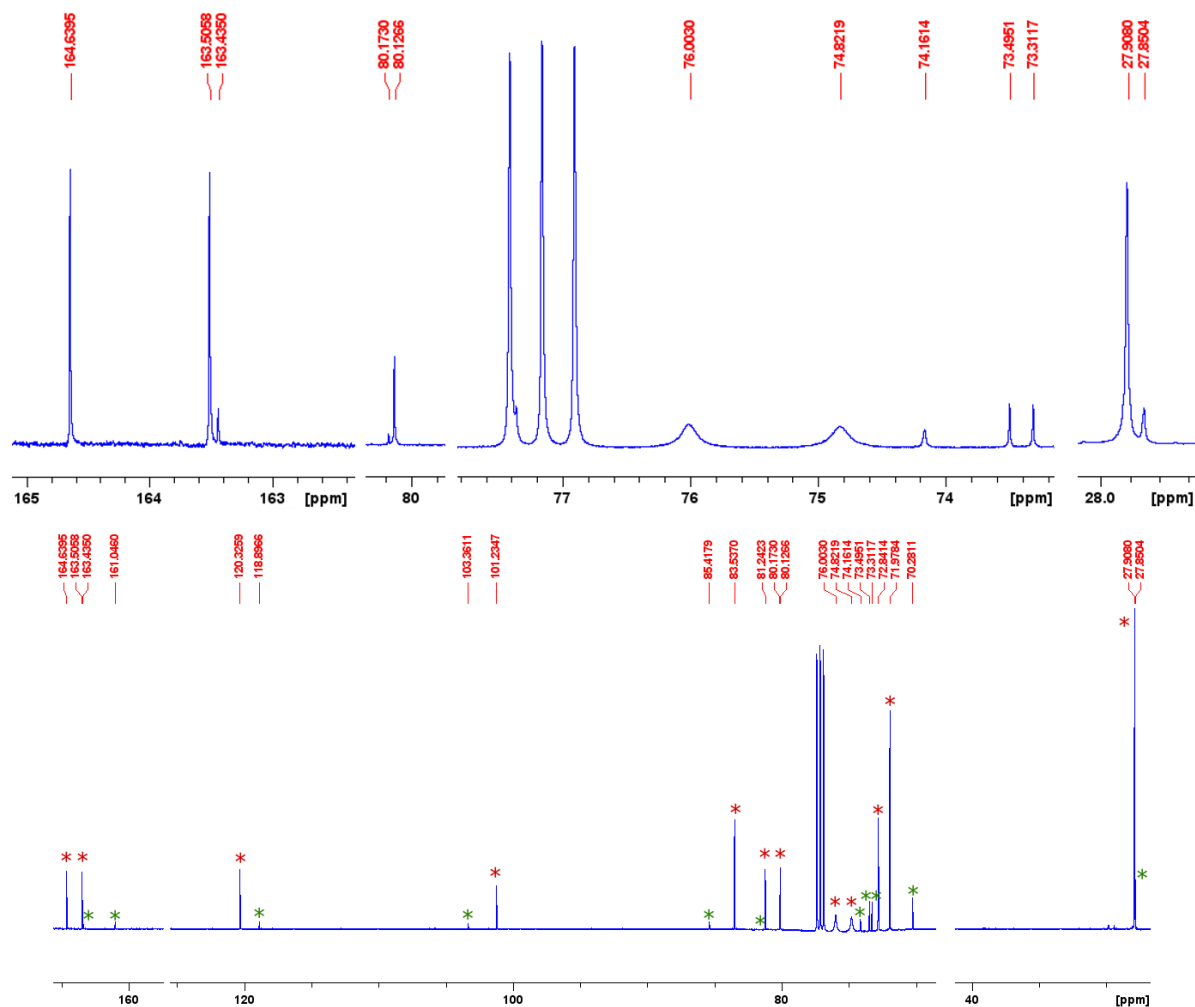


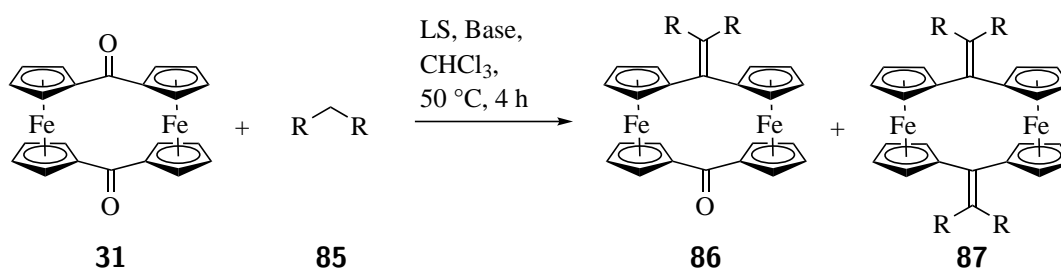
Abbildung 13 ^{13}C -NMR-Spektrum von [1.1]Ferrocenophan **90** und **91**. Rote Sterne: Kohlenstoffatom-Signale des Hauptdiastereomers; grüne Sterne: Kohlenstoffatom-Signale des Unterschussdiastereomers.

Da eine eindeutige Identifizierung des Haupt- und Unterschussdiastereomers bislang aussteht, wird im folgenden anhand der gegebenen analytischen Daten eine mögliche Zuordnung der Diastereomere näher erläutert. Über die chemische Verschiebung des ^1H -NMR-Spektrums ist zu erkennen, dass die Cyclopentadienyl-Protonen des Hauptdiastereomers eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.99$ ppm aufweisen. Aufgrund der *cis*-Stellung der funktionellen Gruppen am verbrückenden Kohlenstoffatom liegt die Vermutung nahe, dass das [1.1]Ferrocenophan **91** ein größeres Dipolmoment besitzt und dieses einen größeren Effekt auf die Entschirmung der Cyclopentadienyl-Protonen hat. Aus diesem Grund ist voraussichtlich **91** das Hauptdiastereomer. Eine eindeutige Zuordnung des Haupt- und Unterschussdiastereomers kann über eine Einkristallstrukturanalyse erfolgen. In Rahmen dieser Arbeit konnten keine Einkristalle für das Diastereomergemisch der [1.1]Ferrocenophane **90** und **91** isoliert werden.

2.3.4 Derivatisierung von [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)

Aufgrund neuer Erkenntnisse der Kapitel 2.3.1, 2.3.2 und 2.3.3 wurde begonnen, weitere Derivatisierungsversuche an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31) mit verschiedenen Cyanessigsäureestern durchzuführen. Die KNOEVENAGEL-Kondensation wurde jeweils mit Titan(IV)chlorid und Bortrifluorid-Etherat als Lewis-Säure und Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei 50 °C gerührt. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in der Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10 Derivatisierung des [1.1]Ferrocenophans 31 über eine Lewis-Säuren-induzierten KNOEVENAGEL-Kondensation. Das Diastereomerenverhältnis (*dr*) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.



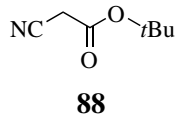
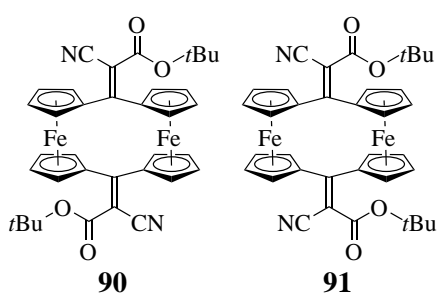
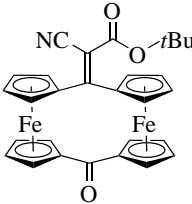
Eintrag	Lewis-Säure	Reagenz	Produkt, Ausbeute
1	TiCl ₄	 88	 90 91 (70 %, 8:1 <i>dr</i>)
			 89 (15 %)

Tabelle 10 (fortgesetzt)

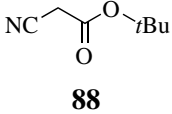
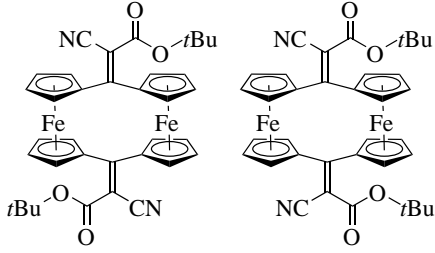
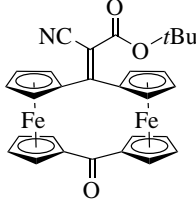
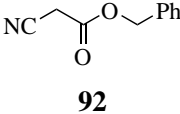
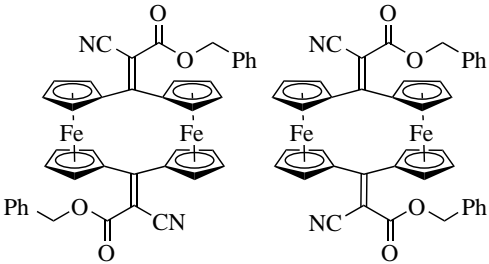
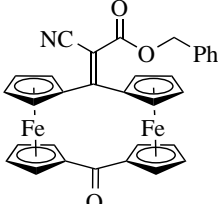
Eintrag	Lewis-Säure	Reagenz	Produkt, Ausbeute
2	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	 <p>88</p>	 <p>90 91</p> <p>(8 %, 8:1 <i>dr</i>)</p>
			 <p>89</p> <p>(2 %)</p>
3	TiCl_4	 <p>92</p>	 <p>93 94</p> <p>(58 %, 12.6:1 <i>dr</i>)</p>
			 <p>95</p> <p>(41 %)</p>

Tabelle 10 (fortgesetzt)

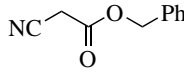
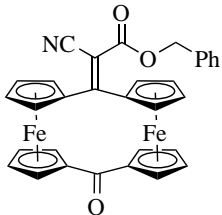
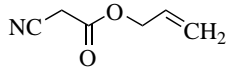
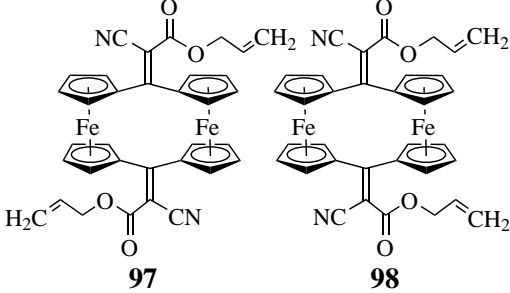
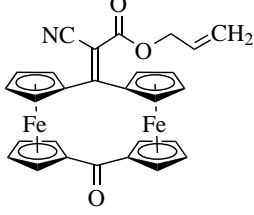
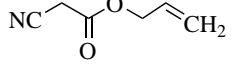
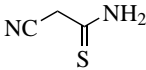
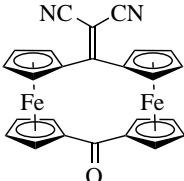
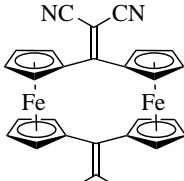
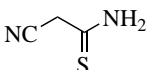
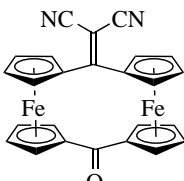
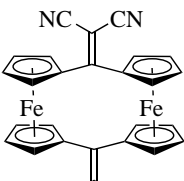
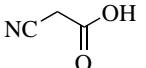
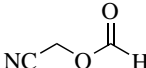
Eintrag	Lewis-Säure	Reagenz	Produkt, Ausbeute
4	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	 92	<p>–</p>  95 (7 %)
5	TiCl_4	 96	 97 98 (62 %, 5:1 <i>dr</i>)
			 99 (23 %)
6	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	 96	–

Tabelle 10 (fortgesetzt)

Eintrag	Lewis-Säure	Reagenz	Produkt, Ausbeute
7	TiCl_4	 100	 75 (33%)  76 (17%)
8	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	 100	 75 (45%)  76 (10%)
9	TiCl_4	 101	–
10	TiCl_4	 102	–

Die Ergebnisse aus der Tabelle 10 zeigen deutlich, dass mit Titan(IV)chlorid höhere Ausbeuten erhalten werden konnten als mit Bortrifluorid-Etherat. Die KNOEVENAGEL-Kondensation von [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**), Titan(IV)chlorid und Cyanessigsäure-*t*-butylester (**88**) lieferte eine Ausbeute von 70 % für das Diastereomergemisch **90** und **91**, bzw. 15 % für das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **89**. Im Vergleich dazu ist die Ausbeute unter Verwendung von Bortrifluorid-Etherat mit 8 % für das Diastereomergemisch **90** und **91**, bzw. 2 % für das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **89** wesentlich ge-

ringer. Im ^1H -NMR-Spektrum war jeweils ein Diastereomerenverhältnis von 8:1 zu sehen (Tabelle 10, Einträge 1 und 2). Sowohl bei Cyanessigsäurebenzylester (**92**) und Cyanessigsäureallylester (**96**) als Substrat wurde mit Bortrifluorid-Etherat keine Ausbeute für das zweifache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt beobachtet. Nur für das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **95** konnten 7 % erhalten werden (Tabelle 10, Eintrag 4). Die Diastereomerengemische aus den [1.1]Ferrocenophanen **93** und **94** und den [1.1]Ferrocenophanen **97** und **98** wurden mit Titan(IV)chlorid zu 58 %, bzw. 62 % in einem Diastereomerenverhältnis von 12.6:1, bzw. 5:1 erhalten. Die einfachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte **95** und **99** wurden in 41 % und 23 % Ausbeute isoliert (Tabelle 10, Einträge 3 und 5). Wurde das Substrat α -Cyanthioacetamid (**100**) eingesetzt, konnte nicht das erwartete KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt erhalten werden. Stattdessen bildeten sich die [1.1]Ferrocenophane **76** und **75** mit 33 % und 17 % Ausbeute für Titan(IV)chlorid, bzw. 45 % und 10 % Ausbeute für Bortrifluorid-Etherat (Tabelle 10, Einträge 7 und 8). Cyanessigsäure (**101**) oder Formyloxyacetonitril (**102**) als Substrat konnte in der KNOEVENAGEL-Kondensation nicht umgesetzt werden (Tabelle 10, Einträge 9 und 10).

Die neu synthetisierten [1.1]Ferrocenophan-Derivate konnten NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert werden. Das Massenspektrum des einfachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **95** zeigt den $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ -Peak mit $m/z = 604.0278$ (ber. 604.0274), bzw. für **99** den $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ -Peak mit $m/z = 544.0123$ (ber. 554.0118). Für das Diastereomerengemisch aus den [1.1]Ferrocenophanen **93** und **94** wurde anhand massenspektrometrischer Untersuchungen der $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ -Peak mit $m/z = 761.0790$ (ber. 761.0802) beobachtet. Das Massenspektrum des zweifachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukts, welches aus dem Diastereomerengemisch **97** und **98** besteht, zeigt den $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ -Peak mit $m/z = 661.0474$ (ber. 661.0489).

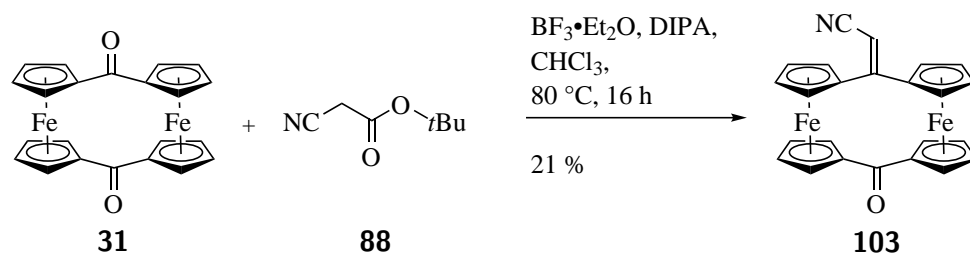
Die wichtigsten NMR- und IR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Zum Zeitpunkt der Reaktion konnte ähnlich wie im Diastereomerengemisch **90** und **91** das *cis*- und *trans*-Isomer nicht eindeutig zugeordnet werden (Kapitel 2.3.3). In den ^1H -NMR-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass für beide Diastereomerengemische aus [1.1]Ferrocenophan **93** und **94** und [1.1]Ferrocenophan **97** und **98** die Cyclopentadienylring-Protonen jeweils vier Signale mit je vier Protonen aufweisen (Tabelle 11, Einträge 1 und 3). Für das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **95** können jeweils acht Signale für die Cyclopentadienylring-Protonen mit je zwei Protonen identifiziert werden, während das einfache KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt **99** insgesamt vier Signale für die Cyclopentadienylring-Protonen zeigt (Tabelle 11, Einträge 2 und 4). Weiterhin können mittels ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie die Kohlenstoffatome der Carbonyl- und Nitrilgruppen der [1.1]Ferrocenophane **93-99** identifiziert werden (vgl. Tabelle 11). In den ^{13}C -NMR-Spektren ist deutlich zu beobachten, dass sich die chemische Verschiebung der Carbonyl-, Cyanid- und Ester-carbonyl-kohlenstoffatome um 1-2 ppm voneinander unterscheiden. Auch die Valenzschwingungen

der Carbonyl- oder Cyanidgruppen zeigen geringe Unterschiede der Wellenzahlen und liegen alle im zu erwartenden Bereich.

Tabelle 11 Charakteristische, spektroskopische Daten der synthetisierten [1.1]Ferrocenophane **93** und **94**, **95**, **97**, **98** und **99**. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 500.1 MHz und 125.8 MHz in CDCl_3 gemessen.

Eintrag	Produkt	^1H δ [ppm]		^{13}C δ [ppm]	IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
1	93, 94	4.41, 4.69, 4.76, 5.99 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$)	7.31–7.39 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$)	119.7 (CN), 164.6 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)	2193 (CN) 1717 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)
		und 4.36, 4.74, 4.76, 5.56 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$)	und 7.31–7.39 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$)	118.6 (CN), 163.8 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)	
2	95	4.40–4.41, 4.50, 4.52, 4.69, 4.76, 5.27, 5.31–5.32, 6.00 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$)	7.34–7.40 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$)	119.6 (CN), 165.6 ($\text{RCO}_2\text{R}'$), 197.5 (C=O)	2199 (CN) 1706 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)
		und 4.50, 4.74–4.75, 4.89, 6.06 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$)	und 5.98–6.05 ($\text{HC}=\text{CH}_2$)	119.8 (CN), 164.0 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)	2196 (CN) 1717 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)
3	97, 98	und 4.50–4.56, 4.81– 4.82, 4.89, 5.61– 5.62 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$)	und 5.83–5.92 ($\text{HC}=\text{CH}_2$)	118.5 (CN), 163.9 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)	
		4.49, 4.76–4.77, 5.35, 6.00 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$)	5.89–5.96 ($\text{HC}=\text{CH}_2$)	119.8 (CN), 165.5 ($\text{RCO}_2\text{R}'$), 197.7 (C=O)	2199 (CN) 1699 ($\text{RCO}_2\text{R}'$)

Bei der KNOEVENAGEL-Kondensation von [1.1]Ferrocenophan **31** und Cyanessigsäure-*t*-butylester (**88**) mit Bortrifluorid-Etherat und erhöhten Ölbadtemperaturen ab 80 °C wurden nicht die erwarteten KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukte **90**, **91** und **89** isoliert, sondern das decarboxylierte [1.1]Ferrocenophan **103**. Die Ausbeute von **103** betrug bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C nur 3 %, weitere Verbindungen bis auf das Startmaterial **31** konnten nicht weiter identifiziert werden. Nach erneuter Wiederholung der Reaktion wurde eine Ausbeute von maximal 21 % erhalten (Abbildung 36). Unter Verwendung von Titan(IV)chlorid wurden bei einer Ölbadtemperaturen von 80 °C nur das Diastereomerengemisch aus [1.1]Ferrocenophan **90** und **91** mit 35 % und **89** mit 10 % Ausbeute erhalten.



Schema 36 Temperaturabhängige KNOEVENAGEL-Kondensation von [1.1]Ferrocenophan **31** mit Bortrifluorid-Etherat.

Das [1.1]Ferrocenophan **103** wurde spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert. Das Massenspektrum von **103** zeigt einen $[(M+Na)^+]$ -Peak mit $m/z = 469.9908$ (ber. 469.9907). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind insgesamt drei Signale für die Cyclopentadienyl-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.45, 4.52$ und 5.13 ppm, wobei die Signale bei 4.45 und 5.13 ppm jeweils vier Protonen und das Signal bei 4.52 ppm ein Integral von insgesamt acht Protonen besitzt. Das Proton an der Doppelbindung weist eine Tieffeldverschiebung bei $\delta = 5.84$ ppm auf. Die weitere Zuordnung erfolgt über zweidimensionale NMR-Messmethoden (COSY, HSQC und HMBC). Im IR-Spektrum liegt die Valenzschwingung der Carbonylgruppe mit $\tilde{\nu} = 1603 \text{ cm}^{-1}$ im zu erwartenden Bereich. Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe liegt bei $\tilde{\nu} = 2195 \text{ cm}^{-1}$.

Zusätzlich konnte von [1.1]Ferrocenophan **103** rote Einkristalle gezüchtet werden, die für Einkristallstrukturanalysen geeignet waren. Die Kristallisation erfolgte, indem wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet wurden (Abbildung 14). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P \bar{1}$ im triklinen Kristallsystem. **103** wurde als racemisches Gemisch isoliert (Abbildung 15). Es ist deutlich zu erkennen, dass im Molekül die Nitrilgruppe nach rechts, bzw. im anderen Isomer nach links ausgerichtet ist (vgl. Abbildung 15, Molekül unten rechts und oben links in der Elementarzelle).

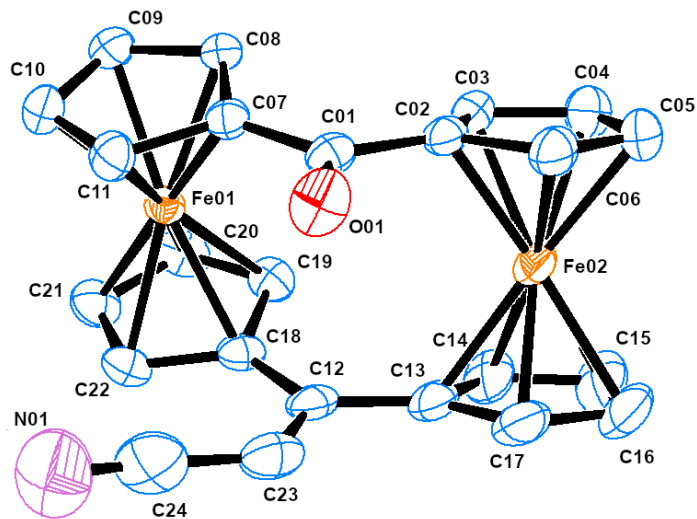


Abbildung 14 Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans 103. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

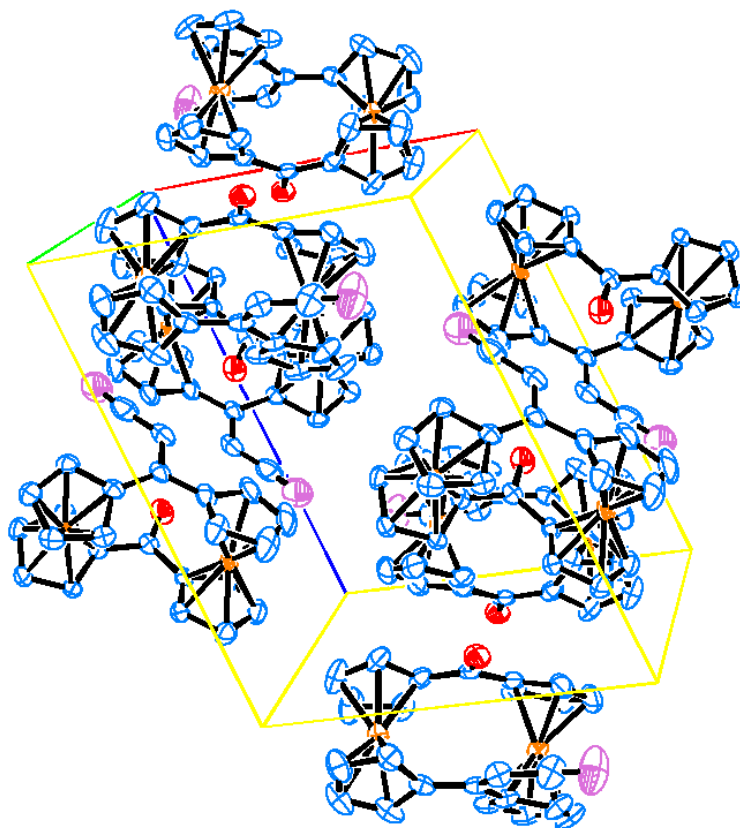


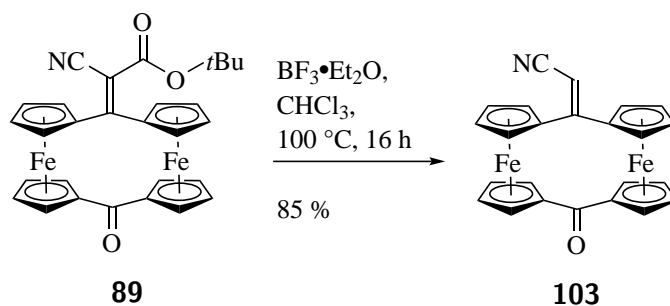
Abbildung 15 Elementarzelle des [1.1]Ferrocenophans 103. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In dem [1.1]Ferrocenophan **103** sind die Ferrocen-Einheiten $24.6(1)^\circ$ gegeneinander verdreht. Somit ähnelt **103** geometrisch eher **75**, dessen Ferrocen-Einheiten mit einem Winkel von 29.4° ebenfalls gegeneinander verdreht sind (vgl. Kapitel 2.3.1, Abbildung 7). Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheiten liegen bei $1.8(8)^\circ$ und $4.3(5)^\circ$, während der Winkel beim [1.1]Ferrocenophan **75** eine Neigung zwischen $7.1(1)^\circ$ und $1.3(4)^\circ$ einnimmt. Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen C02–X_{cent}–X_{cent}–C13 beträgt $14.5(5)^\circ$, bei C07–X_{cent}–X_{cent}–C18 liegt der Torsionswinkel bei $19.7(2)^\circ$. Der Atomabstand zwischen beiden Eisenatomen im [1.1]Ferrocenophan **103** beträgt $467.4(6)$ pm und ist im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan **75** mit einem Atomabstand von $454.9(1)$ pm um $12.5(5)$ pm größer. In Tabelle 12 sind sowohl ausgewählte Bindungslängen als auch Bindungs- und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophans **103** aufgelistet.

Tabelle 12 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel des [1.1]Ferrocenophan **103**.

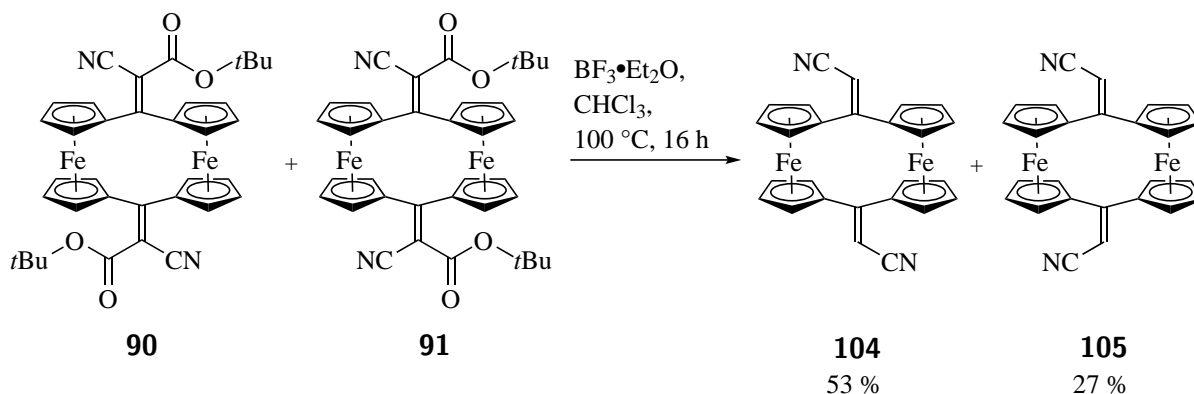
Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]		Diederwinkel [°]	
C01–C07	147.8(3)	C02–C01–C07	121.2(2)	C08–C07–C01–C02	-16.5(7)
C12–C23	147.7(3)	C13–C12–C18	120.5(2)	C11–C07–C01–O01	-22.1(9)
C23–C24	142.5(4)	C24–C23–H23	116.2(3)	C14–C13–C12–C18	-14.8(4)
C01–O01	122.9(3)			C17–C13–C12–C23	-16.4(3)
C24–N01	114.4(5)				

Weitere Versuche die Ausbeute aus Schema 36 zu optimieren wurden unternommen. Eine Erhöhung der Ölbadtemperatur von 80°C auf 100°C , bzw. die Zugabe von mehr Äquivalenten Lewis-Säure zeigte keine Steigerung der Ausbeute. Die sehr geringe Ausbeute lässt sich dadurch erklären, dass die Reaktion ausgehend von [1.1]Ferrocenophan **31** bis zum decarboxylierten monosubstituierten Ferrocenophan **103** insgesamt zwei Reaktionsschritte durchläuft, wovon im ersten Reaktionsschritt die Bildung von Nebenprodukten beobachtet wird, welche nicht näher identifiziert werden konnten. Aus diesem Grund wurde ein neuer Ansatz zur Synthese des [1.1]Ferrocenophans **103** gewählt. Ausgehend vom einfachen KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt [1.1]Ferrocenophan **89** wurde ein Überschuss an Bortrifluorid-Etherat zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 100°C Ölbadtemperatur in Chloroform für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Bei niedrigeren Ölbadtemperaturen setzte sich das Startmaterial langsamer um. Durch die Koordination der Lewis-Säure an die Carbonylgruppe des Esters wird die Elektrophilie des α -Kohlenstoffatoms erhöht, sodass eine Decarboxylierung begünstigt wird. Das dabei gebildete [1.1]Ferrocenophan **103** wurde mit einer guten Ausbeute von 85 % isoliert (Schema 37).



Schema 37 Temperaturabhängige Decarboxylierung vom [1.1]Ferrocenophan **89** mit Bortrifluorid-Etherat bei 100 °C Ölbadtemperatur.

In einer weiteren Decarboxylierungsreaktion des Diastereomerengemisches bestehend aus [1.1]Ferrocenophan **90** und **91** wurden Untersuchungen zur Unterscheidung beider Diastereomere unternommen. Die Reaktionsbedingungen aus Schema 37 zeigten eine erfolgreiche Umsetzung zum Decarboxylierungsprodukt **103**, sodass diese Bedingungen auch an **90** und **91** angewendet wurden (Schema 38). Das eingesetzte Diastereomerenverhältnis war 8:1. Es konnten mittels säulenchromatographischer Reinigung zwei Produkte isoliert werden, welche über Kristallstrukturanalysen eindeutig als zweifache Decarboxylierungsprodukte des Diastereomerengemisches **90** und **91** identifiziert wurden. Das *trans*-Isomer **104** konnte als erste Fraktion mit 53 % isoliert werden, während das *cis*-Isomer **105** als zweite Fraktion eine Ausbeute von 27 % aufwies. Es liegt die Vermutung nahe, dass die erste Fraktion das Hauptdiastereomer ist, weil diese eine größere Ausbeute als die zweite Fraktion besitzt.



Schema 38 Temperaturabhängige Decarboxylierung vom Diastereomerengemisch [1.1]Ferrocenophan **90** und **91** mit Bortrifluorid-Etherat bei 100 °C Ölbadtemperatur.

Beide Decarboxylierungsprodukte **104** und **105** konnten spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert werden. Über massenspektrometrische Untersuchungen konnte für **104** der $[(M+Na)^+]$ -Peak mit $m/z = 493.0072$ (ber. 493.0066) gefunden werden. Das Moleküllion von

105 wurde im Massenspektrum als $[(M+Na)^+]$ -Peak mit $m/z = 493.0075$ (ber. 493.0066) identifiziert. Für das [1.1]Ferrocenophan **104** liegen im ^1H -NMR-Spektrum zwei AA'BB'-Systeme vor. Das Spektrum zeigt vier Signale für jeweils vier Cyclopentadienyl-Protonen, die eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.48, 4.54, 4.85$ und 5.39 ppm besitzen. Für das [1.1]Ferrocenophan **105** liegen ebenfalls zwei AA'BB'-Systeme vor, bei denen insgesamt vier Signale zu erkennen sind. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta = 4.48, 4.54, 4.76$ und 5.35 ppm für jeweils vier Cyclopentadienyl-Protonen. Zusätzlich konnten die Kohlenstoffatome der Nitrilgruppen von **104** und **105** über ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert werden. Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe liegt bei $\tilde{\nu} = 2197\text{ cm}^{-1}$ für **104**, bzw. $\tilde{\nu} = 2193\text{ cm}^{-1}$ für **105**.

Aus dem Vergleich beider NMR-Spektren der Decarboxylierungsprodukte **104** und **105** können Rückschlüsse auf die Haupt- und Unterschussdiastereomere der Diastereomerengemische **90** und **91, 93** und **94**, bzw. **97** und **98** gezogen werden. Aufgrund der *syn*-Stellung der funktionellen Gruppen am verbrückenden Kohlenstoffatom wird vermutet, dass das *cis*-[1.1]-Ferrocenophan **105** ein größeres Dipolmoment besitzt, sodass voraussichtlich das Proton, welches sich in direkter Nachbarschaft zur Nitrilgruppe befindet, eine höhere Tieffeldverschiebung mit $\delta = 5.723$ ppm aufweist. Im Vergleich dazu besitzt das *trans*-[1.1]Ferrocenophan **106** eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.715$ ppm. Somit wäre das rote ^1H -NMR-Spektrum aus der Abbildung 16 dem *cis*-[1.1]Ferrocenophan **105** und das blaue ^1H -NMR-Spektrum dem *trans*-[1.1]Ferrocenophan **104** zu zuordnen.

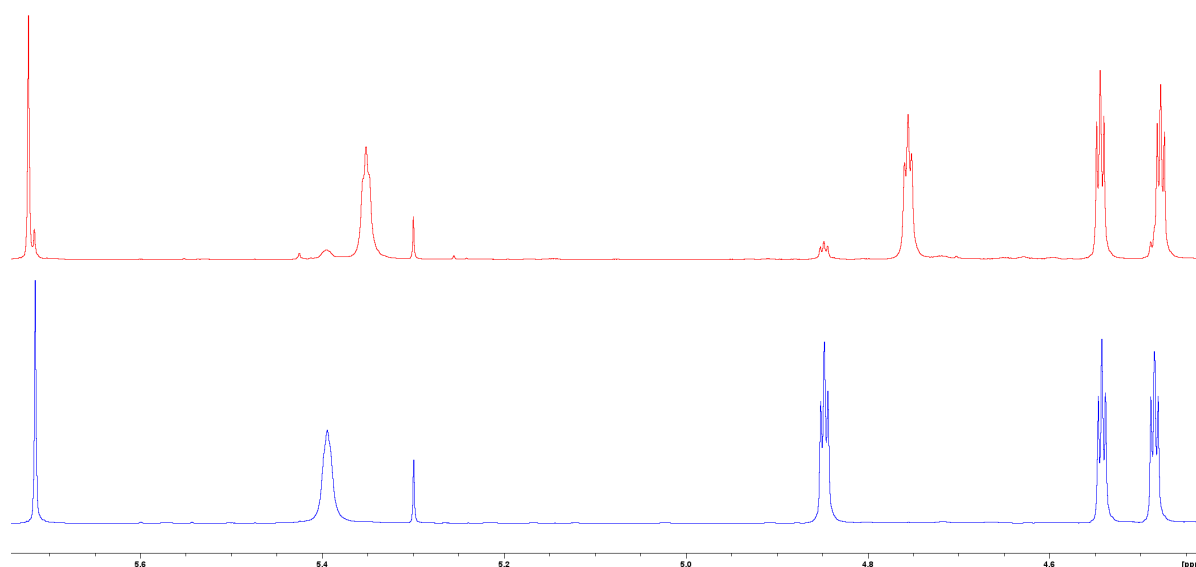


Abbildung 16 ^1H -NMR-Spektrum von [1.1]Ferrocenophan **104** und **105**. Blaues Spektrum: Protonen-Signale des [1.1]Ferrocenophans **104**; Rotes Spektrum: Protonen-Signale des [1.1]Ferrocenophans **105**.

Im *trans*-[1.1]Ferrocenophan **104** besitzen die Signale der Cyclopentadienyl-Protonen eine höhere Tieffeldverschiebung mit maximal 5.39 pm und sind um 0.05 pm weiter verschoben als im *cis*-[1.1]Ferrocenophan **105**. Unter der Voraussetzung, dass das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [1.1]Ferrocenophan **104** das blaue Spektrum aus der Abbildung 16 widerspiegelt, kann daraus geschlossen werden, dass die Cyclopentadienyl-Protonen der *trans*-Isomere aus den Diastereomerenmischungen **90** und **91**, **93** und **94**, bzw. **97** und **98** weiter in das Tieffeld verschoben sind (vgl. Kapitel 2.3.3, Abbildung 12, Protonen-Signale des Hauptdiastereomers **90**).

Es war möglich sowohl von [1.1]Ferrocenophan **104** als auch von **105** jeweils einen Einkristall zu isolieren. Dazu wurden einige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 5 mL Hexan überschichtet. [1.1]Ferrocenophan **104** kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/n 1$ im monoklinen Kristallsystem (Abbildung 17).

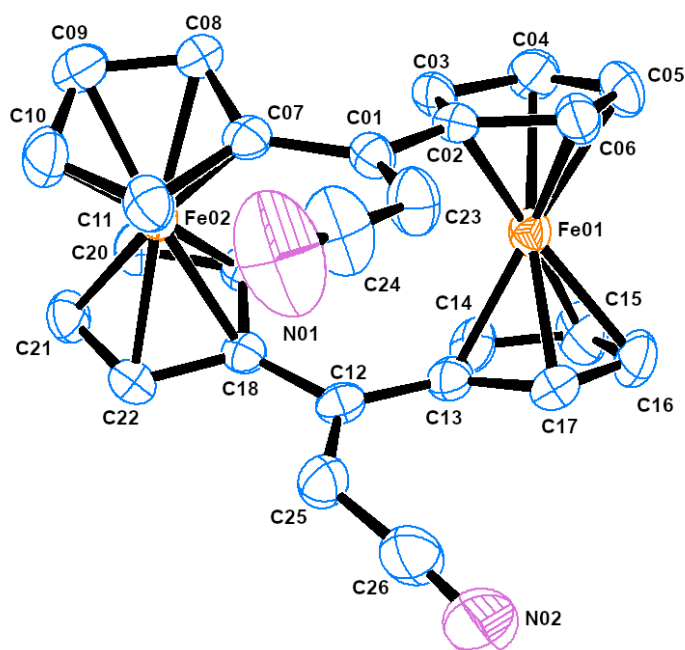


Abbildung 17 Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **104**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Kristallstruktur von [1.1]Ferrocenophan **104** weist eine *syn*-Konformation für die verbrückenden Kohlenstoffatome und die Nitrilgruppen auf. Die Ferrocen-Einheiten in **104** sind mit einem Winkel von $31.3(6)^\circ$ gegeneinander verdreht und ähneln denen von [1.1]Ferrocenophan **75** und **103** (vgl. Abbildungen 7 und 14). Der Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheiten liegen bei $4.0(2)^\circ$ und $5.9(3)^\circ$. Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen $\text{C02}-X_{\text{cent}}-X_{\text{cent}}-\text{C13}$ beträgt $22.0(7)^\circ$, bei $\text{C07}-X_{\text{cent}}-X_{\text{cent}}-\text{C18}$ liegt der Torsionswinkel bei $22.3(3)^\circ$. Der Atomabstand zwischen beiden Eisenato-

men in **104** beträgt 458.8(9) pm und ist im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan **75** mit einem Atomabstand von 454.9(1) pm minimal größer. In Tabelle 13 sind ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **104** aufgelistet.

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **104**.

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [°]		Diederwinkel [°]	
C02–C01–C07	121.5(3)	C01–C07	146.7(6)	C08–C07–C01–C02	–25.6(6)
C13–C12–C18	120.0(3)	C01–C23	136.4(6)	C11–C07–C01–C23	–27.3(6)
C24–C23–H23	117.4(4)	C23–C24	143.5(6)	C14–C13–C12–C18	–25.1(6)
		C24–N01	114.3(6)	C17–C13–C12–C25	–27.4(6)

Hingegen kristallisiert das [1.1]Ferrocenophan **105** in der Raumgruppe $P 2_1/2_1/2_1/$ im orthorhombischen Kristallsystem (Abbildung 18).

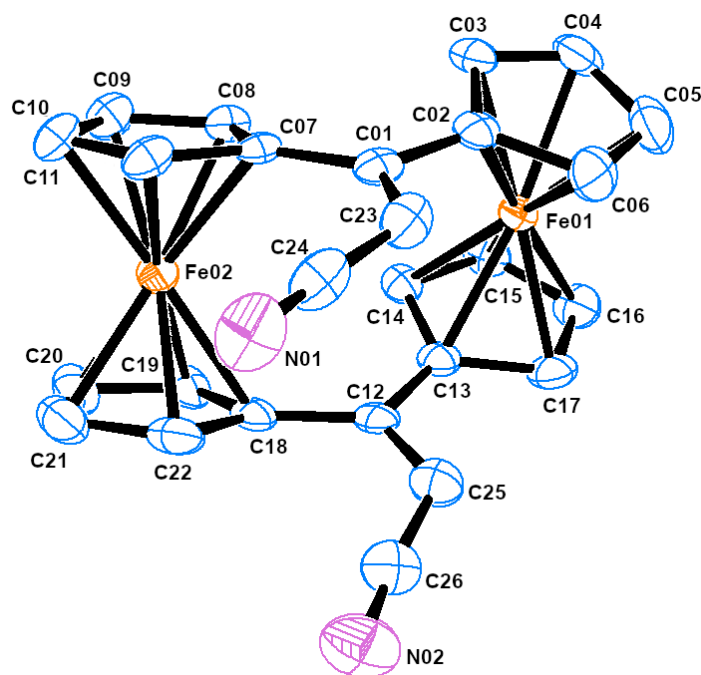


Abbildung 18 Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **105**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Auch für [1.1]Ferrocenophan **105** weist die Kristallstruktur eine *syn*-Konformation für die verbrückenden Kohlenstoffatomen und der Nitrilgruppe auf (vgl. Abbildung 17). Die Ferrocen-Einheiten in **105** sind mit einem Winkel von 28.3(5)° weniger gegeneinander verdreht als in

104 mit $31.3(6)^\circ$. Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheit liegen bei $2.8(8)^\circ$ und $4.2(7)^\circ$ und sind im Vergleich zu **104** mit $4.0(2)^\circ$ und $5.9(3)^\circ$ ebenfalls kleiner. Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen C02–X_{cent}–X_{cent}–C13 beträgt $-17.9(3)^\circ$, bei C07–X_{cent}–X_{cent}–C18 liegt der Torsionswinkel bei $-20.1(2)^\circ$. Der Atomabstand zwischen beiden Eisenatomen in **105** beträgt $456.6(4)$ pm und ist im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan **104** mit einem Atomabstand von $458.8(9)$ pm minimal kleiner. Die Tabelle 14 zeigt ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophans **105**.

Tabelle 14 Ausgewählte Bindungsabstände, Bindungswinkel und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **105**.

Bindungswinkel [°]		Bindungslänge [pm]		Diederwinkel [°]	
C01–C07	146.9(4)	C02–C01–C07	120.5(3)	C08–C07–C01–O02	15.7(5)
C01–C23	137.0(5)	C13–C12–C18	121.2(3)	C11–C07–C01–C23	13.0(5)
C23–C24	141.8(5)	C24–C23–H23	116.8(2)	C14–C13–C12–C18	10.3(5)
		C24–N01	114.1(5)	C22–C18–C12–C25	24.7(6)

Auf Basis der Kristallstrukturen der [1.1]Ferrocenophane **104** und **105** konnten DFT-Berechnungen dieser Derivate durchgeführt werden. Es wurde die Funktion PBE0^[64–66] mit den Basissätzen LANL2DZ^[67–70] und LANL^[67–70] für die Valenz- bzw. Kernelektronen des Eisens und der Basissatz 6-311+G(d,p)^[71–73] für alle anderen Atome angewendet. Aus den Berechnungen konnten die Mulliken-Ladungen der [1.1]Ferrocenophane **104** und **105** generiert werden. Sie geben weitere Hinweis darauf, dass die Cyclopentadienyl-Protonen der *trans*-Isomere aus den Diastereomerenmischungen **90** und **91**, **93** und **94**, bzw. **97** und **98** eine größere Tieffeldverschiebung besitzen könnten (Abbildung 19).

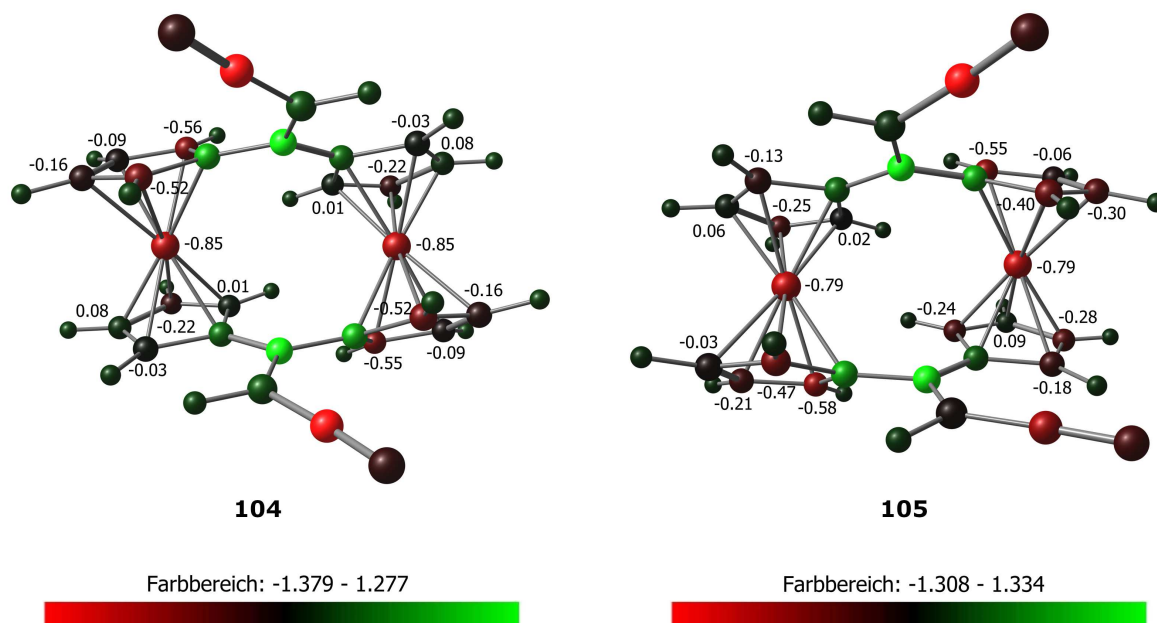
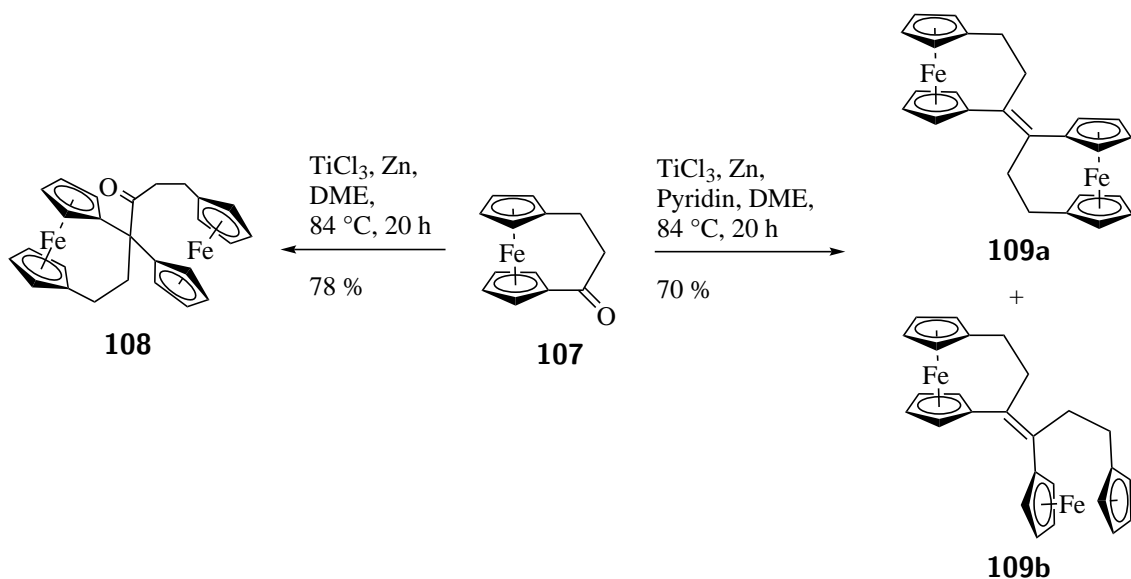


Abbildung 19 Mulliken-Ladungsverteilung des *trans*-[1.1]Ferrocenophans **104** und *cis*-[1.1]Ferrocenophans **105**.

Je negativer der Wert der Mulliken-Ladung ist, desto elektronenreicher ist das entsprechende Atom. Protonen, die sich in direkter Nachbarschaft von Kohlenstoffatomen befinden und eine negativere Mulliken-Ladung besitzt, erfahren eine größere Abschirmung in Richtung Hochfeld. Die Summe aller Mulliken-Ladungen der Kohlenstoffatome für das *trans*-Isomer **104** ergibt einen Wert von -2.97 , während für das *cis*-Isomer **105** die Summe -3.38 beträgt. Das bedeutet, dass im Schnitt die Protonen von **105** eher abgeschirmt werden und somit eine kleiner chemische Verschiebung aufweisen (vgl. Abbildung 19). Die eindeutigen Zuordnungen der Haupt- und Unterschussdiastereomere der [1.1]Ferrocenophane **90** und **91**, **93** und **94**, bzw. **97** und **98** können über Einkristallstrukturanalysen erfolgen.

2.4 MCMURRY-Kupplung an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**)

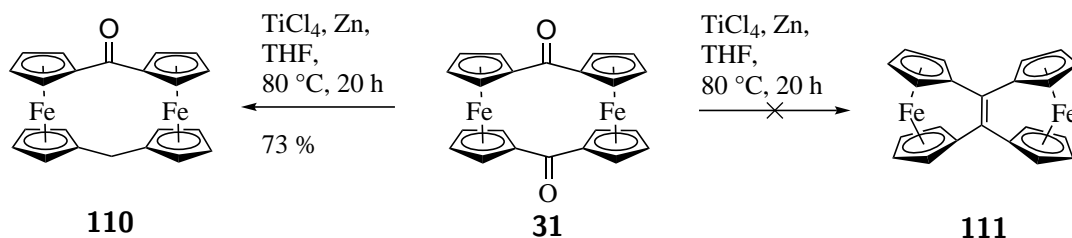
An [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) wurden weitere Reaktionen an den Carbonylgruppen durchgeführt. Ein Beispiel ist die MCMURRY-Kupplung. Diese zählt zu den Carbonyl-Kupplungsreaktionen und führt über eine Ein-Elektronen-Reduktion und anschließender Desoxygenierung zu Olefinen. Auch Ferrocen-Derivate lassen sich über Kupplungsreaktionen mit niedervalenten Titanreagenzien zu Olefinen kuppeln.^[13,79,80] HARTER *et al.* berichteten über die MCMURRY-Kupplung mit [3]Ferrocenophan **107** (Schema 39).^[80]



Schema 39 MCMURRY-Kupplung von [3]Ferrocenophan **107** zu Ferrocenophan **108**, bzw zu Ferrocenophan **109a** und **109b** unter zusätzlicher Zugabe von Pyridin.^[80]

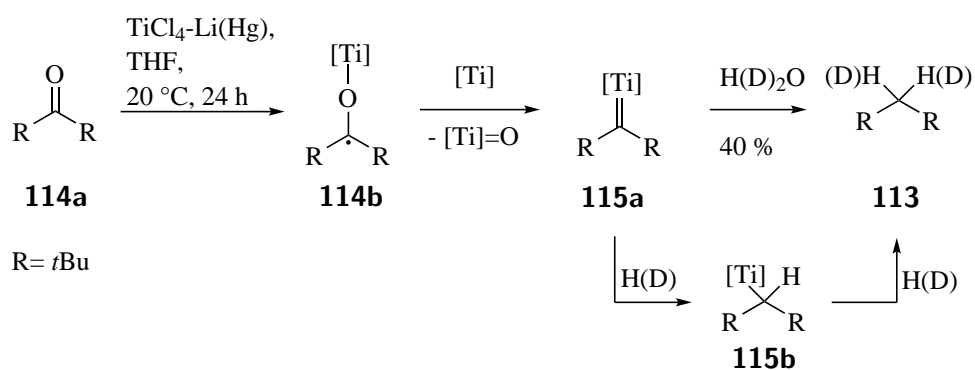
Das [3]Ferrocenophan **107** wurde mit Titan(III)chlorid und Zinkstaub in siedendem Ethylenglycoldimethylether (DME) für 20 Stunden gerührt. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte das Produkt der PINAKOL-Umlagerung **108** mit 78 % Ausbeute isoliert werden. Wurde zusätzlich Pyridin in die Reaktion zugegeben, wurde die Bildung der MCMURRY-Kupplungsprodukte **109a** und **109b** beobachtet. Das *E/Z*-Verhältnis von **109a** und **109b** variierte bei jeder Reaktion, jedoch konnte durchschnittlich mehr *Z*-Isomer **109b** isoliert werden (Schema 39).^[80]

Erste Versuche zu MCMURRY-Kupplungen an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) wurden bereits in der Vergangenheit durchgeführt.^[54] Mit Titan(IV)chlorid und Zinkpulver als Reduktionssystem, einer Ölbadtemperatur von 80 °C und einer Reaktionszeit von 16 Stunden konnte das [1.1]Ferrocenophan **110** in 73 % Ausbeute erhalten werden. Das erwartete Produkt einer intramolekularen MCMURRY-Kupplung **111** wurde nicht beobachtet (Schema 40).^[54]



Schema 40 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **110**.^[54]

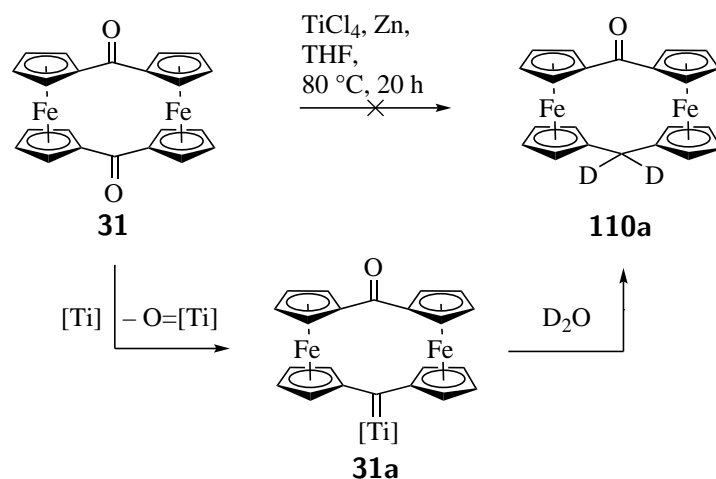
Das typische Hauptprodukt einer MCMURRY-Kupplung ist ein Olefin. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass in der MCMURRY-Kupplung das Produkt einer PINAKOL-Kupplung oder PINAKOL-Umlagerung als Nebenprodukt erhalten werden kann (vgl. Schema 39). VILLIERS *et al.* berichteten über eine MCMURRY-Kupplung mit sterisch gehinderten Ketonen, in der sie als Hauptprodukt die Bildung eines Alkans **112** beobachteten (Schema 41).^[81] Das gewählte Reduktionssystem aus Titan(IV)chlorid und Lithiumamalgam lieferte das Alkan **113** in einer Ausbeute von 40 %.



Schema 41 Reduktive Kupplung von Keton **114a** mit Titan(IV)chlorid und Lithiumamalgam zu einem Alkan **113**. [Ti] = Titanquelle.^[81]

Zur Aufklärung des Mechanismus wurden verschiedene Versuche in deuteriertem Tetrahydrofuran durchgeführt. Nach Zugabe des Reduktionssystems Titan(IV)chlorid und Lithiumamalgam wurde das Radikal **114b** gebildet, welches im nächsten Schritt in das Carbenoid **115a** überführt wurde. VILLIERS *et al.* beschrieben in ihrer Publikation, dass die Wasserstoffatome des gebildeten Alkans **113** bereits vor Beendigung der Reaktion eingeführt wurden und weitestgehend vom Keton **114a** stammen. Ein Hinweis dafür war, dass nach der Deuterolyse nicht nur deuteriertes Alkan **113** isoliert wurde, sondern das nicht deuterierte Alkan zu einem größeren Verhältnis (**113-d**:**113**, 27:73) gebildet wurde. Sie schlugen eine sukzessive Addition der Wasserstoffatome, bzw. Deuteriumatome über Deuteriumoxid vor, welche über das Intermediat **115b** verläuft (Schema 41).

Ein möglicher Mechanismus zur Bildung des [1.1]Ferrocenophans **110** könnte ähnlich wie in Schema 41 über den Zwischenschritt einer Titan-Carbenoid-Spezies erfolgen. Nach Hydrolyse des Zwischenproduktes würde entsprechend das Alkan, bzw. das [1.1]Ferrocenophan-1-on (**110**) entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese des deuterierten [1.1]Ferrocenophans **110a** in deuteriertem Tetrahydrofuran durchgeführt, um mehr Informationen über den Mechanismus zu erhalten. Die weiteren Reaktionsbedingungen waren Titan(IV)chlorid und Zink als Reduktionssystem, eine Reaktionszeit von 20 Stunden und eine Ölbadtemperatur von 80 °C (Schema 42).

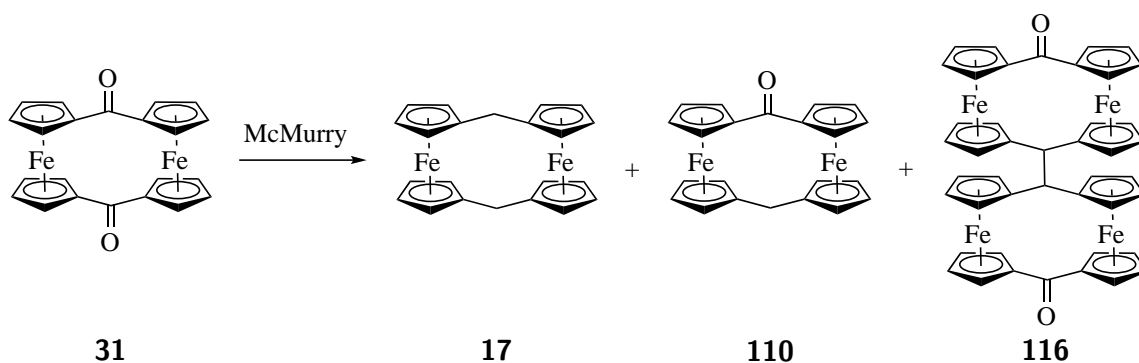


Schema 42 Versuch der Synthese des deuterierten [1.1]Ferrocenophans **110a**.

Die Reaktion führte weder zur Umsetzung zum [1.1]Ferrocenophan **110** noch zum deuterierten [1.1]Ferrocenophan **110a**. Sowohl im Massen- als auch im ^1H -NMR-Spektrum konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Auch die Bildung des gespannten [1.1]Ferrocenophans **111** oder andere [1.1]Ferrocenophan-Derivate konnten nicht identifiziert werden. Ein Grund für die fehlende Umsetzung könnte die schlechte Löslichkeit des Startmaterials **31** im deuterierten Tetrahydrofuran gewesen sein.

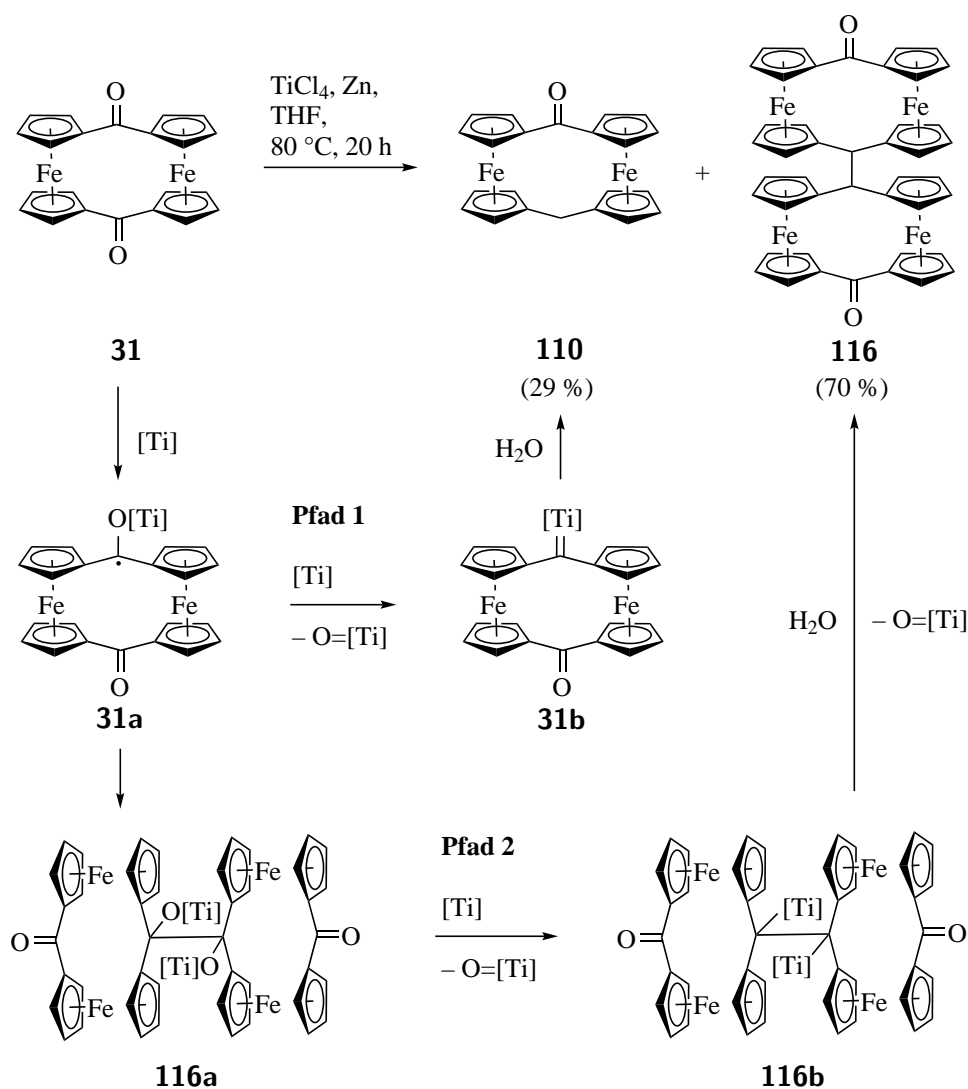
In dieser Arbeit wurden weitere Reduktionssysteme am [1.1]Ferrocenophan **31** getestet, um eine intramolekulare MCMURRY-Kupplungsreaktion zum [1.1]Ferrocenophan **111** zu forcieren (Tabelle 15). Die Reaktionsbedingungen mit Zink und Trimethylsilylchlorid führten zur Bildung des [1.1]Ferrocenophans **110** mit 33 % Ausbeute (vgl. Tabelle 15, Eintrag 2). Die MCMURRY-Kupplungsbedingungen mit Titan(III)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex und Lithium unter Ultraschallbestrahlung lieferte nicht das [1.1]Ferrocenophan **111** oder anderen MCMURRY-Kupplungsprodukte. Stattdessen wurde **110** in einer Ausbeute von 10 % erhalten und das Startmaterial **31** mit 61 % reisoliert (vgl. Tabelle 15, Eintrag 3).

Tabelle 15 Verschiedene McMURRY-Kupplungs-Bedingungen an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**).



Eintrag	Metall	Lewis-Säure	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute
1	Zn	TiCl ₄	THF	65	20	110 (29 %), 116 (70 %)
2	Zn	(Me) ₃ SiCl	THF	25	7	31 (56 %), 110 (33 %)
3	Li	TiCl ₃ (thf) ₃	DME	25	7	31 (61 %), 110 (10 %)

Die Reaktion aus Schema 40 wurde bei einer Temperatur von 65 °C wiederholt (vgl. Tabelle 15, Eintrag 1). Neben dem [1.1]Ferrocenophan **110** wurde zusätzlich ein weiteres Produkt erhalten, welches als das Bis[1.1]ferrocenophan **116** identifiziert werden konnte. Die abgebildete Formel von **116** spiegelt nicht die tatsächliche Konformation wieder. Ein möglicher Mechanismus zur Darstellung des Bis[1.1]ferrocenophan **117** ist in Schema 43 dargestellt. Nach Reduktion der Titan-Spezies wird das Intermediat **31a** gebildet, welches in einem ersten möglichen Pfad in das Carbenoid **31b** überführt und nach Hydrolyse in das [1.1]Ferrocenophan **110** mit einer Ausbeute von 29 % umgesetzt wird. Ein zweiter möglicher Pfad geht über die Bildung des Pinakolates **116a**, gefolgt von einer Desoxygenierung zum **116b**. Nach Hydrolyse entsteht das Bis[1.1]ferrocenophan **116** in einer Ausbeute von 70 % (Schema 43).



Schema 43 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **110** und des Bis[1.1]ferrocenophans **116** über zwei mögliche Pfade.

Für das Bis[1.1]ferrocenophan **116** wurden spektroskopische und spektrometrische Analysen durchgeführt. Über massenspektrometrische Untersuchungen konnte der $[(\text{M}+\text{Na})^+]$ -Peak mit $m/z = 840.9850$ (ber. 840.9854) für **116** gefunden werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt insgesamt sechs Signale für die insgesamt 34 Protonen. Das Signal mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.44$ ppm kann den zwei Protonen zugeordnet werden, die an der C–C-Bindung zwischen beiden Ferrocenophan-Einheiten liegt. Die Zuordnung der Cyclopentadienyl-Protonen erfolgt über zweidimensionale NMR-Messmethoden (COSY, HSQC und HMBC). Die zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.93$ und 4.05 ppm sind mit je acht Protonen als die Cyclopentadienyl-Protonen zu identifizieren, die sich nicht auf der Seite der Carbonylgruppe befinden. Weitere drei Signale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.43$ ppm für acht Protonen und $\delta = 4.82$ und 4.91 ppm für je vier Protonen können den

Cyclopentadienyl-Protonen zugeordnet werden, die sich auf der Seite der Carbonylgruppe befinden. Neben dem ^{13}C -NMR-Spektrum kann IR-spektroskopisch die Carbonylgruppe bestimmt werden. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe liegt mit $\tilde{\nu} = 1607\text{ cm}^{-1}$ im zu erwartenden Bereich.

Des Weiteren konnte vom Bis[1.1]ferrocenophan **116** erfolgreich rote Einkristalle gezüchtet werden, indem wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet wurden (Abbildung 20).

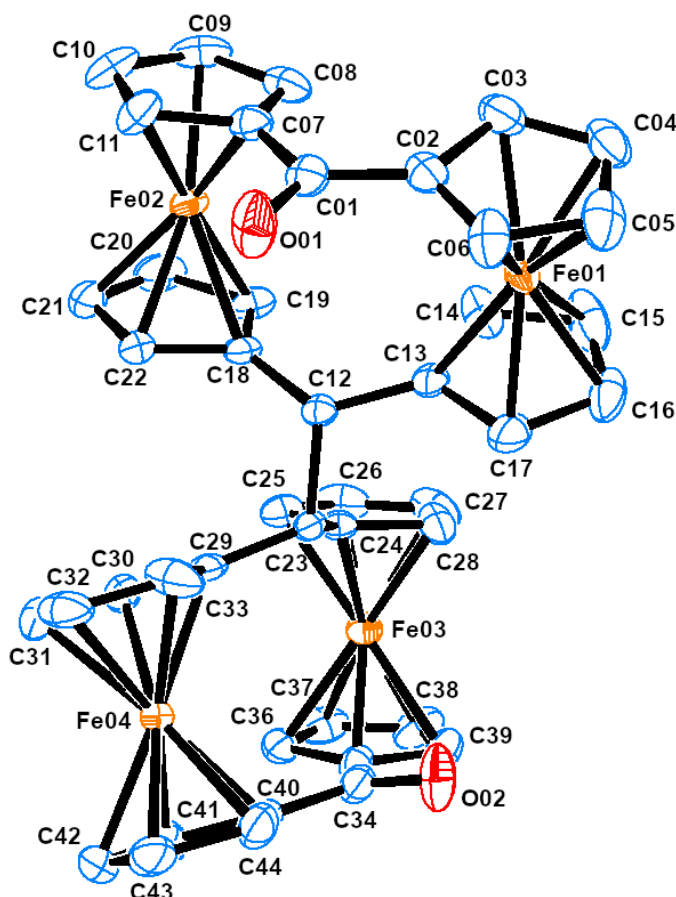


Abbildung 20 Kristallstruktur des Bis[1.1]ferrocenophan-1-ons (**116**). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Bis[1.1]ferrocenophan **116** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbcn$ im monoklinen Kristallsystem. Die Ferrocen-Einheiten einer Ferrocenophan-Einheit in **116** sind mit einem Winkel von $12.0(1)^\circ$ und $18.5(2)^\circ$ gegeneinander verdreht und besitzt im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan **75** mit $29.4(0)^\circ$ einen kleineren Winkel (vgl. Abbildung 7). Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheiten liegen zwischen $1.9(4)^\circ$

bis 2.2(1)°. Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen C02–X_{cent}–X_{cent}–C13 weist einen Wert von –13.2(3)° auf, bei C07–X_{cent}–X_{cent}–C18 liegt der Torsionswinkel bei –13.0(2)°. Der Atomabstand zwischen beiden Eisenatomen Fe01 und Fe02, bzw. Fe03 und Fe04 beträgt 474.6(7) pm. In Tabelle 16 sind ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkel des Bis[1.1]ferrocenophans **116** aufgelistet.

Tabelle 16 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des Bis[1.1]ferrocenophans **116**.

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [pm]		Diederwinkel [°]	
C01–C07	148.1(3)	C02–C01–C07	121.9(2)	C08–C07–C01–O02	15.6(4)
C12–C13	150.9(3)	C13–C12–C18	120.2(2)	C25–C24–C23–C29	35.6(4)
C12–C23	161.2(3)	C18–C12–C23	107.8(2)	C18–C12–C23–C29	–66.2(2)
C01–O01	122.8(3)			C11–C07–C01–O01	9.3(4)

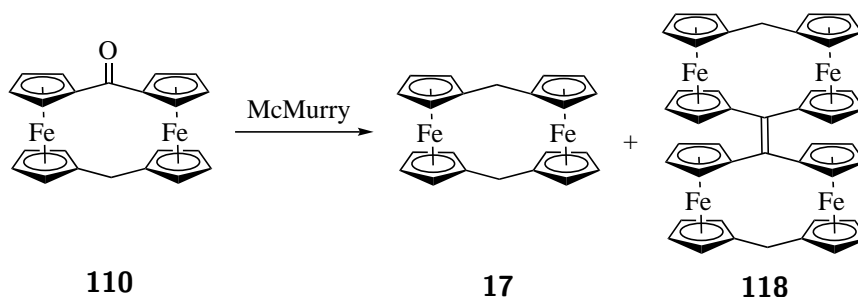
Wie bereits in der Kristallstrukturanalyse zu beobachten ist, weist das Bis[1.1]ferrocenophan **116** eine C–C-Einfachbindung zwischen C12 und C23 auf. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit dem Versuch der Synthese eines weiteren Bis[1.1]ferrocenophans, welches eine ungesättigte C–C-Bindung zwischen den [1.1]Ferrocenophan-Einheiten aufweisen soll.

2.4.1 Synthese neuer Bis[1.1]ferrocenophane

Mit der Synthese des Bis[1.1]ferrocenophans **116** wurden weitere Derivatisierungsversuche zu neuen Bis[1.1]ferrocenophanen unternommen. Von besonderem Interesse ist ein Bis[1.1]ferrocenophan, bei dem die Ferrocenophan-Einheiten an den verbrückenden Kohlenstoffatomen durch eine ungesättigte C–C-Verbindung verbunden sind. Solche Ferrocenophan-Derivate könnten aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften Anwendung in der molekularen Elektronik finden.

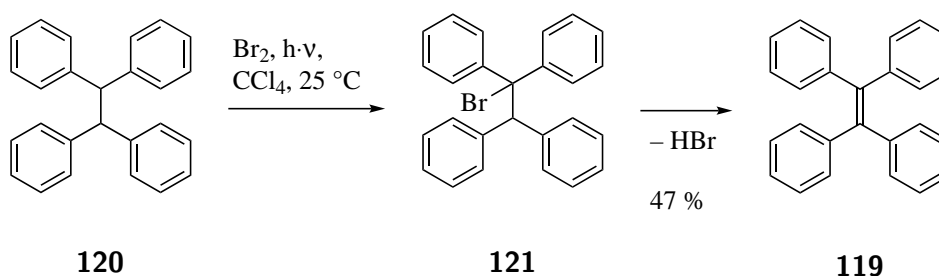
Erste Versuche zur Synthese von Bis[1.1]Ferrocenophanen wie **118** wurden mit [1.1]Ferrocenophan **110** und verschiedenen Reduktionssystemen durchgeführt (Tabelle 17). Sowohl die Reduktionssysteme Titan(IV)chlorid und Zink oder Trimethylsilylchlorid und Zink führten zu keiner Kupplungsreaktion. Stattdessen wurde die Carbonylgruppe am [1.1]Ferrocenophan **110** zum [1.1]Ferrocenophan (**17**) reduziert. Jedoch wurde der Großteil des Startmaterials reisoliert (vgl. 17, Einträge 1 und 2). Die MCMURRY-Kupplungsbedingungen mit Titan(III)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex und Lithium unter Ultraschallbestrahlung lieferte nicht das erwartete Produkt **118**. Auch hier konnte das Startmaterial zu 95 % reisoliert werden (vgl. 17, Eintrag 3).

Tabelle 17 Versuch der Synthese des Bis[1.1]ferrocenophan **118** über eine MCMURRY-Kupplung.



Eintrag	Metall	Lewis-Säure	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausbeute
1	Zn	AlCl_3	CHCl_3	25	16	17 (20 %), 110 (71 %)
2	Zn	$(\text{Me})_3\text{SiCl}$	THF	25	7	17 (21 %), 110 (65 %)
3	Li	$\text{TiCl}_3(\text{thf})_3$	DME	25	7	110 (95 %)

Da die MCMURRY-Kupplungsbedingungen mit [1.1]Ferrocenophan **110** nicht zum gewünschten Produkt geführt haben, wurde ein weiterer Ansatz gewählt, um Bis[1.1]ferrocenophane wie **118** zu synthetisieren. 1981 publizierte SMITH die Synthese des 1,1,2,2-Tetraphenylethens (**119**), welche ausgehend von 1,1,2,2-Tetraphenylethan (**120**) über eine photochemische Reaktion mit elementarem Brom durchgeführt wurde. Zunächst erfolgte an **120** eine radikalische Bromierung zu **121**, welche nach Eliminierung von Bromwasserstoff zum Produkt **119** mit einer Ausbeute von 47 % umgesetzt wurde (Schema 44).^[82]

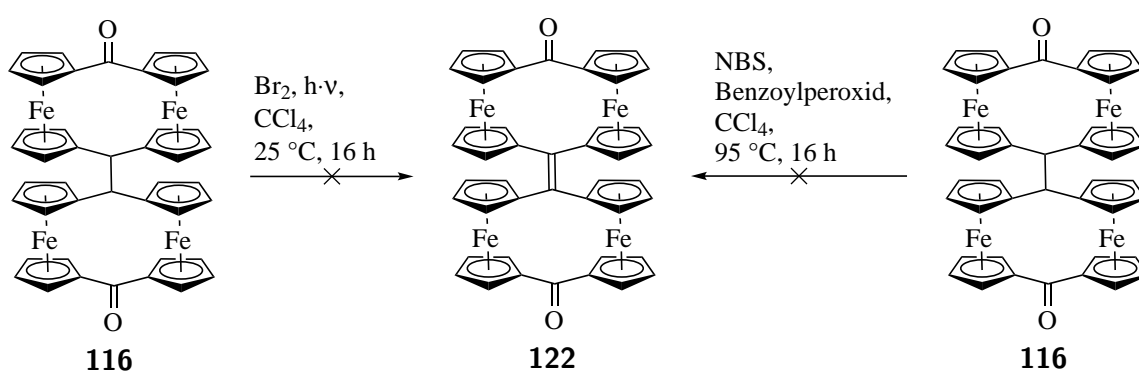


Schema 44 Synthese des 1,1,2,2-Tetraphenylethens (**119**) über eine photochemische Bromierung von 1,1,2,2-Tetraphenylethan (**120**).^[82]

Die Reaktionsbedingungen der photochemischen Bromierung aus Schema 44 wurden ebenfalls an Bis[1.1]ferrocenophan **116** getestet. Für diese Reaktion wurde eine Quecksilberdampflampe (150 W) verwendet. Nach einer Stunde wurde eine Reaktionskontrolle per Dünnschichtchromatographie durchgeführt, jedoch war zu dem Zeitpunkt hauptsächlich Startmaterial

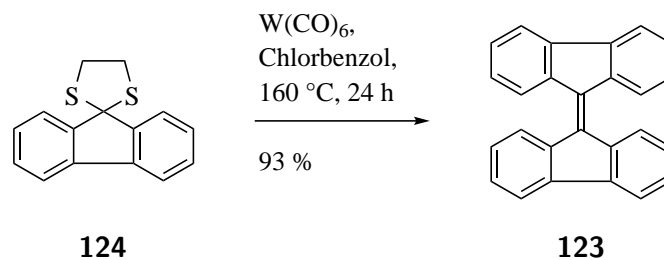
116 zu erkennen, sodass die Reaktion für weitere 15 Stunden bei 25 °C weitergerührt wurde. Während der Zeit hat sich ein schwarzer Feststoff gebildet, welcher sich nicht in Tetrachlormethan löste. Nach insgesamt 16 Stunden konnte kein Startmaterial beobachtet werden, sodass die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet wurde. Der schwarze Feststoff wurde abfiltriert und die organische Phase wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht. Es konnte keine Umsetzung zum gewünschten Produkt **122** beobachtet werden (Schema 45). Zusätzlich wurde der isolierte Feststoff massenspektrometrisch untersucht, jedoch wurde ebenfalls kein Produkt gefunden. Die Messung eines NMR-Spektrums aus dem schwarzen Feststoff war nicht möglich, da sich dieser nicht in den gängigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Diethylether, Ethylessigsäure oder Wasser löste.

Die Bromierung an Bis[1.1]ferrocenophan **116** wurde mit *N*-Bromsuccinimid und Benzoylperoxid wiederholt. Dabei wurde das Ölbad auf 95 °C erhitzt und die Reaktion für 16 Stunden gerührt. Auch in dieser Reaktion wurde das Startmaterial **116** vollständig umgesetzt und ein schwarzer Feststoff isoliert, welcher nicht näher identifiziert werden konnte (Schema 45).



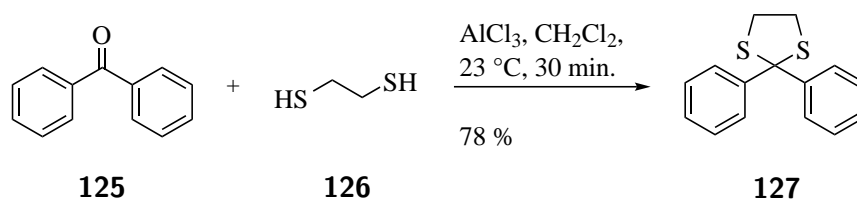
Schema 45 Versuch der Synthese des Bis[1.1]ferrocenophans **122** über eine photochemische Bromierung oder *N*-Bromsuccinimid und Benzoylperoxid.

Die bislang durchgeführten Reaktionen führten nicht zu Bis[1.1]ferrocenophan **118** oder **122** (vgl. Tabelle 17 und Schema 45). Aus diesem Grund wurde ein weiterer Ansatz gewählt, der auf eine Dimerisierung von Dithioacetalen und Metallhexacarbonyl beruht. YEUNG *et al.* berichteten über die Bildung des Dimerisierungsproduktes **123** über die Reaktion von Dithioacetal **124** mit Wolframhexacarbonyl in Chlorbenzol bei einer Temperatur von 160 °C und einer Reaktionszeit von 24 Stunden (Schema 46).^[83]



Schema 46 Synthese des Bifluorenylidens (**123**) über eine Dimerisierung des Dithioacetals **124** und Wolframhexacarbonyl.^[83]

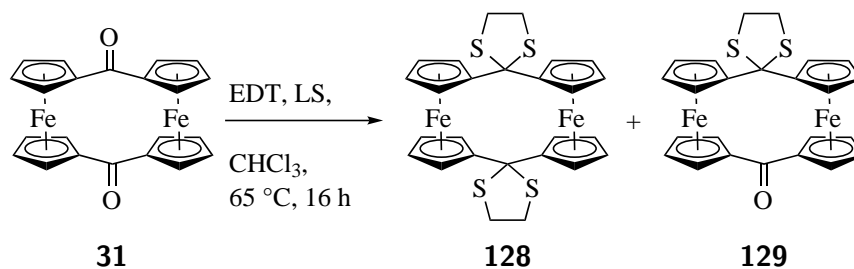
Um das Bis[1.1]ferrocenophan **118** oder **122** über eine Dimerisierung mit Wolframhexacarbonyl zu synthetisieren, muss zunächst die Carbonylgruppe vom [1.1]Ferrocenophan **31** in ein Dithioacetal überführt werden. Die Reaktionsbedingung für die Dithioacetal-Bildung an einer, bzw. beiden Carbonylgruppen wurde aus einer Veröffentlichung von FUCHS *et al.* übernommen (Schema 47).^[84] Hierbei wurden Benzophenon (**125**), 1,2-Ethandithiol (**126**) und Aluminium(III)chlorid in Dichlormethan gelöst und für 30 Minuten bei 23 °C gerührt. Das Produkt **127** wurde mit 78 % Ausbeute erhalten.^[84]



Schema 47 Synthese des 2,2-Diphenyl-1,3-dithioacetal (**127**).^[84]

Für die Synthese eines Dithioacetal-geschützten [1.1]Ferrocenophans wurde als Ausgangssubstanz das [1.1]Ferrocenophan **31** gewählt. Die Reaktion von **31** und 1,2-Ethandithiol (**126**) führte nach 16 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 65 °C zu keiner Produktumsetzung, das Startmaterial **31** konnte vollständig reisoliert werden. Unter Verwendung der Lewis-Säure Aluminium(III)chlorid oder Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex konnte nur das Startmaterial **31** zurückgewonnen werden (vgl. Tabelle 18, Einträge 1-3). Die Reaktion wurde unter Zugabe von Titan(IV)chlorid wiederholt. Dabei konnten eine Ausbeute von 33 % für das zweifach geschützte Dithioacetal **128**, bzw. für das einfach geschützte Dithioacetal **129** eine Ausbeute von 25 % erzielt werden (vgl. Tabelle 18, Eintrag 4). Mit Bortrifluorid-Etherat wurde 19 % für **128** und 23 % für **129** erhalten (vgl. Tabelle 18, Eintrag 5).

Tabelle 18 Dithioacetal-Bildung ausgehend vom [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) mit 1,2-Ethandithiol (EDT, **126**) und verschiedenen Lewis-Säuren.



Eintrag	Lewis-Säure	Ausbeute [%]
1	-	31 (100 %)
2	AlCl ₃	31 (100 %)
3	ZrCl ₄ (thf) ₂	31 (100 %)
4	TiCl ₄	31 (31 %), 128 (33 %), 129 (25 %)
5	BF ₃ · Et ₂ O	31 (50 %), 128 (19 %), 129 (23 %)

Beide [1.1]Ferrocenophane **128** und **129** wurden spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert. Das Molekölion von **128** wurde im Massenspektrum als [M⁺]-Peak mit $m/z = 575.9464$ (ber. 575.9460), bzw. als [(M+Na)⁺]-Peak mit $m/z = 522.9552$ (ber. 522.9552) für **129** identifiziert. Über das ¹H-NMR-Spektrum können die acht Protonen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.35$ ppm für **128**, bzw. die vier Protonen von **129** mit $\delta = 3.40$ ppm für die Dithioacetal-Gruppen identifiziert werden. Für das [1.1]Ferrocenophan **128** liegt ein AA'BB'-System vor, das zwei Signale für jeweils acht Cyclopentadienyl-Protonen und eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.35$ und 4.76 ppm zeigt. Im [1.1]Ferrocenophan **129** sind zwei AA'BB'-Systeme zu beobachten, bei denen insgesamt vier Signale mit einer chemische Verschiebung $\delta = 4.31$ und 4.76 ppm, bzw. 4.54 und 5.16 ppm für jeweils vier Cyclopentadienyl-Protonen zu erkennen sind. Neben dem ¹³C-NMR-Spektrum kann die Carbonylgruppe von **129** auch IR-spektroskopisch bestimmt werden. Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe liegt mit $\tilde{\nu} = 1618$ cm⁻¹ im zu erwartenden Bereich.

Von [1.1]Ferrocenophan **129** war es möglich, einen Einkristall zu züchten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Hierfür wurden wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet.

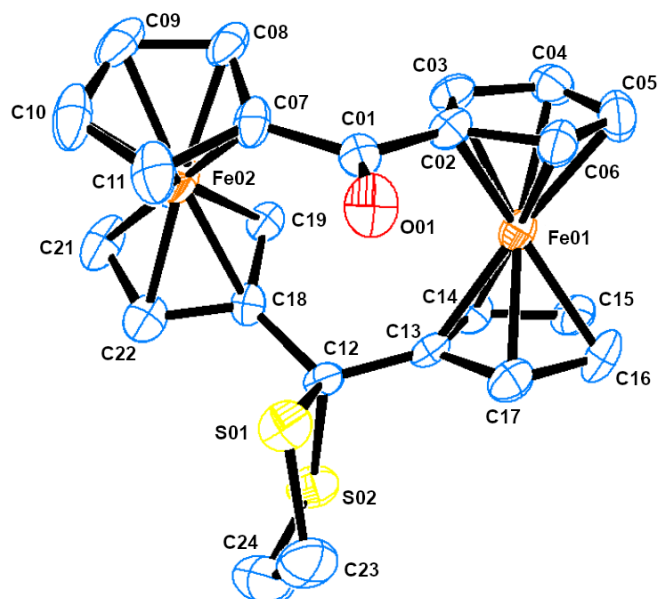


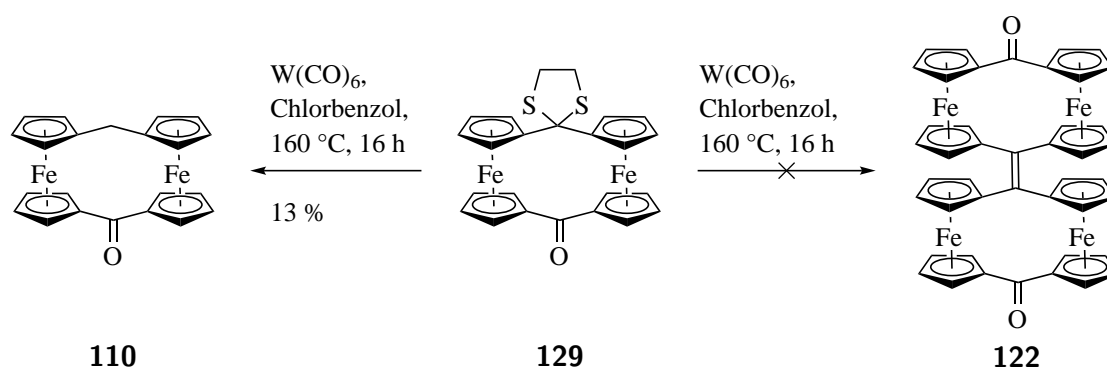
Abbildung 21 Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **129**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

[1.1]Ferrocenophan **129** kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ im orthorhombischen Kristallsystem. Dabei weist die Kristallstruktur von [1.1]Ferrocenophan **129** eine *syn*-Konformation der verbrückenden Kohlenstoffatome und deren funktionellen Gruppen auf. Die Ferrocen-Einheiten sind mit einem Winkel von 29.07° gegeneinander verdreht. Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheiten liegen bei $2.7(1)^\circ$, bzw. bei $4.5(0)^\circ$. Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen $C02-X_{cent}-X_{cent}-C13$ beträgt -22.06° , bei $C07-X_{cent}-X_{cent}-C18$ liegt der Torsionswinkel bei -23.43° . Der Atomabstand zwischen beiden Eisenatomen in **129** beträgt $456.6(2)$ pm. In Tabelle 19 sind sowohl ausgewählte Bindungslängen als auch Bindungs- und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **129** aufgelistet.

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **129**.

Atomabstand [pm]		Bindungslänge [pm]		Diederwinkel [°]	
C01–C07	149.0(1)	C02–C01–C07	119.3(7)	C08–C07–C01–O02	$-20.6(7)$
C01–O01	123.7(9)	C13–C12–C18	117.2(6)	C11–C07–C01–O01	$-22.8(2)$
C12–S01	185.6(8)	C07–C01–O01	119.3(7)	C14–C13–C12–C18	$-51.5(3)$
		S01–C12–S02	105.6(4)	C22–C18–C12–S01	$-46.0(9)$

In einem ersten Versuch das Bis[1.1]ferrocenophan **122** über eine Dimerisierung mit einem Dithioacetal zu synthetisieren, wurde [1.1]Ferrocenophan **129** als Startmaterial gewählt (Schema 48). Wie in Schema 46 wurde **129** mit Wolframhexacarbonyl in Chlorbenzol für 16 Stunden bei 160 °C gerührt, jedoch konnte das zu erwartende Dimerisierungsprodukt **122** nicht beobachtet werden. Auf der DC-Platte (Lösungsmittelgemisch CH₂Cl₂/EE, 9:1) waren zwei Substanzflecken zu erkennen, welche mittels eines Plate ExpressTM und expression[®] CMS der Firma ADVION massenspektrometrisch analysiert wurden. Dabei konnte ein Substanzfleck als Startmaterial **129** identifiziert werden, während der andere Fleck als [1.1]Ferrocenophan **110** identifiziert wurde. Die Ausbeute von **110** betrug 13 %, das Startmaterial **129** wurde mit 69 % reisoliert.

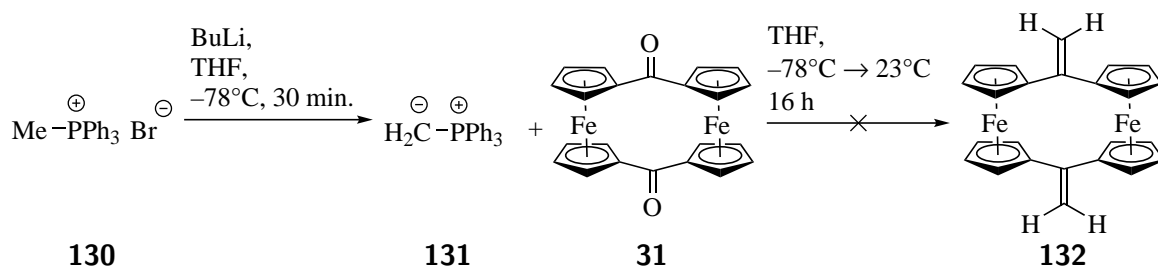


Schema 48 Versuch der Synthese des Bis[1.1]ferrocenophans **122**.

2.5 Synthese weiterer [1.1]Ferrocenophane

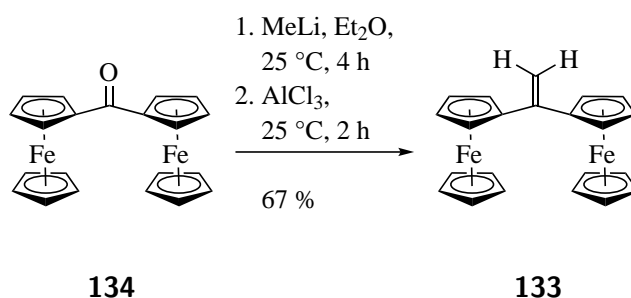
Neben der KNOEVENAGEL-Kondensation oder der MCMURRY-Kupplung bietet die WITTIG-Olefinierung eine weitere Möglichkeit, die Carbonylgruppen am [1.1]Ferrocenophan **31** zu funktionalisieren. Die WITTIG-Olefinierung ist die Reaktion zwischen Phosphonium-Yliden mit Aldehyden oder Ketonen unter Bildung von Olefinen und stellt heutzutage eine der wichtigsten Methoden zur Knüpfung von C–C-Doppelbindungen dar. Die (*E,Z*)-Selektivität des Produktes wird sowohl von der Wahl des Ylids als auch von der Carbonylverbindung bestimmt.^[85]

Eine erste WITTIG-Olefinierung an [1.1]Ferrocenophan **31** wurde bereits durchgeführt. Dabei wurde zunächst Methyltriphenylphosphoniumbromid (**130**) unter Zugabe von Butyllithium in das Phosphoniumylid **131** überführt, bevor die Zugabe von **31** erfolgte. Es fand keine Umsetzung zum erwarteten Produkt **132** statt, sodass nach einer alternativen Reaktion gesucht wurde (Schema 49).^[54]



Schema 49 Versuch zur Synthese des [1.1]Ferrocenophans **132** über eine WITTIG-Olefinierung.^[54]

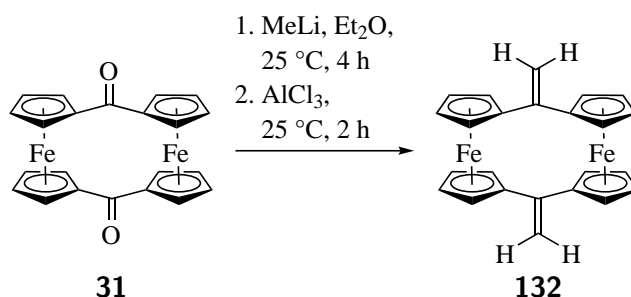
1998 publizierten CHUI *et al.* die Synthese des 1,1-Diferrocenylethens (**133**), die über eine Reduktion, gefolgt von einer Dehydratisierung von Diferrocenylketon (**134**) mit Methyllithium und Aluminium(III)chlorid verlief. Während der Reaktionsdurchführung musste streng unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden, weil die neu gebildete C–C-Bindung sehr leicht an Luft oxidierte. Insgesamt lieferte die Reduktion für das 1,1-Diferrocenylethen (**133**) eine Ausbeute von 67 % (Schema 50).^[86]



Schema 50 Synthese des 1,1-Diferrocenylethens (**133**).^[86]

In Anlehnung an der Umsetzung von Diferrocenylketon (**134**) zum 1,1-Diferrocenylethen (**133**) aus Schema 50 wurden diese Reaktionsbedingungen an [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) getestet. Nach Zugabe von Methyllithium konnte ein Farbumschlag von orange zu gelb beobachtet werden. Im nächsten Schritt wurde Aluminium(III)chlorid zur Reaktionslösung zugegeben, wodurch ein erneuter Farbumschlag von gelb zu türkisblau auftrat. Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches konnte das Rohprodukt identifiziert werden. Die Reaktion wurde nach zwei Stunden mit sauerstofffreiem Wasser beendet und über Schutzgas säulenchromatographisch gereinigt. Dabei zersetzte sich das gebildete [1.1]Ferrocenophan **132** auf der stationären Phase (basisches Aluminiumoxid). Auch bei säulenchromatographischer Reinigung mit neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phase wurde erneut die Zersetzung des Produktes **132** beobachtet. Die nach der Säulenchromatographie erhaltene Verbindung

konnte nicht identifiziert werden. Aus diesem Grund konnte für diese Reaktion keine eindeutige Ausbeute bestimmt werden, sie lässt sich auf 50 – 75 % schätzen. Die Identifikation des [1.1]Ferrocenophans **132** erfolgte aus dem Rohprodukt (Schema 51).



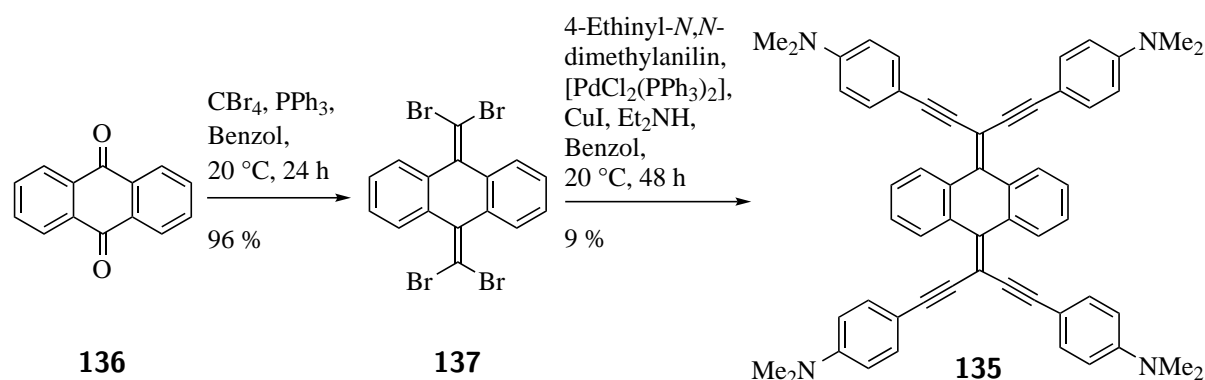
Schema 51 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **132**.

Dennoch konnte das [1.1]Ferrocenophan **132** spektroskopisch und spektrometrisch charakterisiert werden. Über massenspektrometrische Untersuchungen wurde der $[M^+]$ -Peak mit $m/z = 420.0251$ (ber. 420.0264) für **132** gefunden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt insgesamt drei Signale für die insgesamt 20 Protonen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt für das [1.1]Ferrocenophan **132** ein AA'BB'-System vor. Das Spektrum zeigt zwei Signale für jeweils acht Cyclopentadienyl-Protonen, die eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.27$ und 4.54 ppm besitzen. Die vier Protonen der zwei C–C-Doppelbindungen an den verbrückenden Kohlenstoffatomen weisen eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.34$ auf.

Für weiterführende Arbeiten wäre es denkbar, dass das [1.1]Ferrocenophan **132** an der C–C-Doppelbindung über Cyclisierungsreaktionen funktionalisiert wird. **132** könnte ebenfalls als eine potenzielle Vorstufe für die Synthese von dreikernigen Ferrocenophanen fungieren. Hierfür müsste zunächst **132** in reiner Form isoliert werden, welches sich bislang in säulenchromatografischer Reinigung zersetzt. Ein möglicher Ansatz wäre das Auskristallisieren von **132**. Ähnlich wie bei [1.1]Ferrocenophanen **75** oder **103** könnte das Rohprodukt mit Dichlormethan und Hexan auskristallisiert werden, indem das Rohprodukt in wenige Milliliter Dichlormethan gelöst und mit Hexan überschichtet wird. Eine andere Methode könnte die Bildung eines Cyclopentadienylcobalt-Dien-Komplexes mit der ungesättigten C–C-Bindung des [1.1]Ferrocenophans **132** sein.

Mit einer COREY-FUCHS-Olefinierung können in zwei Reaktionsschritten, ausgehend von Aldehyden oder Ketonen, Alkine dargestellt werden. Hierbei wird als Zwischenprodukt ein Dibromalkan generiert. So publizierten BURES *et al.* die Synthese eines elektronenreichen Chromophors **135**, welcher insbesondere interessant in der nicht linearen Optik sein könnte (Schema 52). In einem ersten Schritt wurde Anthrachinon (**136**) zunächst mit Tetrabrommethan

und Triphenylphosphin zum Anthrachinon-Derivat **137** umgesetzt. In einer SONOGASHIRA-Kupplung erfolgte die Bildung des Chromophors **135** in einer Ausbeute von 9 %.^[87]

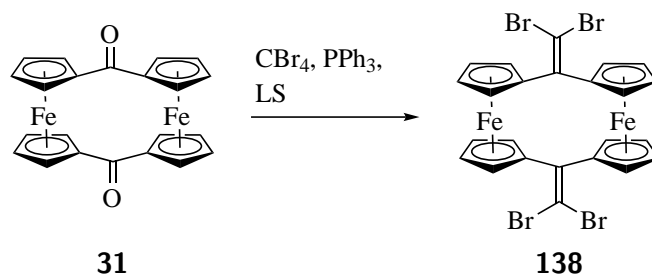


Schema 52 Synthese eines elektronenreichen Chromophors **135**.^[87]

Um ähnliche Verbindungen wie **135** zu synthetisieren, stellt sich das [1.1]Ferrocenophan **31** als geeignetes Startmaterial dar. Die Reaktionsbedingungen aus Schema 52 wurden an **31** angewendet. Anstelle von Benzol wurde Toluol verwendet und zunächst das [1.1]Ferrocenophan **31** mit Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphin für 16 Stunden bei $23\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Eine DC-Kontrolle zeigte, dass sich kein Startmaterial umgesetzt hatte. Dieses Ergebnis war wegen der geringen Elektrophilie an den Carbonylkohlenstoffatomen abzusehen, sodass diese Reaktion wiederholt wurde. Als Additiv wurde Titan(IV)bromid zugegeben, um so die Reaktivität der Carbonylgruppen an **31** zu erhöhen (vgl. Kapitel 2.3.1). Die Reaktion wurde anschließend für 48 Stunden bei $110\text{ }^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur erhitzt. Auch durch Zufuhr einer Lewis-Säure und Wärme konnte das gewünschte tetrabromierte [1.1]Ferrocenophan **138** nicht synthetisiert werden und nur das Startmaterial **31** wurde reisoliert (vgl. Tabelle 20, Einträge 1 und 2).

Das [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) löste sich nur bedingt in Toluol, sodass vermutet wurde, dass die Unlöslichkeit des Startmaterials der Grund für die fehlende Umsetzung war. Die Reaktion wurde in Chloroform wiederholt, aber auch in diesem Fall wurde nur das [1.1]Ferrocenophan **31** reisoliert (vgl. Tabelle 20, Eintrag 3). In einem weiteren Versuch wurde anstelle von Titan(IV)bromid eine andere Lewis-Säure ausgewählt. Jedoch konnte auch mit Indium(III)bromid in Toluol, bzw. in Chloroform keine Umsetzung des Startmaterials beobachtet werden (vgl. Tabelle 20, Einträge 4 und 5).

Tabelle 20 Reaktionsbedingungen zum Versuch der Umsetzung des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (**31**) in ein tetrabromiertes [1.1]Ferrocenophan **138**.



Eintrag	Lewis-Säure	Lösungsmittel	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [°C]	Ausbeute
1	-	Toluol	16	23	31 (100 %)
2	TiBr ₄	Toluol	48	110	31 (100 %)
3	TiBr ₄	CHCl ₃	48	80	31 (100 %)
4	InBr ₃	Toluol	48	110	31 (100 %)
5	InBr ₃	CHCl ₃	48	80	31 (100 %)

Die Synthese eines tetrabromierten [1.1]Ferrocenophans **138** blieben bislang erfolglos. Die Ferrocen-Einheiten stabilisieren die Carbonylgruppen, sodass vermutlich keine Reaktion möglich ist. Durch eine Ein-Elektronen-Oxidation am [1.1]Ferrocenophan **31** sollte es möglich sein, die Elektrophilie am Carbonylkohlenstoffatom zu erhöhen. Zuvor wurde vom einfach oxidierten [1.1]Ferrocenophan **66a** eine DFT-Berechnung durchgeführt, um die elektronischen Eigenschaften abzuschätzen und eine mögliche Reaktionsvorhersage treffen zu können.

Die Abbildung 22 zeigt die Orbitale des einfach oxidierten [1.1]Ferrocenophans **66a**. Sowohl im HOMO als auch im HOMO-1 ist zu erkennen, dass sich die Orbitale vermehrt in den Carbonylgruppen befinden. Auch im LUMO ist eine Orbitalverdichtung an den Carbonylgruppen zu erkennen. Das HOMO liegt bei -10.50 eV, während das HOMO-1 einen Wert von -10.56 eV aufweist. Für das LUMO ist eine Energie von -6.13 eV bestimmt worden, woraus sich für die HOMO-LUMO-Lücke ein Wert von 4.37 eV ergibt. Verglichen mit [1.1]Ferrocenophan **31** ist die HOMO-LUMO-Lücke von **66a** um 1.62 eV größer, sodass bei einer Reaktion mit [1.1]Ferrocenophan **66a** mehr Energie benötigt wird.

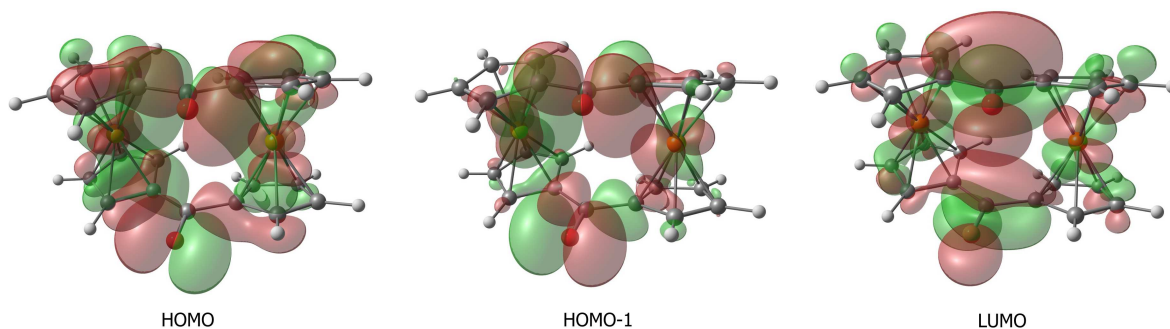


Abbildung 22 Orbitale des [1.1]Ferrocenophans **66a**. Die Farbe der Isofläche bezieht sich auf das Vorzeichen der Phase des Orbitals, positiv = rot; negativ = grün. Hellgrau: Wasserstoffatom; dunkelgrau: Kohlenstoffatom; rot: Sauerstoffatom; orange: Eisenatom.

Vom [1.1]Ferrocenophan **66a** wurde eine DFT-Berechnung durchgeführt. Es wurde die Funktion PBE0^[64–66] mit den Basissätzen LANL2DZ^[67–70] und LANL^[67–70] für die Valenz- bzw. Kernelektronen des Eisens sowie der Basissatz 6-311+G(d,p)^[71–73] für alle anderen Atome angewendet. Aus den Berechnungen konnten die Mulliken-Ladungen der Atome des [1.1]Ferrocenophans **66a** bestimmt werden (Abbildung 23). Im Vergleich zum [1.1]Ferrocenophan **31** besitzen in **66a** beide ungesättigte Kohlenstoffatome C12 und C23 eine Mulliken-Ladung von -0.23 und sind somit um einen Wert von 0.21 negativer als im [1.1]Ferrocenophan **31** (vgl. Abbildung 6). Dieser Wert deutet darauf hin, dass durch die Ein-Elektronen-Oxidation die Elektrophilie am Carbonylkohlenstoffatom abgesenkt wurde und eine Reaktion an dieser Position unwahrscheinlicher stattfindet.

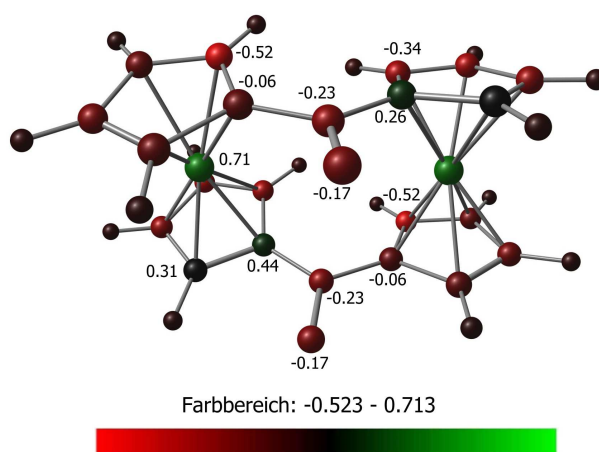
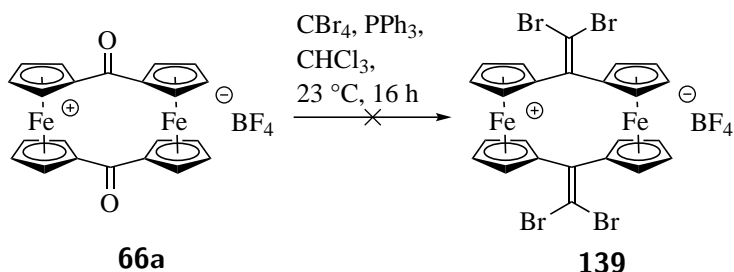


Abbildung 23 Mulliken-Ladungsverteilung des [1.1]Ferrocenophans **66a**.

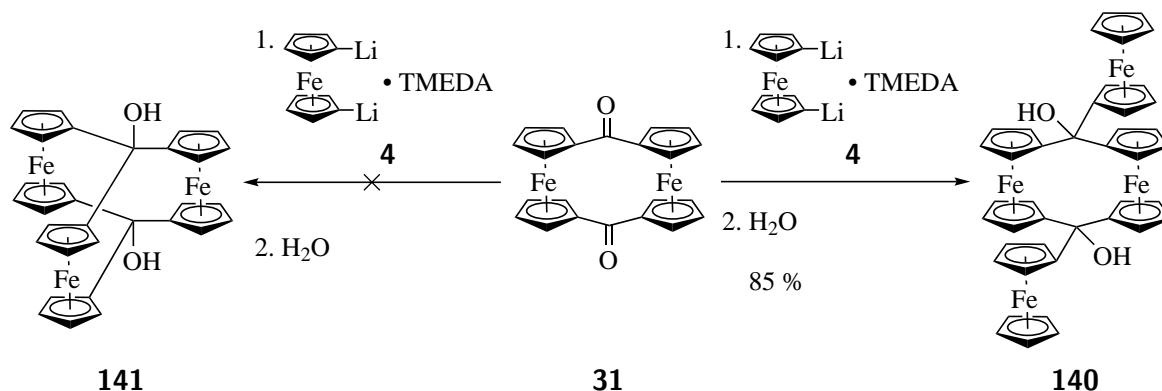
Das einfach oxidierte [1.1]Ferrocenophan **66a** konnte nicht in das entsprechende oxidierte Derivat **139** umgewandelt werden. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden konnte keine Um-

setzung verzeichnet werden. Die Reaktion wurde mit Zugabe von Wasser beendet und nach einigen Minuten konnte ein Farbumschlag von grün zu rosa beobachtet werden, das darauf hinweist, dass sich **66a** zersetzt hat. Dieses konnte auch nach säulenchromatografischer Reinigung bestätigt werden, da es sich bei der isolierten Verbindung um das [1.1]Ferrocenophan **31** handelte (Schema 53).



Schema 53 Versuch der Synthese des [1.1]Ferrocenophans **139** ausgehend vom einfach oxidierten [1.1]Ferrocenophan **66a**.

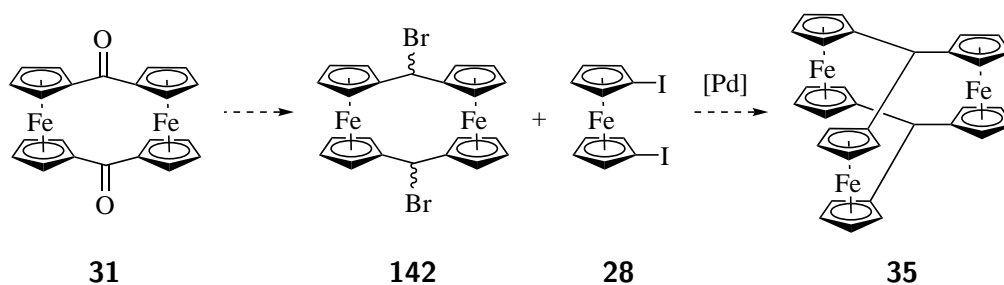
Neben der Derivatisierung vom [1.1]Ferrocenophan **31** wurde ebenfalls an der Synthese eines dreikernigen Ferrocenophans gearbeitet, da solche Ferrocenophane in der molekularen Elektronik und im Bereich der Materialwissenschaften vielversprechende Vertreter sein könnten. Über verschiedene Reaktionswege versuchte GARABATOS ein dreikerniges Ferrocenophan zu synthetisieren (vgl. Kapitel 1.4, Schema 14). Auch die Umsetzung von [1.1]Ferrocenophan **31** mit 1,1'-Dilithioferrocen (**4**) führte nicht zum gewünschten dreikernigen Ferrocenophan. Stattdessen wurde das Ferrocenophan-Diaddukt **140** zu 85 % gebildet (Schema 54).^[48]



Schema 54 Versuch der Synthese eines dreikernigen Ferrocenophans **141**.^[48]

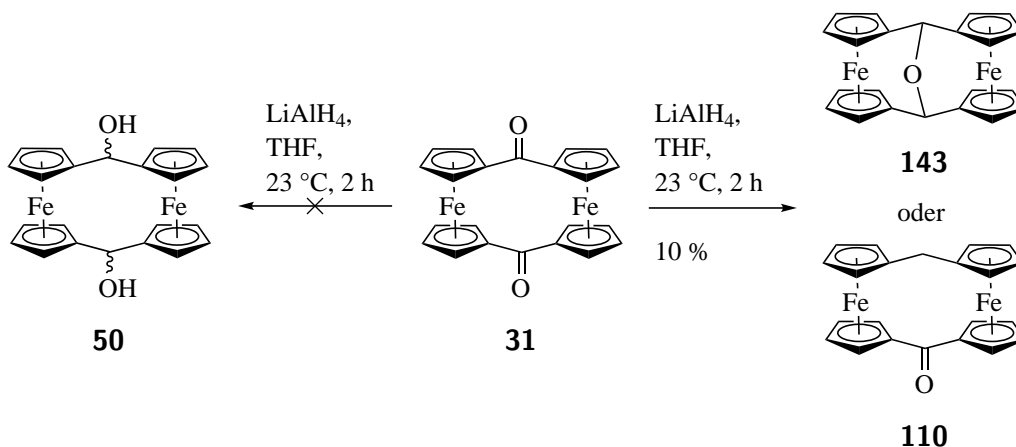
In dieser Arbeit wurde ein weiterer Ansatz für die Synthese eines dreikernigen Ferrocenophans getestet, der auf einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplung beruht. Mit der Synthese eines bromierten [1.1]Ferrocenophans **142** könnte über eine NEGISHI-Kupplung mit 1,1'-

Diiodferrocen (**28**) der Zugang zu dreikernigen Ferrocenophanen ermöglicht werden (Schema 55).



Schema 55 Möglicher Syntheseweg eines dreikernigen Ferrocenophans **35** über eine NEGISHI-Kupplung von [1.1]Ferrocenophan **142** mit 1,1'-Diiodferrocen (**28**).

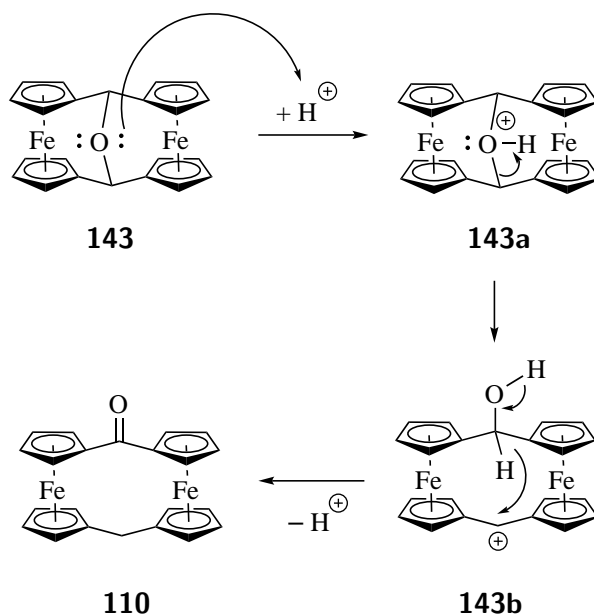
Die Synthese des bromierten [1.1]Ferrocenophans **142** begann ausgehend von **31**. Das Startmaterial sollte zunächst in das [1.1]Ferrocenophan-1,12-diol (**50**) überführt werden. Hierfür wurde Lithiumaluminiumhydrid zu einer Lösung bestehend aus **31** in Tetrahydrofuran zugegeben und bei 23 °C für zwei Stunden gerührt. Das gewünschte Produkt **50** konnte nicht isoliert werden, stattdessen wurde das [1.1]Ferrocenophan **143** in einer Ausbeute von 10 % (**56**) erhalten, welches durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt wurde. NMR-spektroskopische Analysen zeigten jedoch, dass das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Verbindung identisch mit dem Spektrum des [1.1]Ferrocenophan-Derivats **110** war, welches die gleiche Masse aufweist.



Schema 56 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **143** oder **110**.

Bislang ist der Mechanismus der Bildung des [1.1]Ferrocenophans **110** aus **143** nicht bekannt. Es liegt die Vermutung nahe, dass **110** über ein säurekatalysierten Hydrid-Shift entstanden ist. Die entsprechende Säure könnte dabei vom deuteriertem Chloroform stammen, dass sich

bei zu langer Lagerung durch Sauerstoff und Lichteinfluss photochemisch zersetzt. Dabei entsteht neben Phosgen und Chlor auch Chlorwasserstoff.^[88] Ein Proton des Chlorwasserstoffs reagiert durch ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffes in das Intermediat **143a**, welches nach Spaltung der C–O-Bindung in das Intermediat **143b** überführt wird. Über einen Hydrid-Shift und der Formation der Carbonylgruppe kann das [1.1]Ferrocenophan **110** möglicherweise gebildet werden (Schema 57).



Schema 57 Möglicher Mechanismus zur Bildung des [1.1]Ferrocenophans **110** aus dem [1.1]Ferrocenophan-Derivat **143**.

Von dem isolierten Produkt der Reaktion aus dem Schema 56 wurden rote Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse isoliert, indem wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet wurden (Abbildung 24). **143** kristallisiert in der Raumgruppe $P 1 2_1/n 1$ im monoklinen Kristallsystem. Die Kristallstruktur von **143** weist eine *syn*-Konformation für die verbrückenden Kohlenstoffatome auf. In [1.1]Ferrocenophan **143** sind die Ferrocen-Einheiten $25.9(4)^\circ$ gegeneinander verdreht und ähneln **75**, deren Ferrocen-Einheiten mit einem Winkel von 29.4° gegeneinander verdreht sind (vgl. Abbildung 7). Der Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe innerhalb einer Ferrocen-Einheiten nimmt einen Wert von $11.8(1)^\circ$ ein. Die Cyclopentadienyl-Ringe sind wesentlich deutlicher angewinkelt als beispielsweise im [1.1]Ferrocenophan **75**, dessen Neigung der Cyclopentadienyl-Ringe in einer Ferrocen-Einheit zwischen $7.1(1)^\circ$ und $1.3(4)^\circ$ liegt. Der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen $C02-X_{cent}-X_{cent}-C13$ beträgt $-10.4(9)^\circ$, bei $C07-X_{cent}-X_{cent}-C18$ liegt der Torsionswinkel ebenfalls bei $-10.4(9)^\circ$. Der Atomabstand zwischen beiden Eisenatomen

in **143** beträgt 498.6(1) pm. In Tabelle 21 sind ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophan **143** aufgelistet.

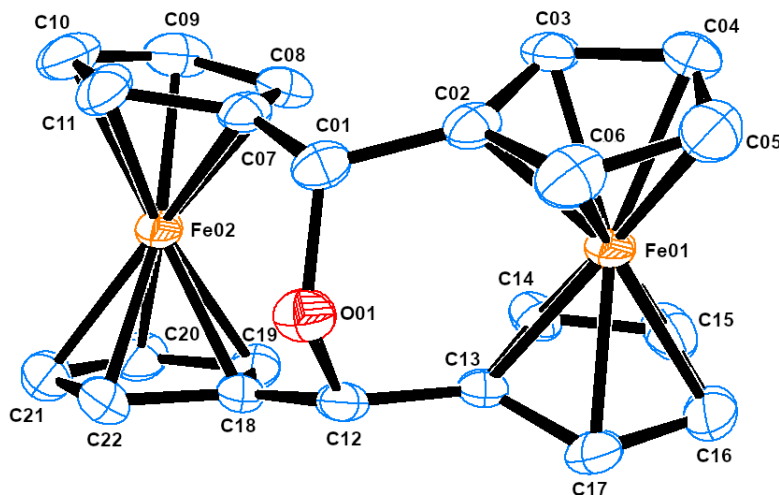


Abbildung 24 Kristallstruktur des [1.1]Ferrocenophans **143**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des [1.1]Ferrocenophans **143**.

Bindungslänge [pm]		Bindungswinkel [pm]		Diederwinkel [°]	
C01–C07	151.7(2)	C02–C01–C07	117.7(6)	C08–C07–C01–O02	33.6(2)
C12–C18	151.0(2)	C13–C12–C18	117.7(6)	C19–C18–C12–C13	–4.4(2)
C01–O01	146.5(8)	C01–O01–C12	119.4(1)	C11–C07–C01–O01	76.8(4)

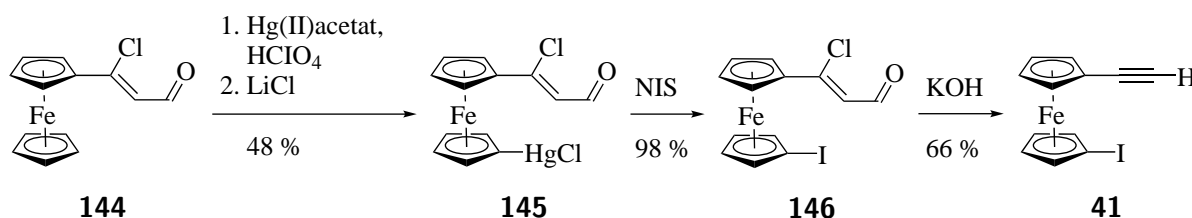
Ein Grund für die Bildung des [1.1]Ferrocenophans **143** könnte in der Reaktionsführung liegen. Bei der tropfenweise Zugabe des Reagenzes Lithiumaluminiumhydrid wurde die Reaktion bei 23 °C durchgeführt und nicht gekühlt. Vermutlich erwärmte sich die Reaktion während Zugabe des Reagenzes und begünstigte die Synthese des cyclischen Ethers **143**. Die Existenz eines [1.1]Ferrocenophans, das an den verbrückenden Kohlenstoffatomen C01 und C12 über ein Sauerstoffatom miteinander verbunden ist, war bislang nicht bekannt. Somit stellt das [1.1]Ferrocenophan **143** eines der ersten dieser Derivate dar.

2.6 Darstellung des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diins (**18**)

In einem System mit mehreren Ferrocen-Einheiten, welche über ein konjugiertes π -System miteinander verbunden ist, kann es zu Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren kom-

men. Ferrocenophane wie [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) besitzen konjugierte π -Brücken und könnten wegen der chemischen und elektronischen Eigenschaften für molekulare Elektronik in Frage kommen. Als gemischtvalentes Salz der Klasse 3 konnte für das Monokation des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diins mittels NIR- und Mössbauerspektroskopie nachgewiesen werden, dass eine gleichmäßige Ladungsverteilung im gesamten Molekül vorliegt (s. Kapitel 1.3).^[32-34] Da der Fe-Fe-Abstand in etwa 6.5 Å beträgt, findet die Wechselwirkung zwischen den Eisen-Kernen nicht direkt statt, sondern über das konjugierte π -System.

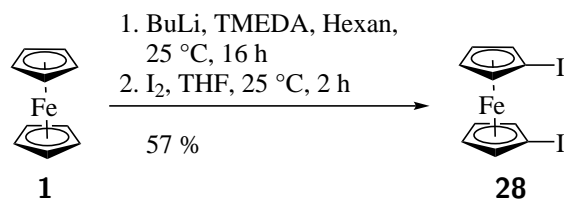
Die Synthese zu **18** wurde erstmals 1970 von ROSENBLUM *et al.* durchgeführt.^[20] ROSENBLUM begann die Synthese ausgehend von (2-Formyl-1-chlorvinyl)ferrocen (**144**). Dieses wurde mit Quecksilber(II)acetat und Lithiumchlorid zum Mercurierungsprodukt **145** umgesetzt und in 48 % Ausbeute erhalten. Die Reaktion von **145** und *N*-Iodsuccinimid führte zu 1-Iod-1'-(2-formyl-1-chlorvinyl)ferrocen (**146**). Im nächsten Reaktionsschritt wurde **146** durch Zugabe von Kaliumhydroxid in das 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**) überführt (Schema 58).



Schema 58 Synthese des 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**) ausgehend von (2-Formyl-1-chlorvinyl)ferrocen (**144**).^[20]

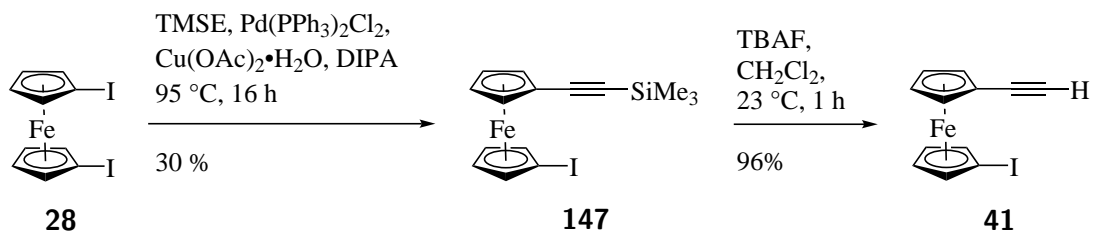
Ausgehend von Ferrocen **41** wurde mit Kupfer(I)iodid das Kupfersalz **42** erhalten, welches mit Pyridin über eine STEPHENS-CASTRO-Kupplung zum [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) gekuppelt wurde (s. Kapitel 1.4, Schema 16).^[20,28] Andere Versuche das [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) zu synthetisieren, wie beispielsweise mehrere SONOGASHIRA-Kupplungen ausgehend von 1,1'-Dilithioferrocen (**4**) und Calciumcarbid, schlugen fehl.^[28]

In dieser Arbeit wurde die Synthese des [2.2]Ferrocenophan **18** ausgehend von Ferrocen (**1**) begonnen. Durch Umsetzung von **1** mit Butyllithium und TMEDA wurde 1,1'-Dilithioferrocen (**4**) erhalten, welches direkt mit Iod weiter umgesetzt wurde. 1,1'-Diiodferrocen (**28**) wurde nach oxidativer Aufreinigung mit 0.5 M wässriger Eisen(III)chlorid-Lösung in einer Ausbeute von 57 % erhalten (Schema 59).^[89] Die moderate Ausbeute ist darauf zurückzuführen, dass nicht umgesetztes Ferrocen (**1**), wie auch das monoiodierte Ferrocen in dem Reaktionsgemisch vorlagen. Sowohl **1** als auch monoiodiertes Ferrocen wurde durch 0.5 M wässriger Eisen(III)chlorid-Lösung oxidiert und konnte über die wässrige Phase vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden.^[89]



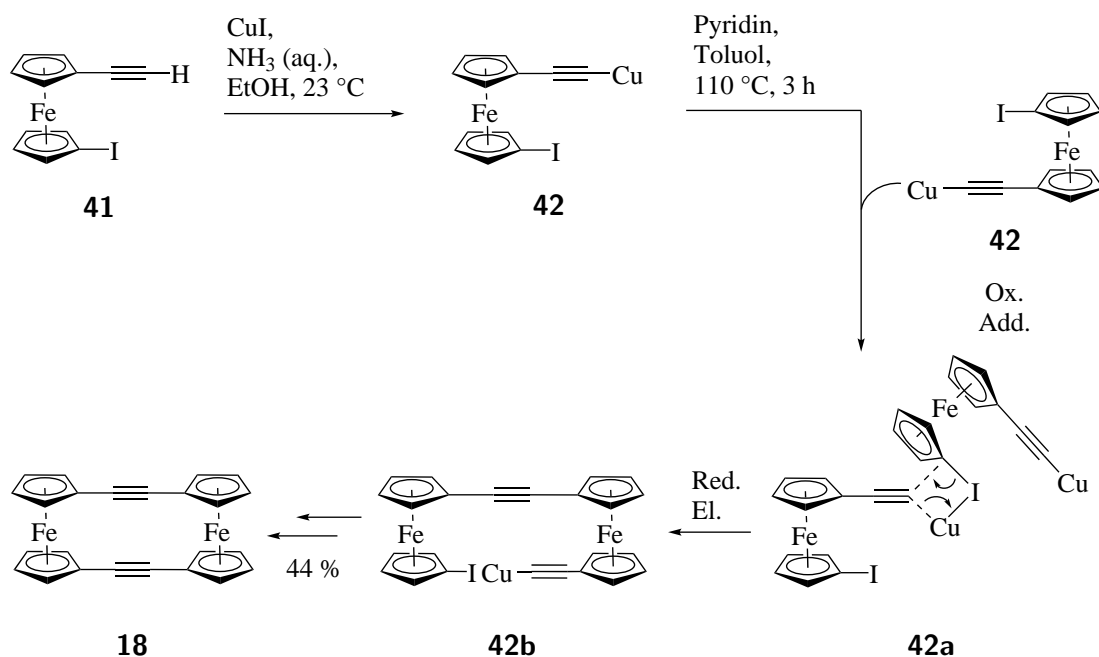
Schema 59 Synthese des 1,1'-Diodferrocens **28**.^[89]

Im nächsten Schritt wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung von 1,1'-Dilithioferrocen mit Trimethylsilylethin (TMSE) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine Palladium und Kupfer katalysierte Kupplung eines terminalen Alkins an ein Aryl-Iodid. 30 % des Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocens (**147**) konnten als dunkelorange Öl isoliert werden.^[90] Durch den Einsatz von Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) wurde die Trimethylsilyl-Schutzgruppe entfernt und das gewünschte Produkt 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**) mit 96 % isoliert werden (Schema 60).^[90]



Schema 60 Synthese des 1-Ethynyl-1'-iodferrocens (**41**) ausgehend von 1,1'-Diodferrocens **28**.^[90]

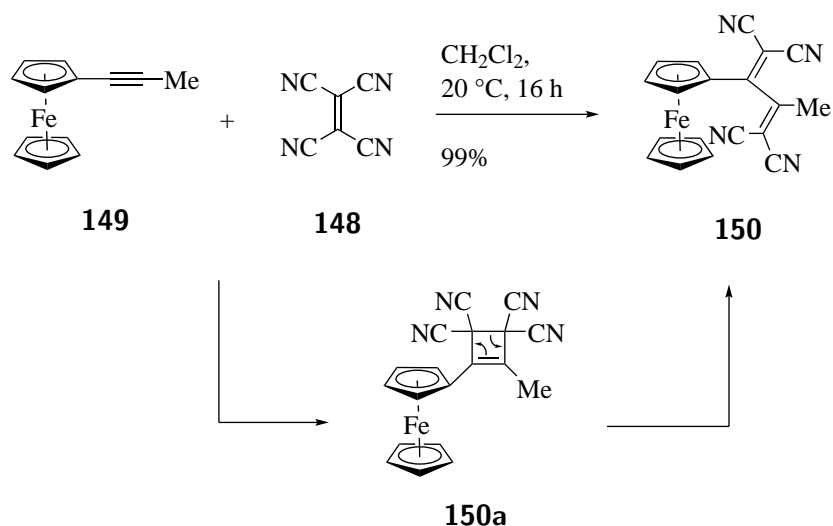
Ausgehend von 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**) wurde eine STEPHENS-CASTRO-Kupplung durchgeführt. Allerdings wurde die von SCHMIEL geänderte Reaktionsvorschrift verwendet.^[28] Im Gegensatz zu ROSENBLUM wurde das entstandene Kupferalkinyl **42** nicht isoliert, sondern *in situ* umgesetzt. Zusätzlich wurde anstelle von Benzol Toluol als Lösungsmittel verwendet. Durch eine erhöhte Verdünnung konnte eine Ausbeute von 44 % für das [2.2]Ferrocenophan **18** erreicht werden (Schema 61).



Schema 61 Synthese des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) ausgehend von 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**).^[28]

Nach der Bildung des Cuprates **42** aus 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**) und Kupfer(I)-iodid findet eine oxidative Addition zwischen zwei Kupferalkinyl-Molekülen **42** statt. Reduktive Eliminierung liefert das erste Kupplungsprodukt **42b**. Eine weitere, intramolekulare STEPHENS-CASTRO-Kupplung wird vermutet, sodass nach Beendigung der Reaktion das [2.2]Ferrocenophan **18** entsteht (Schema 61). Ob beide Kupplungsreaktionen parallel vollzogen werden oder nacheinander reagieren, kann an dieser Stelle nicht eindeutig festgestellt werden. Die unvollständige Produktbildung könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Kupplungen nacheinander stattfinden. Eine längere Reaktionszeit oder eine höhere Ölbadtemperatur führten zu keiner Ausbeutesteigerung.

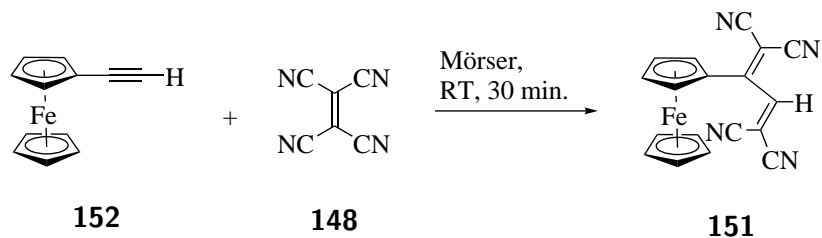
Weiterführende Reaktionen an [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) sind bislang nicht bekannt. Es ist beispielsweise denkbar, dass die Alkin-Gruppen des Moleküls mit Tetracyanoethylen (TCNE, **148**) weiter modifiziert werden können. Die Reaktion eines Alkin mit einem elektronenliefernden Gruppe (EDG, electron donating group) und TCNE (**148**) wurde von MICHINOBU *et al.* als Click-Reaktion bezeichnet.^[91] Die prominenteste Click-Reaktion wurde 2001 von SHARPLESS publiziert und beschreibt eine Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition zwischen einem Azid und einem Alkin zu einem Triazolring.^[92] Auch an Ferrocen-Derivaten wurden bereits Click-Reaktionen durchgeführt. 2015 publizierte KRAUSSE ein weiteres Beispiel einer Click-Reaktion mit TCNE (**148**) an Propinylferrocen **149** (Schema 62).^[93]



Schema 62 Synthese des Ferrocen-Derivats **150** ausgehend von Propynylferrocen **149**.^[93]

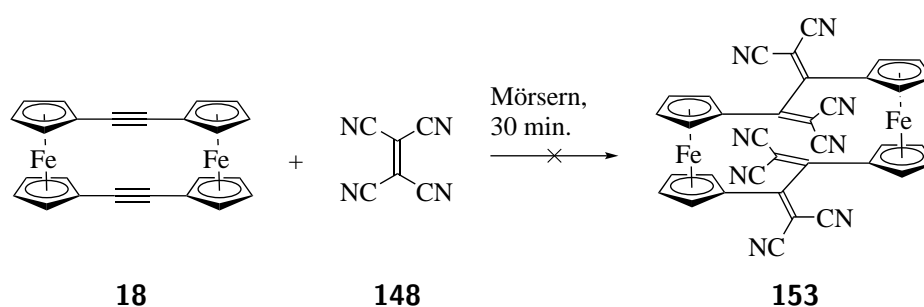
Mechanistisch findet eine [2+2]-Cycloaddition an Propynylferrocen **149** mit TCNE (**148**) statt, welches unter Bildung des Intermediates **150a** und anschließenden Öffnung des 4-Ringes in ein 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-dien überführt wird (Schema 62).^[91] Click-Reaktionen sind dafür bekannt, dass sie unter milden Reaktionsbedingungen verlaufen, hohe Ausbeuten liefern und säulenchromatografische Reinigung meist nicht nötig ist.^[94]

Erste Versuche [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) mit TCNE zu funktionalisieren, schlugen bislang fehl. Dies ist auf die schlechte Löslichkeit des Ferrocenophans **18** zurückzuführen.^[28] 2002 berichtete MOCHIDA *et al.* über eine Reaktion zwischen Ethynylferrocen und TCNE (**148**), dass durch 30 minütiges Mörsern der beiden Komponenten das Produkt **151** ebenfalls gebildet wurde, jedoch ohne Bestimmung der Produktausbeute (Schema 63).^[95] Im Prozess des Mörserns wurde zunächst ein Farbumschlag des Feststoffes von rot zu türkisblau beobachtet, welches sich nach und nach schwarz färbte und als Ferrocen-Derivat **151** identifiziert wurde. MOCHIDA vermutete, dass der türkisblau Feststoff das Zwischenprodukt war (vgl. Schema 62, Verbindung **150a**). Der türkisblau Feststoff wurde nicht isoliert und näher analysiert.^[95]



Schema 63 Synthese des Ferrocen-Derivats **151** ausgehend von Propynylferrocen **149**.^[95]

[2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) wurde ebenfalls mit TCNE (**148**) für 30 Minuten gemörsert, jedoch konnte keine Farbänderung beobachtet werden. Der Inhalt des Mörsers wurde mit 5 mL Dichlormethan in einen Kolben überführt und die daraus entstandene Suspension für 16 Stunden bei 23 °C gerührt. Am darauffolgenden Tag hat sich die Suspension türkisgrün verfärbt. Nach längeren stehen der Reaktion setzte sich ein roter Feststoff ab, der sich als Startmaterial identifizieren ließ. Die grünblaue Lösung wurde näher untersucht, indem für die aufgetrennten Substanzflecken der DC-Platte (Lösungsmittelgemisch CH₂Cl₂/EE, 9:1) mit der Kopplung eines Plate Express™ und expression® CMS der Firma ADVION massenspektrometrisch analysiert wurden. Der grünblaue Spot auf der DC-Platte konnte nicht als Produkt **153** identifiziert werden. Auch nach säulenchromatografischer Auftrennung der grünblauen Bande und nach Aufnahme eines ¹H-NMR-Spektrums konnte weder ein Produkt gefunden werden, noch war es möglich, die entstandene Verbindung zu identifizieren.



Schema 64 Versuch der Umsetzung des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) mit TCNE (**148**) zum [2.2]Ferrocenophan **153**.

2.7 Darstellung des [8.8]Ferrocenophans **53**

Die Synthese des [6.6]Ferrocenophans **51** wurde 2017 von HOFFMANN *et al.* publiziert (vgl. Schema 21). Dabei zeigte die Kristallstruktur von **51**, dass die verbrückenden Kohlenstoffatome *syn* ausgerichtet sind (Abbildung 25). Elektrochemische Analysen zeigten, dass die Ferrocen-Einheiten nicht wie in [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**18**) über die verbrückenden Alkylgruppen miteinander wechselwirken, sondern elektrostatisch über den Raum wechselwirken und die Kommunikation über das π -System vernachlässigbar ist.^[53] Systeme wie **51** können nicht als molekulare Drähte verwendet werden. Dennoch sind sie interessante Kandidaten für molekulare und transistorlose Elektronik, die durch Oxidation eines Eisenkerns an einer der beiden Ferrocen-Einheiten die Eigenschaften des Moleküls verändern.^[96]

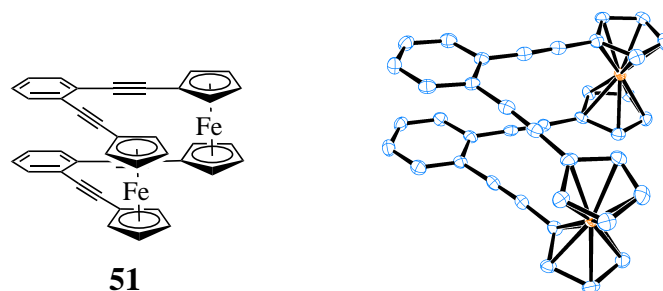
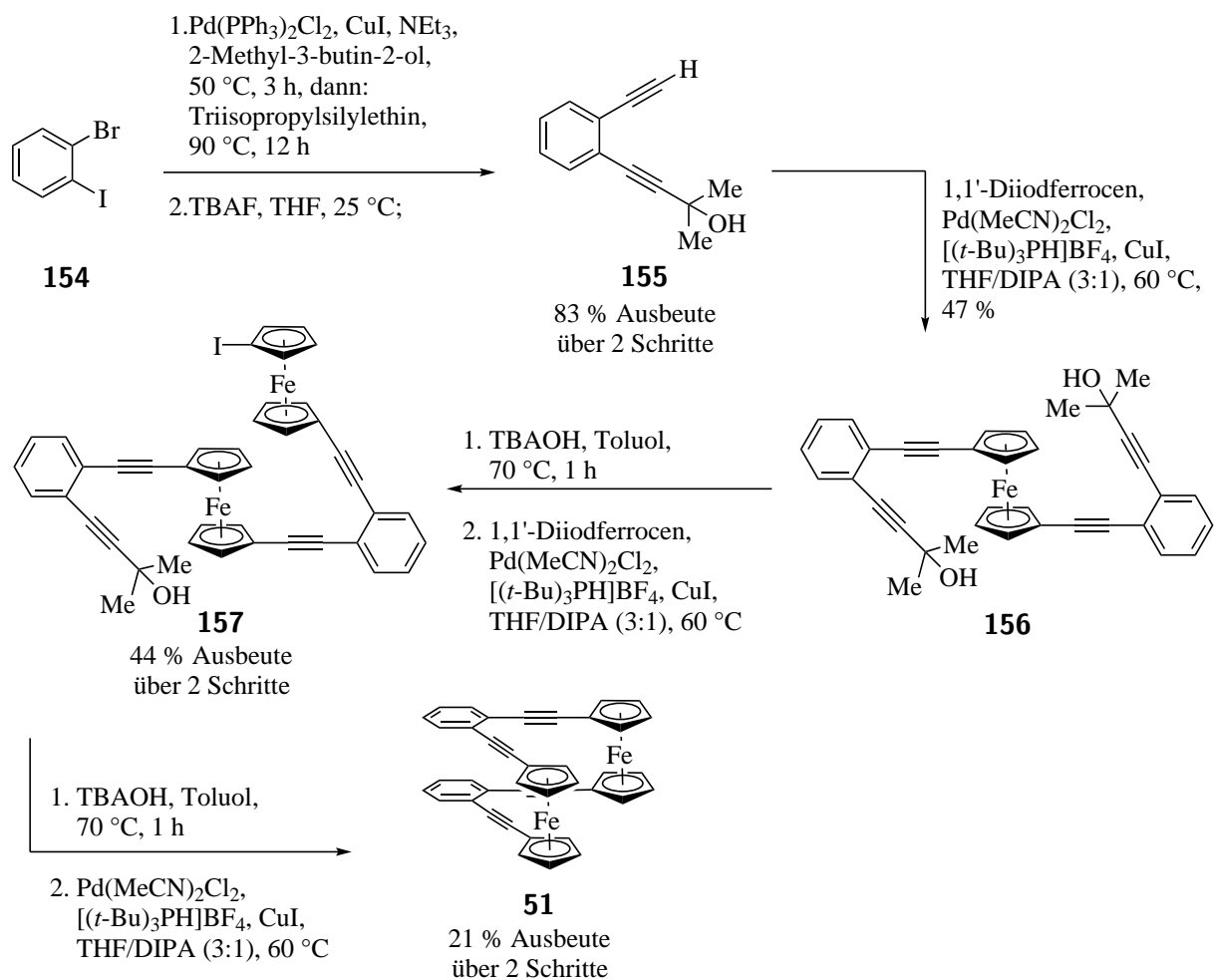


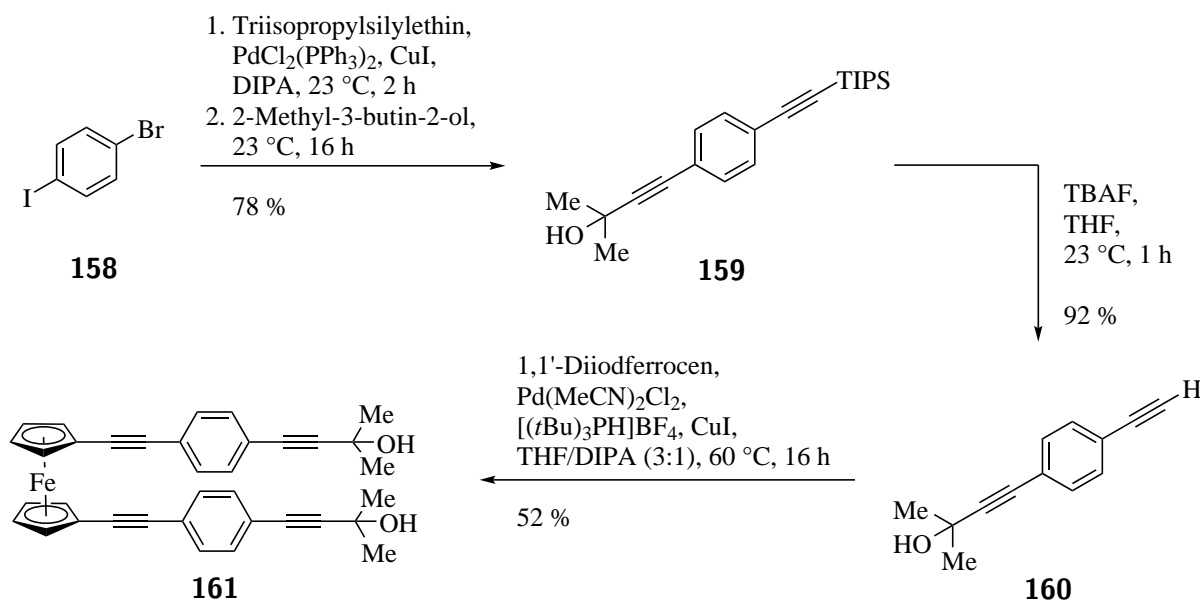
Abbildung 25 Kristallstruktur des [6.6]Ferrocenophans **51**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.^[53]

HOFFMANN *et al.* begannen die Synthese mit 1-Brom-2-iodbenzol (**154**). Nach zweifacher SONOGASHIRA-Kupplung von **154** mit 2-Methyl-3-butin-2-ol und Triisopropylsilylethin erfolgte eine Entschützung der Triisopropylsilyl-Schutzgruppe, sodass das Benzolderivat **155** in zwei Reaktionsschritten mit einer Ausbeute von 83 % isoliert wurde. In einer zweiten SONOGASHIRA-Kupplung zwischen 1,1'-Diodferrocen (**28**) und **155** konnten 47 % des Ferrocen-Derivats **156** erhalten werden. Im weiteren Syntheseverlauf erfolgte eine weitere Entschützung, gefolgt von der Bildung des Ferrocen-Derivats **157** über eine weitere SONOGASHIRA-Kupplung mit 1,1'-Diodferrocen (**28**). Die Ausbeute von **157** betrug über zwei Schritte 44 %. In den letzten zwei Schritten erfolgte eine finale Entschützung zum terminalen Alkin und eine finale, intramolekulare SONOGASHIRA-Kupplung zum [6.6]Ferrocenophans **51** in einer Ausbeute von 21 % über zwei Reaktionsschritte (Schema 65).^[53]



Schema 65 Publierte Synthese des [6.6]Ferrocenophans **51** von HOFFMANN *et al.*^[53]

In dieser Arbeit wurde die Synthese des [8.8]Ferrocenophans **53** begonnen. Sie startete mit einer zweifachen SONOGASHIRA-Kupplung von 1-Brom-4-iodbenzol (**158**). Die Reaktion mit Triisopropylsilylethin und 2-Methyl-3-butin-2-ol lieferte das 1,4-Diethinylbenzol-Derivat **159** in einer Ausbeute von 78 %.^[97] Entsch\u00fctzung der Triisopropylsily-Schutzgruppe (TIPS-Schutzgruppe) durch Zugabe einer 1 M TBAF-L\u00f6sung lieferte das Benzol-Derivat **160** in 92 % Ausbeute.^[98] Im n\u00e4chsten Reaktionsschritt wurde 1,1'-Diodferrocen (**28**) und **160** in einer SONOGASHIRA-Kupplung zum disubstituierten Ferrocen-Derivat **161** mit 52 % Ausbeute umgesetzt (Schema 67).^[53,99]

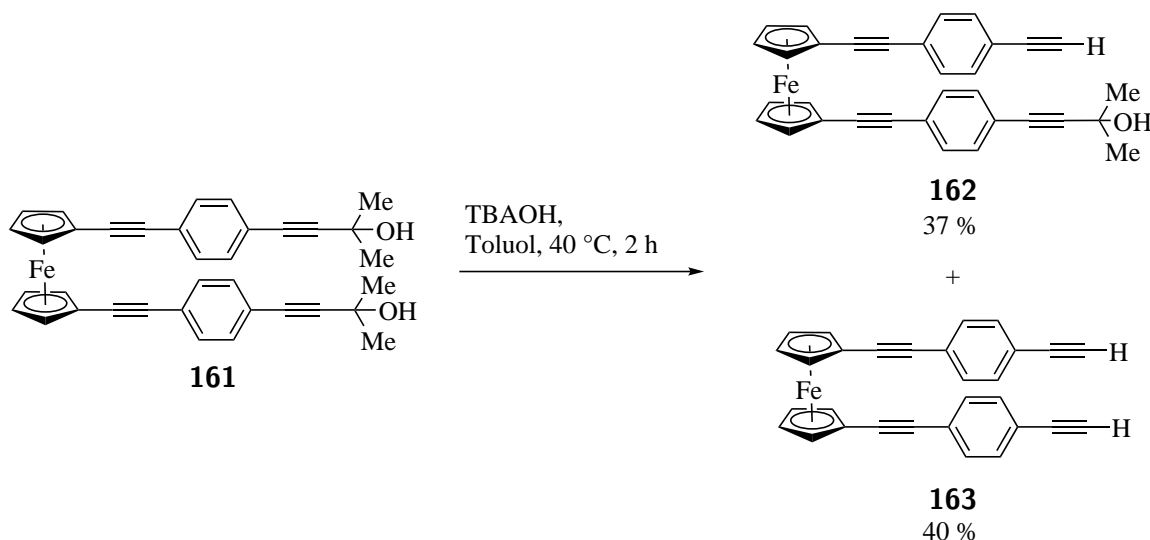


Schema 66 Synthese des disubstituierten Ferrocen-Derivates **161**.^[53,97-99]

Die Entschützung des Ferrocen-Derivates **161** erfolgte mit einer 1 M Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (TBAOH-Lösung). Es war zu beobachten, dass bei einem Äquivalent Tetrabutylammoniumhydroxid sowohl das einfach als auch das zweifach entschützte Alkohol **162** und **163** entstand. Bei einer Reaktionsdauer von einer Stunde und einer Temperatur von 70 °C konnten neben Startmaterial **161** zwei weitere Spots auf der DC-Karte beobachtet werden. Da der Spot des Startmaterials deutlich stärker war, wurde die Reaktion für zwei Stunden bei einer Temperatur von 110 °C weiter gerührt. Eine erneute DC-Kontrolle zeigte, dass der Eduktspot kaum vorhanden war und angenommen werden konnte, dass das meiste Startmaterial umgesetzt wurde. Nach säulenchromatografischer Reinigung wurden drei Verbindungen isoliert, wovon das Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 61 % der zweifach entschützte Alkohol **163** war. Vom einfach entschützten Alkohol **162** wurden 21 % und vom Startmaterial **161** wurde 10 % isoliert.

Es wurden Reaktionsoptimierungen vorgenommen um die Ausbeute des einfach entschützten Alkohol **162** zu steigern. Wurde mehr als ein Äquivalent Tetrabutylammoniumhydroxid verwendet, konnte eine vermehrte Umsetzung des Startmaterials **161** zum zweifach entschützten Alkohol **163** beobachtet werden. Bei 1.25 Äquivalenten Tetrabutylammoniumhydroxid, einer Temperatur von 40 °C und einer Reaktionszeit von drei Stunden wurde vermehrt einfach entschütztes Alkohol **164** (25 %) erhalten. Das zweifach entschützte Alkohol **163** wurde mit 42 % isoliert, das Startmaterial **161** konnte mit 33 % zurückgewonnen werden. Auch bei eine längere Reaktionszeit von 19 Stunden bildete sich mit 65 % Ausbeute mehr **163** als **162** (20 %). Die höchste Ausbeute von 37 % für das einfach entschützte Alkohol **162** wurde erzielt, indem

die Reaktion zunächst für 30 Minuten bei 23 °C gerührt wurde, danach für zwei Stunden bei 40 °C und zum Schluss für eine Stunde bei 65 °C gerührt wurde (Schema 67).



Schema 67 Synthese der Ferrocen-Derivate **162** und **163** über die Entschützung des Ferrocen-Derivats **161**.

Die Identifikation des Ferrocen-Derivats **162** konnten spektroskopisch sowie spektrometrisch charakterisiert werden. Die Masse des Kations ist im Massenspektrum als $[(M+Na)^+]$ -Peak mit $m/z = 515.1074$ wiedergegeben. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt die charakteristische OH-Valenzschwingung bei 3310 cm^{-1} . Die Valenzschwingung des terminalen Alkins liegt bei 3294 cm^{-1} , die der inneren Alkine bei 2207 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Singuletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.63 \text{ ppm}$ für die sechs Protonen der zwei Isopropanyl-Gruppen und bei $\delta = 3.16 \text{ ppm}$ für das terminale Alkynyl-Proton. Drei weitere Multipletts konnten den insgesamt acht Cyclopentadienyl-Protonen ($\delta = 4.33$ und 4.54 ppm) und acht Protonen der beiden Arylgruppen ($\delta = 7.28$ - 7.37 ppm) zugeordnet werden.

Es wurden von **163** geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse gezüchtet, indem wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet wurden. Die ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 26 gezeigt.

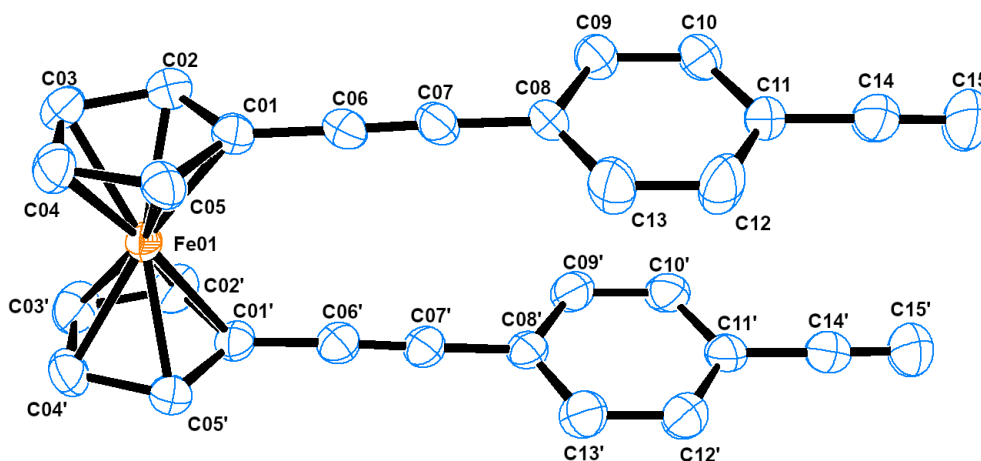


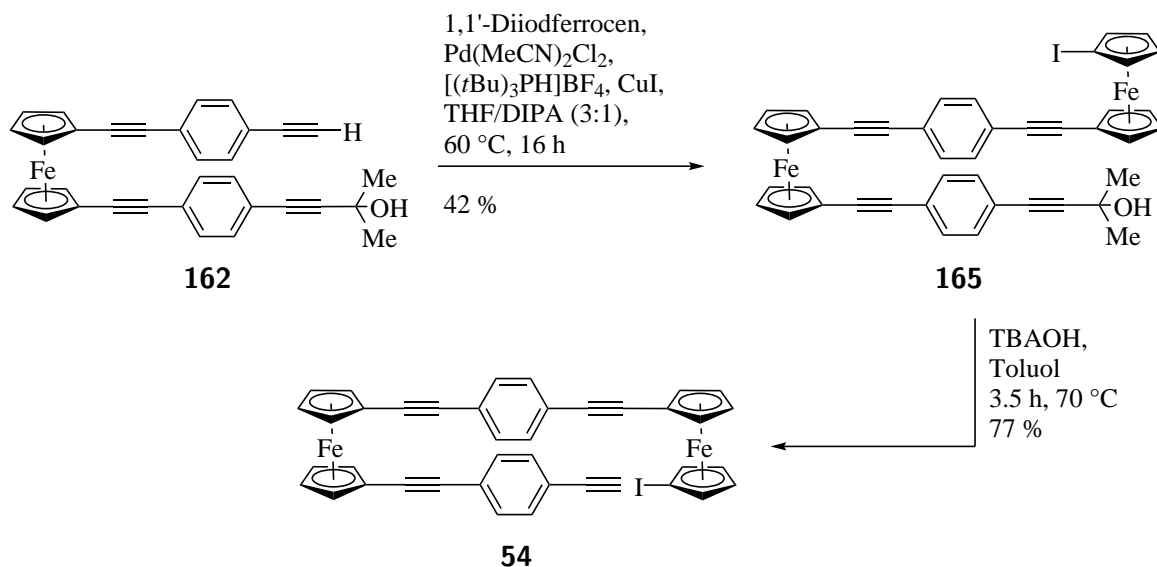
Abbildung 26 Kristallstruktur des 1'-[(4-ethynylphenyl)]-ethynyl-ferrocens (**163**). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Ferrocen-Derivat **163** kristallisiert in der Raumgruppe $P 1 2_1/c1$ im monoklinen Kristallsystem. Der Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe ist mit 3.3° sehr gering. Die folgende Tabelle 22 beinhaltet ausgewählte Bindungslängen, Bindungs-, Dieder- und Torsionswinkel. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Alkylgruppen als auch die Phenylgruppen nahezu übereinander stehen. Der Torsionswinkel zwischen den Phenylgruppen $C08-X_{cent}-X_{cent}-C08'$ beträgt $0.6(9)^\circ$ und ist etwas größer als der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen $C01-X_{cent}-X_{cent}-C01'$ mit $-0.3(7)^\circ$. Dies deutet darauf hin, dass ein π - π -stacking stattfindet und entsprechend die Cyclopentadienylringe der Ferrocen-Einheiten nahezu eine ekliptische Konformation einnehmen.

Tabelle 22 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des Ferrocen-Derivats **163**. X_{cent} : Centroid des Cyclopentadienyl-Ligandes.

Bindungslänge [pm]	Bindungswinkel [pm]	Diederwinkel und Torsionswinkel [°]
C01-C06 142.7(4)	C02-C01-C06 125.5(3)	C08-C09-C10-C11 0.6(6)
C11-C14 144.6(5)	C09-C08-C13 118.6(3)	C01- X_{cent} - X_{cent} -C01' -0.3(7)
C14-C15 117.2(7)	C11-C14-C15 178.9(5)	C08- X_{cent} - X_{cent} -C08' 0.6(9)

Am Ferrocen-Derivat **162** wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung mit 1,1'-Diodferrocen (**28**) durchgeführt und das Bisferrocen **165** in einer Ausbeute von 42 % isoliert. Der nächste Reaktionsschritt war eine Entschützung von **165** mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) und lieferte das Bisferrocen **166** in 77 % Ausbeute (Schema 68).



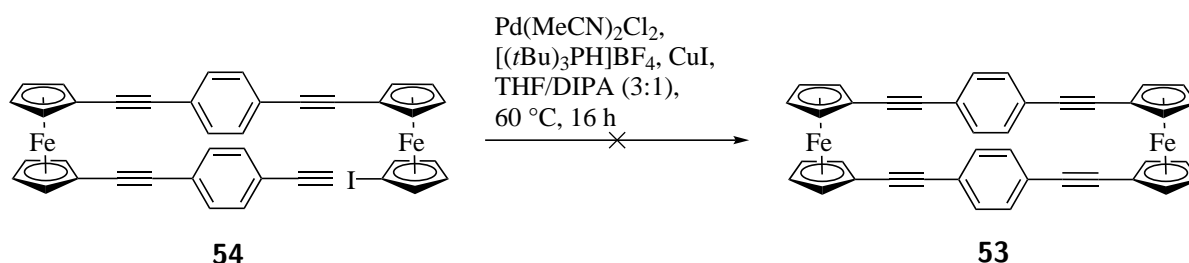
Schema 68 Synthese des Bisferrocens 54.

Die Ferrocen-Derivate **165** und **54** konnten spektroskopisch sowie spektrometrisch charakterisiert werden. Im Massenspektrum kann der [(M+Na)⁺]-Peak mit $m/z = 825.0020$ für **165** und der [(M)⁺]-Peak mit $m/z = 743.9700$ für **54** identifiziert werden. IR-spektroskopisch ähneln beide Ferrocen-Derivaten der Ferrocen-Verbindung **162**. Die Charakterisierung von **165** ist über die Signalsätze in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren möglich. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.61$ ppm ist den sechs Protonen der zwei Hydroxypropyl-Gruppen zuzuordnen. Das ¹H-Spektrum weist sechs weitere Multipletts mit insgesamt 16 Cyclopentadienyl-Protonen ($\delta = 4.24, 4.28, 4.33, 4.46, 4.48$ und 4.55 ppm) und acht Protonen der beiden Arylgruppen ($\delta = 7.30-7.42$) auf. Die Cyclopentadienyl-Protonen, die sich am Iodsubstituierten Cyclopentadienyl-Ring befinden, können mittels HSQC und HMBC-Spektren eindeutig zugeordnet werden und besitzen eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.24$ und 4.46 ppm.

Ähnlich wie beim Ferrocen-Derivat **165** erfolgte die Charakterisierung von **54** NMR-spektroskopisch. Die Entschützung der Alkohol-Gruppe zum terminalen Alkin ist deutlich im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.17$ ppm ist dem terminalen Alkinylproton zuzuordnen. Alle weiteren Signale haben eine ähnliche chemische Verschiebung wie für **165**.

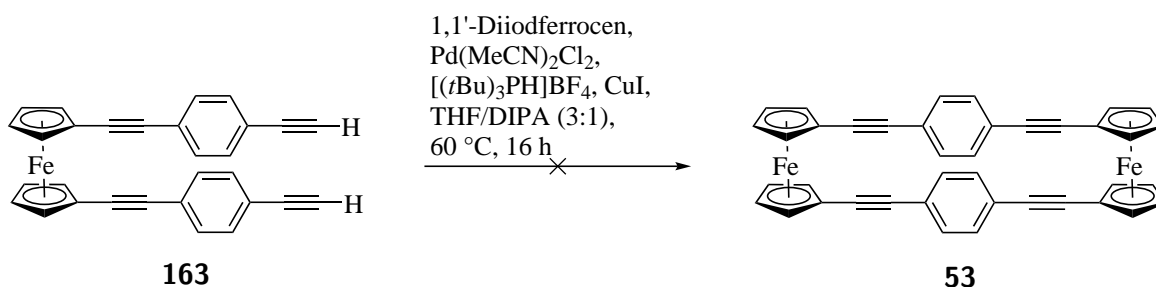
Der letzte Schritt zur Synthese des [8.8]Ferrocenophan **53** ist eine intramolekulare SONOGASHIRA-Kupplung von **54** unter erhöhter Verdünnung (Schema 69). Es konnte keine Produktbildung des gewünschten [8.8]Ferrocenophan **53** beobachtet werden. Eine kleine Menge des Startmaterials konnte reisoliert werden. Aus dem Rohprodukt konnten weder massenspektrometrisch noch durch NMR-spektroskopisch Hinweise auf die Bildung des [8.8]Ferroceno-

phans **53** erhalten werden. Ein Grund könnte die Bildung eines Polymers sein, welches sich säulenchromatografisch nicht abtrennen ließ. Weitere bekannte Palladiumkatalysatoren, die für eine SONOGASHIRA-Kupplung verwendet werden, konnten in Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht eingesetzt werden.



Schema 69 Versuch der Synthese des [8.8]Ferrocenophans **53** ausgehend vom Bisferrocen **166**.

Ein weiterer Versuch zur Synthese des [8.8]Ferrocenophan **53** wurde ausgehend des Ferrocen-Derivats **163** und 1,1'-Diodferrocen (**28**) begonnen (Schema 70). Auch in diesem Fall konnte unter den in Schema 69 genannten Reaktionsbedingungen keine Bildung des gewünschten [8.8]Ferrocenophan **53** beobachtet werden.

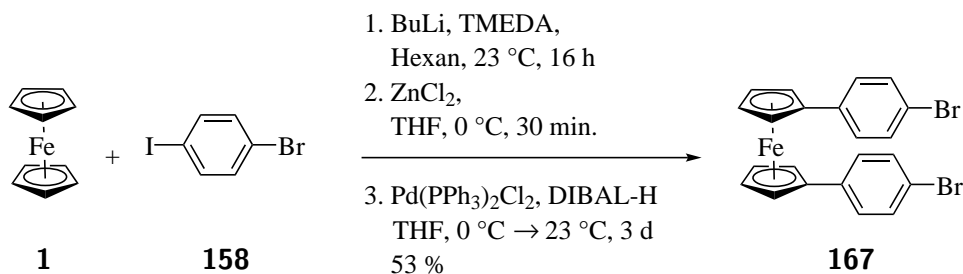


Schema 70 Erfolglose Synthese des [8.8]Ferrocenophans **53** ausgehend von Ferrocen-Derivat **163** und 1,1'-Diodferrocen (**28**).

2.8 Darstellung weiterer [n.n]Ferrocenophane

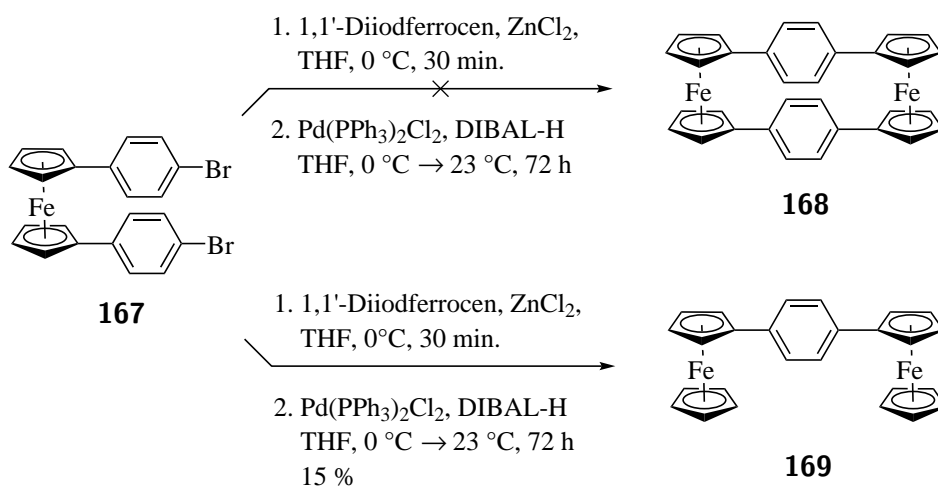
Ein Zugang zu [n.n]Ferrocenophanen mit einem konjugierten π -System als verbrückendes Element wird in den meisten bekannten Fällen durch übergangsmetallkatalysierte Kupplungsreaktionen realisiert. So wurde beispielsweise das [2.2]Ferrocenophan **18** über eine EGLINTON-Kupplung und das [6.6]Ferrocenophan **51** über eine intramolekulare SONOGASHIRA-Kupplung synthetisiert.^[20,53] Dieses Kapitel wird sich mit der Synthese weiterer [n.n]Ferrocenophane beschäftigen, deren Zugang über Kupplungsreaktionen dargestellt werden sollen.

Die Synthese eines [4.4]Ferrocenophans mit einem Benzolring als verbrückendem Element wurde ausgehend von Ferrocen (**1**) gestartet. Hierfür wurde **1** und 1-Brom-4-iodbenzol (**158**) über eine NEGISHI-Kupplung-Kupplung zum 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivat **167** umgesetzt und das gebildete Produkt in einer Ausbeute von 53 % isoliert (Schema 71).^[100,101]



Schema 71 Synthese des 1,1'-Diferrocen-Derivats **167**.^[100,101]

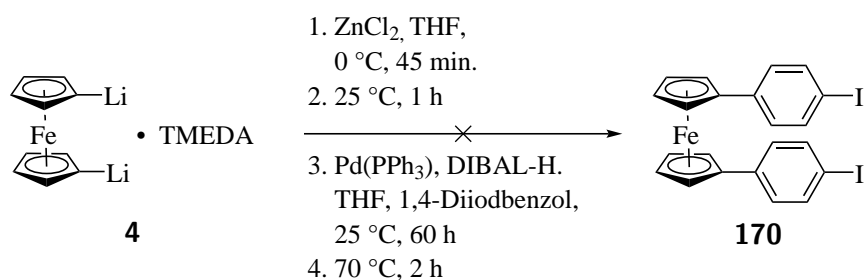
Ausgehend vom synthetisierten Ferrocen-Derivat **167** wurde eine weitere NEGISHI-Kupplung mit 1,1'-Diodferrocen (**28**) durchgeführt. Das für die Reaktion benötigte Zinkorganyl wurde aus **28** und Zink(II)chlorid gebildet. Das entstandene Produkt war nicht das erwartete [4.4]Ferrocenophan **168**, sondern das einfach gekoppelte NEGISHI-Produkt **169**, welches in einer Ausbeute von 15 % isoliert werden konnte (Schema 72).



Schema 72 Versuch der Synthese des [4.4]Ferrocenophans **168** ausgehend von einer NEGISHI-Kupplung mit 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivat **167** und 1,1'-Diodferrocen (**28**).

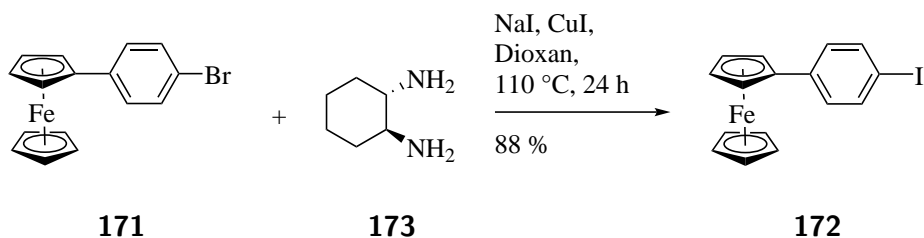
Das einfach gekoppelte NEGISHI-Produkt **169** weist auf eine verminderte Reaktivität des Moleküls hin und zeigt, dass keine zwei simultanen Kupplungsreaktionen stattfanden. Um die Reaktivität zu steigern, wurde anstelle von **167** ein Ferrocen-Derivat mit Iod als Halogenid

am Benzolring synthetisiert und dieses in einer Palladium-katalysierten Kupplung mit 1,1'-Diiodferrocen (**28**) zur Reaktion gebracht. Analog zur Synthese von **167**, welches über eine NEGISHI-Kupplung hergestellt wurde, sollte auch das Ferrocen-Derivat **170** mit den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Schema 71 hergestellt werden. Nach Durchführung dieser Reaktion wurde nicht das gewünschte Produkt **170** erhalten, sondern ein Gemisch aus verschiedenen Ferrocen-Derivaten isoliert, darunter das einfach gekoppelte NEGISHI-Produkt aus **4** und **28**. Dieses Ergebnis zeigte, dass an dem 1,4-Diiodbenzol eine zweifache Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion stattgefunden haben muss (Schema 73).



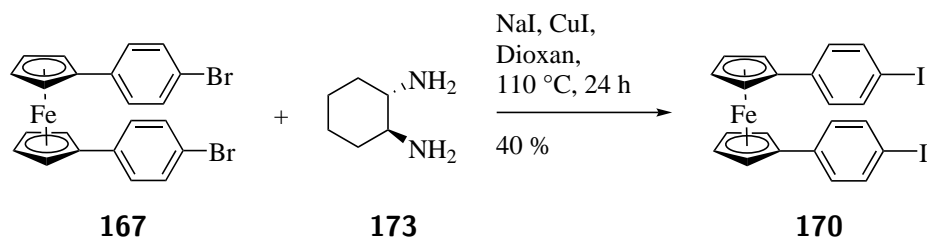
Schema 73 Versuch der Synthese des Ferrocen-Derivats **170**.

Um das gewünschte Ferrocen-Derivat **170** synthetisieren zu können wurde ein anderer Reaktionsweg gewählt. Die Reaktionsbedingungen der Umsetzung von 4-Bromphenylferrocen (**171**) zu 4-Iodphenylferrocen (**172**) wurden für die Synthese von **170** übernommen (Schema 74).^[102] Es wurde eine gute Ausbeute von 88 % erzielt.



Schema 74 Synthese des Ferrocen-Derivats **172**.^[102]

Als Ausgangsverbindung wurde Ferrocen-Derivat **167** eingesetzt. Hierbei sollte das Bromid an **167** durch ein Iodid substituiert werden. Die Austauschreaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, katalysiert durch ein System aus Kupfer(I)iodid und Diamin (*S,S*)-(+)-*N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexandiamin (**173**). Das Gleichgewicht wurde über die geringe Löslichkeit des entstehenden Natriumbromids in Dioxan in Richtung des Produktes beeinflusst und **170** mit 40 % Ausbeute isoliert (Schema 75).



Schema 75 Synthese des 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivats **170**.

Das Ferrocen-Derivat **170** konnte spektroskopisch sowie spektrometrisch charakterisiert werden. Die Masse der Kationen sind im Massenspektrum als $[M^+]$ -Peak mit $m/z = 589.8693$ für **170** wiedergegeben. Die Valenzschwingung der Cyclopentadienyl-Protonen liegt mit $\tilde{\nu} = 3094 \text{ cm}^{-1}$ im zu erwartenden Bereich. Weiterhin ist es möglich **170** über die Signalsätze in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zu identifizieren. Zwei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.24 \text{ ppm}$ und 4.45 ppm konnten den insgesamt acht Cyclopentadienyl-Protonen zugeordnet werden und weitere zwei Multipletts bei $\delta = 6.93\text{-}6.95 \text{ ppm}$ und $7.45\text{-}7.48 \text{ ppm}$ den acht Protonen der beiden Arylgruppen zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte der Kohlenstoff-Iod-Bindung am Iodbenzol des Ferrocen-Derivats **170** die chemische Verschiebung von $\delta = 90.8 \text{ ppm}$ zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung von Aryl-Halogen-Verbindungen wird mit zunehmender Atommasse des Halogenids weiter in das Hochfeld abgeschirmt.^[103]

Zusätzlich war es möglich von **170** geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten, indem wenige Milligramm Substanz in 1 mL Dichlormethan gelöst und mit 2 mL Hexan überschichtet wurden. Die ORTEP-Darstellung ist in Abbildung 27 gezeigt.

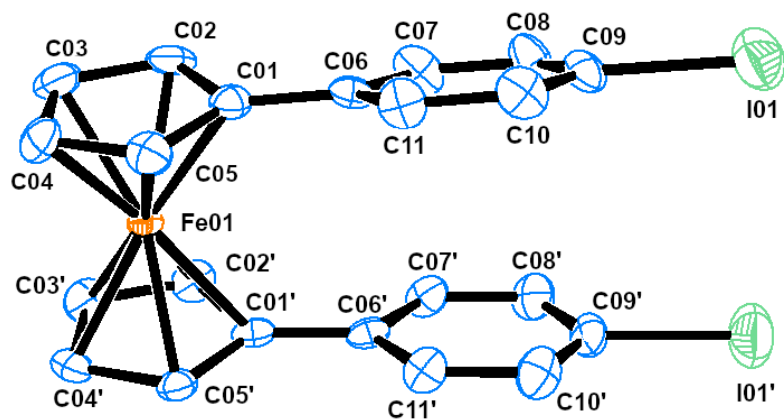


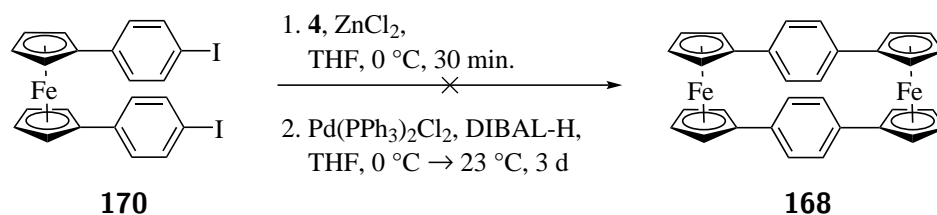
Abbildung 27 Kristallstruktur des Ferrocen-Derivats (**170**). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Ferrocen-Verbindung **170** kristallisiert in der Raumgruppe C2/c im monoklinen Kristallsystem. Mit einem Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe von 2.5(4)° ist dieser kleiner als bei **163**. Tabelle 23 zeigt ausgewählte Bindungslängen, Bindungs-, Dieder- und Torsionswinkel von **170**. Ähnlich wie bei Ferrocen-Derivat **163** befinden sich die funktionellen Gruppen auf der gleichen Seite und stehen nahezu übereinander. Der Torsionswinkel zwischen den Phenylgruppen C06–X_{cent}–X_{cent}–C06' beträgt –0.1(1)° und ist etwas kleiner als der Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienyl-Ringen 01–X_{cent}–X_{cent}–C01' mit –1.7(8)°. Analog zu **163** wird bei Ferrocen-Verbindung **170** ein π - π -stacking zwischen den Benzol-Ringen vermutet. Auch bei **170** stehen die Cyclopentadienylringe der Ferrocen-Einheiten nahezu ekliptisch zueinander.

Tabelle 23 Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel des Ferrocen-Derivats **170**. X_{cent}: Centroid des Cyclopentadienyl-Ligandes.

Atomabstand [pm]	Bindungslänge [pm]	Diederwinkel und Torsionswinkel [°]
C01–C06 145.2(9)	C02–C01–C06 127.3(5)	C02–C01–C06–O07 –12.0(9)
C09–I01 204.4(6)	C07–C06–C11 117.2(5)	C01–X _{cent} –X _{cent} –C01' –1.7(8)
	C08–C09–I01 120.3(3)	C06–X _{cent} –X _{cent} –C06' –0.1(1)

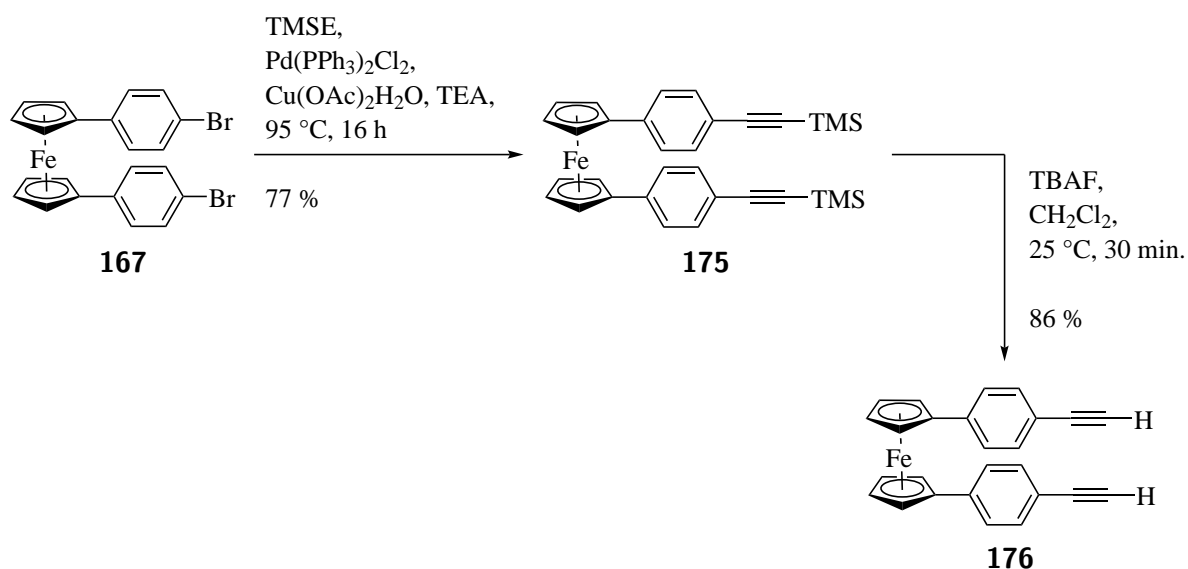
Die NEGISHI-Kupplung aus Schema 72 wurde mit dem 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivat **170** und 1,1'-Diiodferrocen (**28**) wiederholt. Auch in dieser Reaktion wurde massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch keine Bildung des Produktes [4.4]Ferrocenophans **168** beobachtet. Stattdessen entstand neben Ferrocen-Derivaten, die nicht identifiziert werden konnten, das einfach gekoppelte NEGISHI-Produkt aus **170** und **28**, welches bereits in der Reaktion aus Schema 72 bekannt war.



Schema 76 Versuch der Synthese des [4.4]Ferrocenophans **168** ausgehend von einer NEGISHI-Kupplung mit 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivat **170** und 1,1'-Dilithioferrocen-tmeda-Komplex **4**.

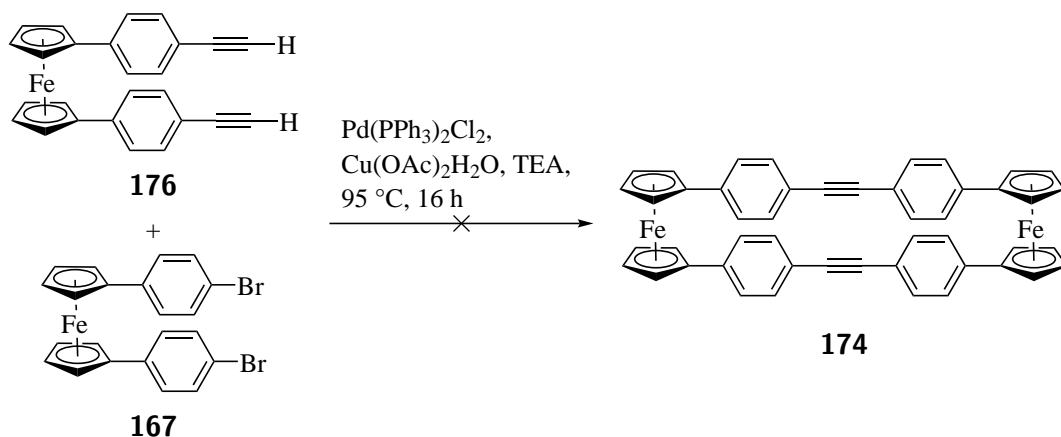
Neben der Synthese eines [4.4]Ferrocenophans wurde aus bereits vorhandenen Ferrocen-Verbindungen die weitere Synthese eines [10.10]Ferrocenophans **174** angestrebt, welches ebenfalls über eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktion realisiert werden sollte. Hierfür

musste zunächst **167** weiter modifiziert werden. In einer SONOGASHIRA-Kupplung mit Trimethylsilylethin (TMSE) und 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivat **167** konnte die Ferrocen-Verbindung **175** in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden. Die Schutzgruppen wurden im nächsten Reaktionsschritt mit TBAF entschützt und das Alkin **176** konnte mit 86 % erhalten werden.^[101]



Schema 77 Synthese des Ferrocen-Derivats **176**.^[101]

Auch hier wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung mit den Ferrocen-Derivaten **167** und **176** durchgeführt (Schema 78). Nach Beendigung der Reaktion konnte beobachtet werden, dass sich ein Feststoff im Reaktionskolben absetzte. Massenspektrometrische Untersuchungen des isolierten Feststoffes zeigten keine Bildung eines [10.10]Ferrocenophans **174**. Zusätzlich wurde der feste Rückstand im Reaktionskolben massenspektrometrisch untersucht. Auch in diesem Fall war kein Produkt **174** zu erkennen. Ein Grund für die fehlgeschlagene Reaktion könnte die Bildung eines Polymer aus der Kupplungsreaktion von **167** und **176** sein. Der Rückstand könnte ein Indiz für die Bildung eines Polymers sein.

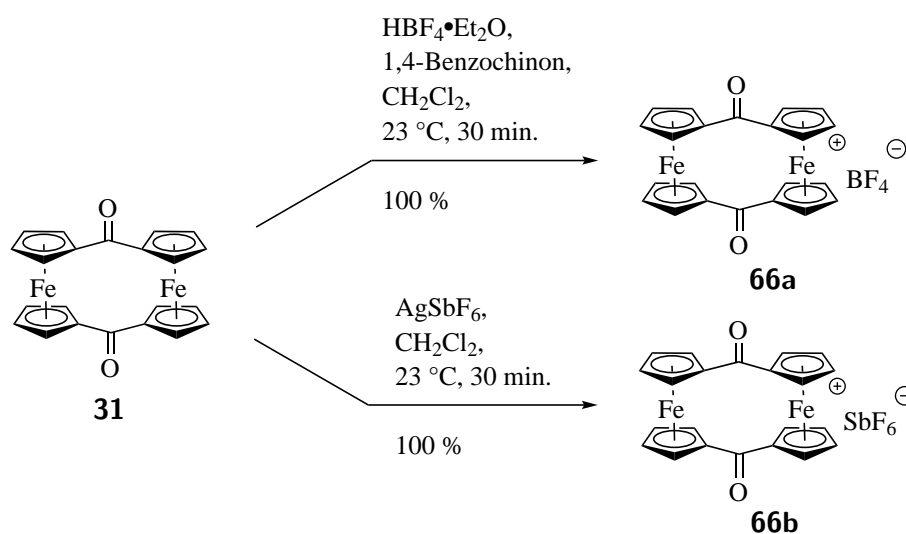


Schema 78 Versuch der Synthese des [10.10]Ferrocenophans **174** ausgehend von einer SONOGASHIRA-Kupplung mit **176** und **167**.

Insgesamt konnte beobachtet werden, dass bei einer intermolekularen Reaktionsführung in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen (vgl. Schema 72 und Schema 78) keine Produktbildung eines Ferrocenophans zu beobachten war. Dieses Ergebnis wurde durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt. Die fehlgeschlagene Bildung der gewünschten Ferrocenophane **168** und **174** kann auf die freie Rotierbarkeit der eingesetzten Ferrocen-Derivate entlang ihrer Cp-Fe-Cp-Achse zurückzuführen sein.

3 Zusammenfassung und Ausblick

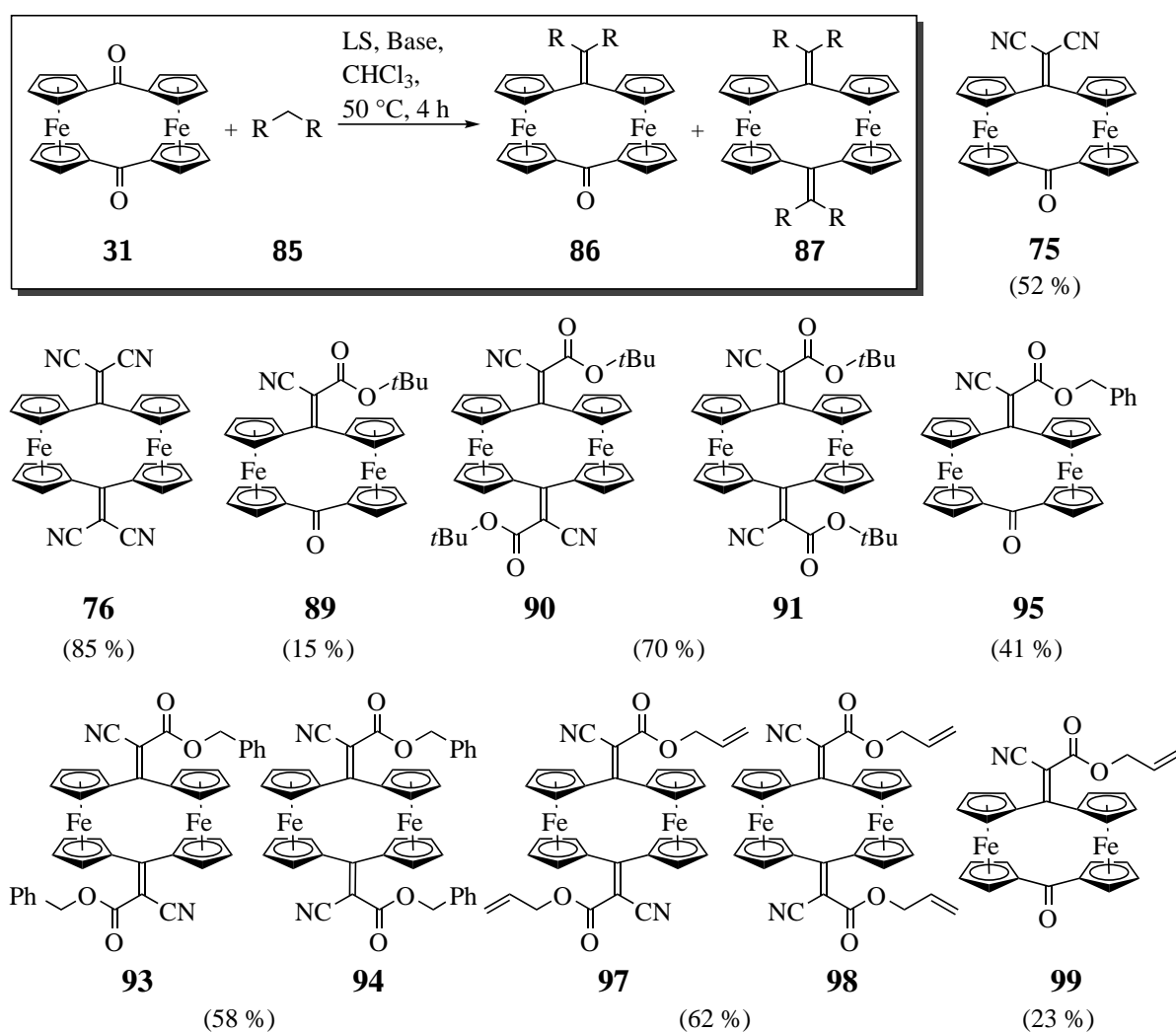
Basierend auf den Arbeiten von GARABATOS *et al.* konnte erfolgreich das [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) ausgehend vom [1.1]Ferrocenophan (**17**) durch eine Oxidation mit DDQ in einer Ausbeute von 65 % erhalten werden (vgl. Schema 27, Kapitel 2.1).^[48,52] Über eine Ein-Elektronen-Oxidation mit 1,4-Benzochinon und Tetrafluorborsäure-Diethylether, bzw. Silber(I)hexafluoroantimonat als Oxidationsmittel wurde **31** in das entsprechende [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tetrafluoroborat (**66a**), bzw. [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Hexafluoroantimonat (**66b**) umgesetzt (Schema 79). Die Existenz des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tetrafluoroborats (**66a**) konnte Mößbauer-spektroskopisch bestätigt werden.



Schema 79 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (**31**).

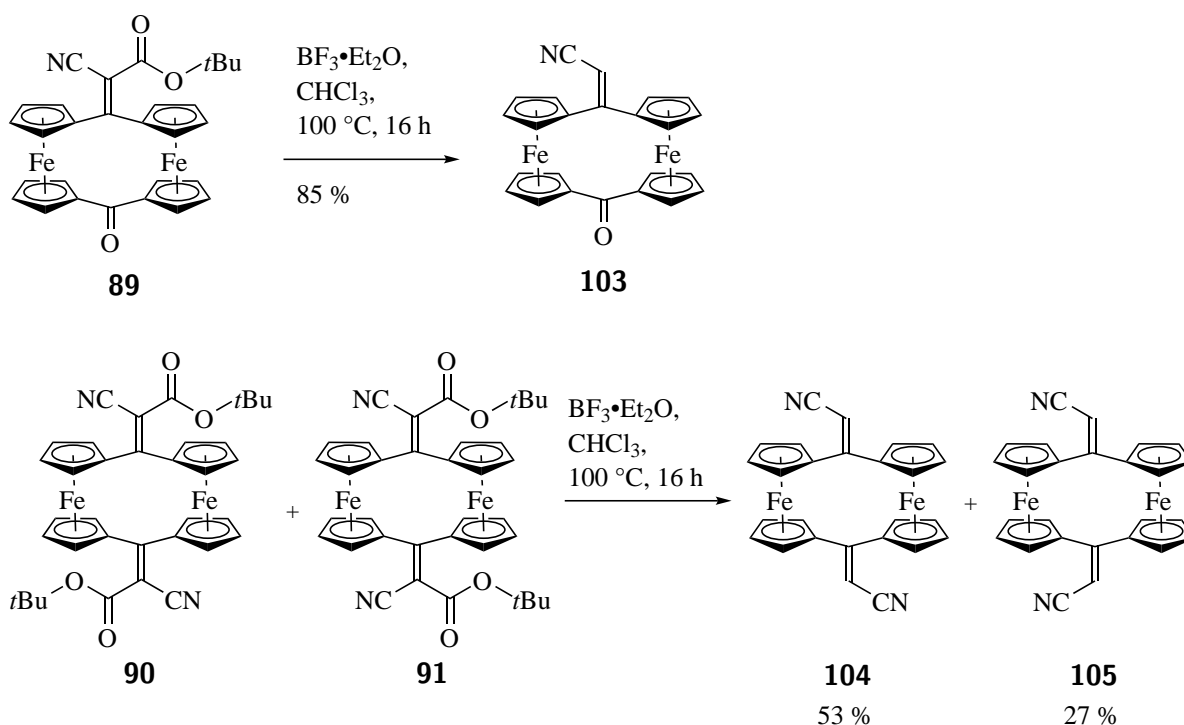
Zusätzlich wurden sowohl von dem [1.1]Ferrocenophan **31** als auch von **66a** eine DFT-Rechnungen mit dem Programm Gaussian durchgeführt.^[63] Es wurde die Funktion PBE0^[64–66] mit den Basissätzen LANL2DZ^[67–70] und LANL^[67–70] für die Valenz- bzw. Kernelektronen des Eisens und der Basissatz 6-311+G(d,p)^[71–73] für alle anderen Atome angewendet. Aus diesen Berechnungen konnten die jeweiligen Mulliken-Ladungsverteilungen der [1.1]Ferrocenophan-Derivate **31** und **66a** generiert und daraus die Reaktivität der Carbonylgruppe abgeschätzt werden. Diese Erkenntnisse gaben Hinweise auf die geringe Reaktivität von **31** und **66a**. Ohne Zugabe einer Lewis-Säure konnte keine KNOEVENAGEL-Kondensation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (**31**) mit Malonsäuredinitril (**74**) beobachtet werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Auch bei der Synthese eines tetrabromierten [1.1]Ferrocenophans **138** reagierte das [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tetrafluoroborat (**66a**) nicht mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphin (vgl. Kapitel 2.5).

Basierend auf der Synthese von **31** konnten neue [1.1]Ferrocenophan-Derivate synthetisiert werden (Schema 80). Diese besitzen am verbrückenden Kohlenstoffatom eine ungesättigte C-C-Verbindung und weitere funktionalisierte Gruppen. Einige dieser [1.1]Ferrocenophane wurden über eine Lewis-Säure-induzierte KNOEVENAGEL-Kondensation hergestellt. Erste Untersuchungen wurden auf Basis der verwendeten Cyanessigsäureestern und Malonsäurediestern unternommen. Diese KNOEVENAGEL-Kondensationen wurden mit einem vollautomatischen Syntheseroboter ASW 2000P der Schweizer Firma CHEMSPEED® durchgeführt. Die Reaktionen zeigten, dass eine Umsetzung nur mit Cyanessigsäureestern stattgefunden hat. Für die Synthese des [1.1]Ferrocenophan **76** lieferte Zirkonium(IV)chlorid-Tetrahydrofuran-Komplex die höchste Ausbeute. Jedoch entfiel eine Produktbildung mit dieser Lewis-Säure bei anderen Substraten, sodass in der Regel andere [1.1]Ferrocenophane in Gegenwart von Titan(IV)chlorid synthetisiert wurden und moderate bis gute Ausbeuten lieferten.



Schema 80 Derivatisierung des [1.1]Ferrocenophans **31** über eine Lewis-Säure-induzierte KNOEVENAGEL-Kondensation.

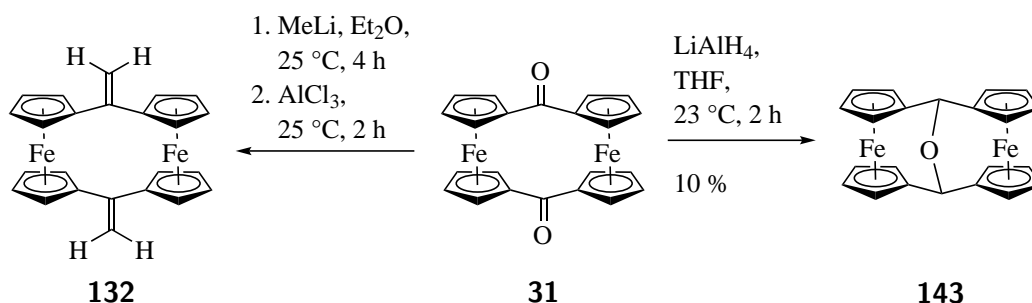
Des Weiteren wurden erste methodische Arbeiten zur Lewis-Säure-induzierten KNOEVENAGEL-Kondensation am [1.1]Ferrocenophan **31** begonnen. Es stellte sich heraus, dass durch verkürzte Reaktionszeit weniger Nebenprodukte gebildet wurden. Ab einer Temperatur von 40 °C konnte eine Ausbeutensteigerung beobachtet werden. Wurde die Reaktion bei einer Ölbadtemperatur zwischen 80-100 °C gerührt, decarboxylierte das gebildete KNOEVENAGEL-Kondensationsprodukt zum [1.1]Ferrocenophan-Derivat **103** mit einer maximalen Ausbeute von 21 % (vgl. Kapitel 2.3.4, Schema 36). Die Ausbeute konnte gesteigert werden, wenn die Decarboxylierungsreaktion ausgehend von **89** durchgeführt wurde. Aus dem Diastereomengemisch **90** und **91** im Verhältnis 8:1 konnte nach einer Decarboxylierungsreaktion beide Produkte isoliert und analysiert werden (Schema 81).



Schema 81 Temperaturabhängige Decarboxylierung von [1.1]Ferrocenophan **89**, **90** und **91** mit Bortrifluorid-Etherat zwischen 80 – 100 °C Ölbadtemperatur.

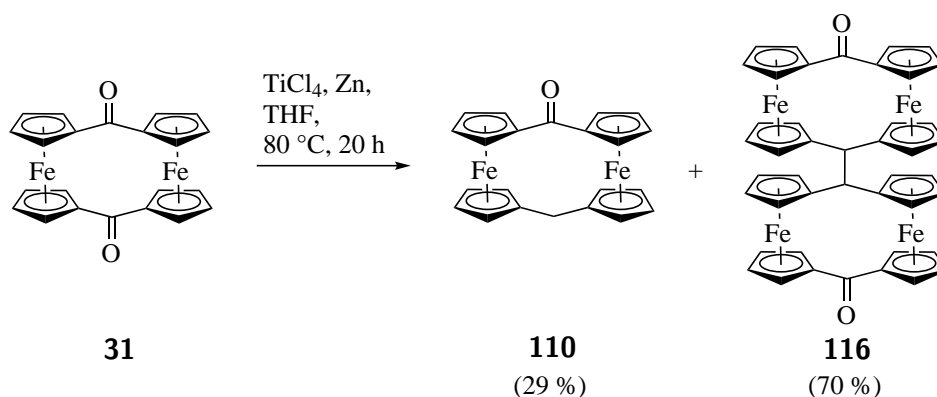
Über eine Reduktion, gefolgt von einer Dehydratisierung konnte das [1.1]Ferrocenophan **132** erfolgreich synthetisiert werden. Eine genaue Ausbeute konnte hierbei nicht bestimmt werden, da sich das [1.1]Ferrocenophan-Derivat bei der säulenchromatografischen Reinigung auf der stationären Phase zersetze (Schema 82, links). Zusätzlich konnte ein [1.1]Ferrocenophan synthetisiert werden, in dem die verbrückenden Kohlenstoffatome über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden sind. Die Reaktion von **31** und Lithiumaluminiumhydrid führte nicht zum eigentlichen gewünschten [1.1]Ferrocenophan-1,12-diol (**50**), sondern zum [1.1]Ferrocenophan-1,12-ethylenoxid (**143**) in einer Ausbeute von 10 % (Schema 82, rechts).

Es konnten von **143** Einkristalle für eine Kristallstrukturanalyse isoliert werden. Diese Einkristalle wurden zusätzlich NMR-spektroskopisch analysiert und es stellte sich heraus, dass das NMR-Spektrum vom [1.1]Ferrocenophan-Derivat **110** erhalten wurde. Ein möglicher Mechanismus zur Bildung von **110** aus **143** könnte über einen säurekatalysierten Hydrid-Shift erfolgt sein.



Schema 82 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **132** (links) und Synthese des [1.1]Ferrocenophans **143** (rechts).

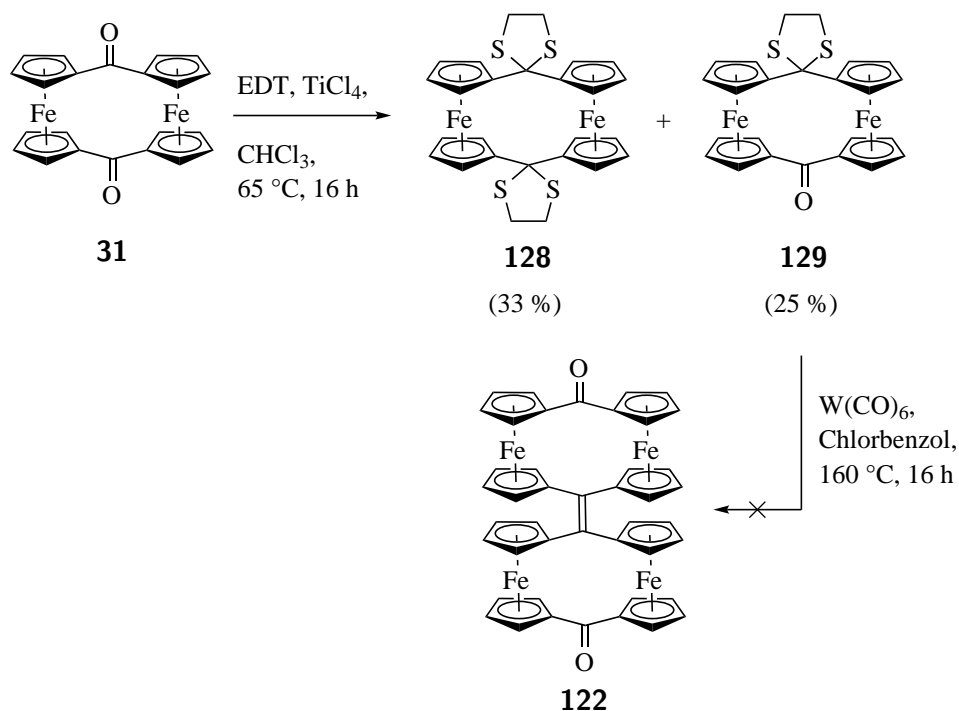
Neben der Lewis-Säure-induzierten KNOEVENAGEL-Kondensation wurde in Rahmen dieser Arbeit auch verschiedene Kupplungssysteme der MCMURRY-Kupplung an [1.1]Ferrocenophan **31** durchgeführt. Eine intramolekulare Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Stattdessen wurde das [1.1]Ferrocenophan **110** isoliert und zusätzlich das Bis[1.1]ferrocenophan-1-on (**116**) in einer Ausbeute von bis zu 70 % gebildet (Schema 83). Von **116** war es möglich eine Kristallstruktur zu erhalten.



Schema 83 Synthese des [1.1]Ferrocenophans **110** und des Bis[1.1]ferrocenophans **116**.

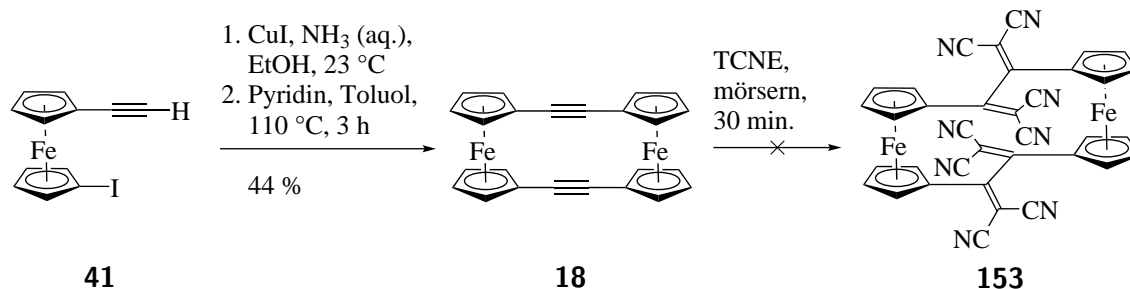
Mit Bis[1.1]ferrocenophan-1-on (**116**) wurden erste Versuche unternommen, die gesättigte C–C-Bindung an den verbrückenden Kohlenstoffatomen in eine ungesättigte C–C-Bindung zu überführen. Dabei wurden verschiedene MCMURRY-Kupplungsbedingungen an [1.1]Ferrocenophan **31** und **110** getestet. Eine erfolgreiche Synthese eines Bis[1.1]ferrocenophan blieb im Rahmen dieser Arbeit aus. Aus diesem Grund wurde ein neuer Ansatz gewählt, der auf

eine Dimerisierung von Dithioacetalen und Wolframhexacarbonyl beruht. Die Reaktion von **31**, 1,2-Ethandithiol (**126**) und Titan(IV)chlorid führte nach 16 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 65 °C zum zweifach geschützten [1.1]Ferrocenophan-Dithioacetal **128** und zum einfach geschützten [1.1]Ferrocenophan-Dithioacetal **129**, welche in einer Ausbeute von 33 %, bzw. 25 % erhalten wurde. In einer nächsten Reaktion wurde **129** mit Wolframhexacarbonyl in Chlorbenzol für 16 Stunden bei 160 °C gerührt, jedoch konnte das zu erwartende Dimerisierungsprodukt **122** nicht beobachtet werden (Schema 83).



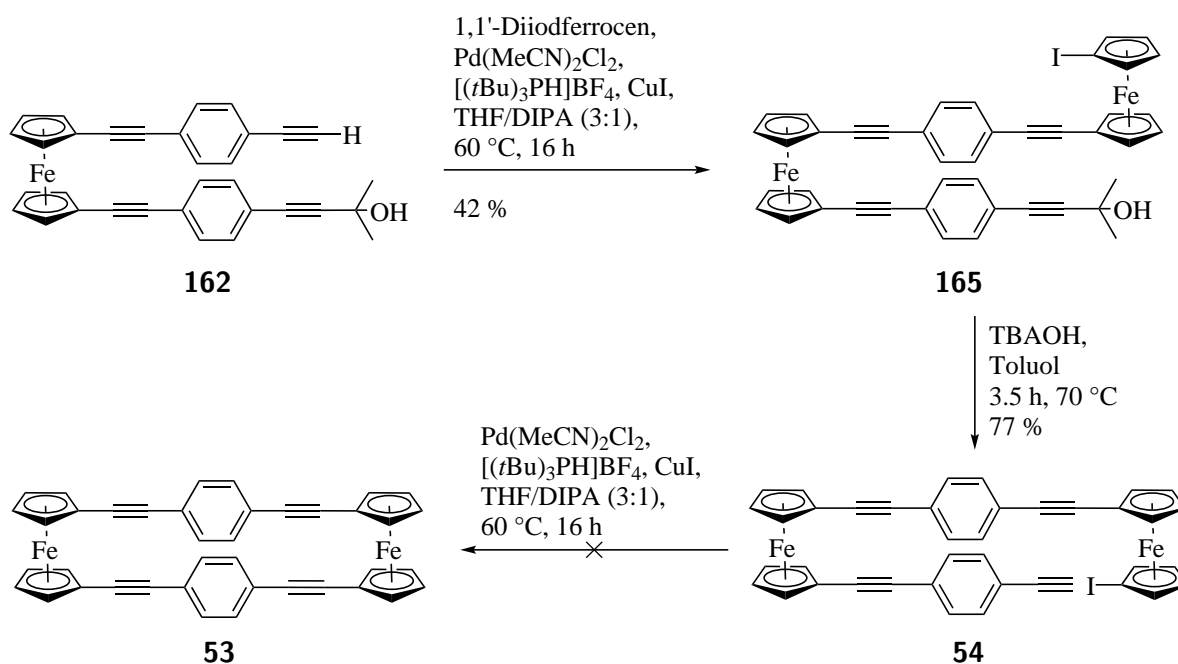
Schema 84 Versuch der Synthese des Bis[1.1]ferrocenophan-1-on (**116**) mit **129**, 1,2-Ethandithiol und Titan(IV)chlorid.

Zusätzlich wurden weitere Synthesen zu [n.n]Ferrocenophanen begonnen. Die Synthese des [2.2]Ferrocenophan-1,12-diins (**18**) wurde bereits in der Vergangenheit durchgeführt und konnte ausgehend von 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**144**) nach dem Protokoll von SCHMIEL erfolgreich in einer Ausbeute von 44 % synthetisiert werden.^[28] Weiterführende Reaktionen mit **18** wurden bereits unternommen, jedoch konnte bislang keine Umsetzung beobachtet werden. Auch eine Produktbildung mit TCNE zum [2.2]Ferrocenophan-Derivat **153** konnte durch Mörsern der Reaktion nicht beobachtet werden (Schema 85). Ein weiterer Versuch zur Synthese neuer [2.2]Ferrocenophan-Derivate wie **153** könnte unter Verwendung einer Planetenmühle erfolgen.^[104]



Schema 85 Synthese des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diins (**18**) und Versuch der Umsetzung von **18** mit TCNE (**148**) zum [2.2]Ferrocenophan **153**.

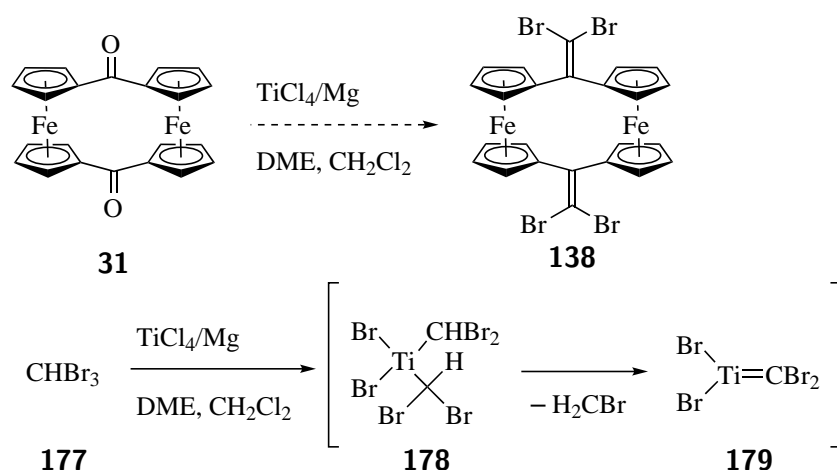
Eine weitere Synthese zu einem [8.8]Ferrocenophan wurde ausgehend von dem disubstituierten Ferrocen-Derivat **162** begonnen. SONOGASHIRA-Kupplung von **162** mit 1,1'-Diodferrocen und anschließende Entschützung mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) und lieferte das Bisferrocen **54** in 77 % Ausbeute. Der letzte Schritt zur Synthese des [8.8]Ferrocenophan **53** war eine intramolekulare SONOGASHIRA-Kupplung von **54** und 1,1'-Diodferrocen unter erhöhter Verdünnung, jedoch konnte keine Umsetzung verzeichnet werden (Schema 86). In weiterführenden Arbeiten zur Synthese des [8.8]Ferrocenophan **53** können weitere Palladium-Katalysatorensysteme getestet werden.



Schema 86 Versuch der Synthese des [8.8]Ferrocenophans **53** ausgehend vom Ferrocen-Derivat **162**.

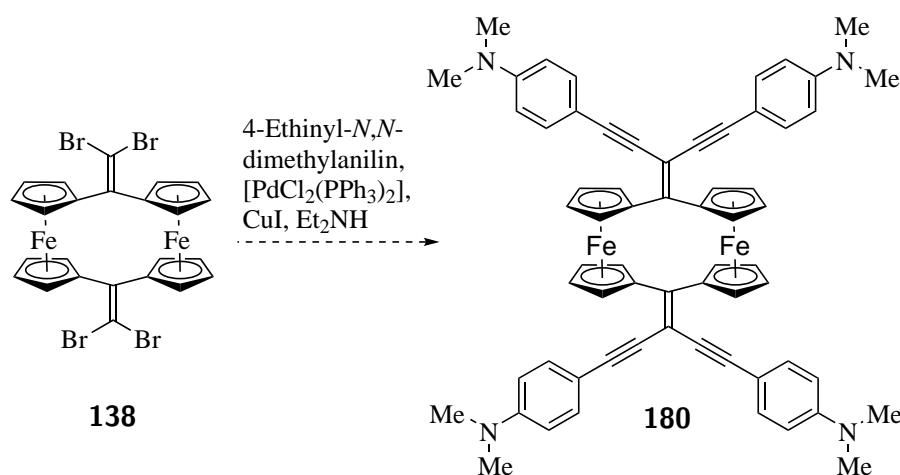
Das [1.1]Ferrocenophan **138** ist aufgrund von möglichen Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen ein interessante Ausgangsverbindung für neue [1.1]Ferrocenophan-Derivate. Die

Synthese von **138** blieb in Rahmen dieser Arbeit erfolglos. Ein neuer Ansatz könnte über eine Dibromomethylierung realisierbar sein. Dabei wird aus Tribrommethan (**177**) mit Titan(IV)chlorid und Magnesium ein Magnesium-Titan-Dibromomethan-Komplex **178** gebildet, welches nach Abspaltung von Dibrommethan in eine Magnesium-Titan-Dibromocarbenoid-Spezies **179** überführt wird und mit dem entsprechenden Substrat reagiert (Schema 87). So konnten BHORGE *et al.* erfolgreich aromatische Aldehyde und Ketone in das entsprechende Dibromomethylen-Derivat überführen.^[105]



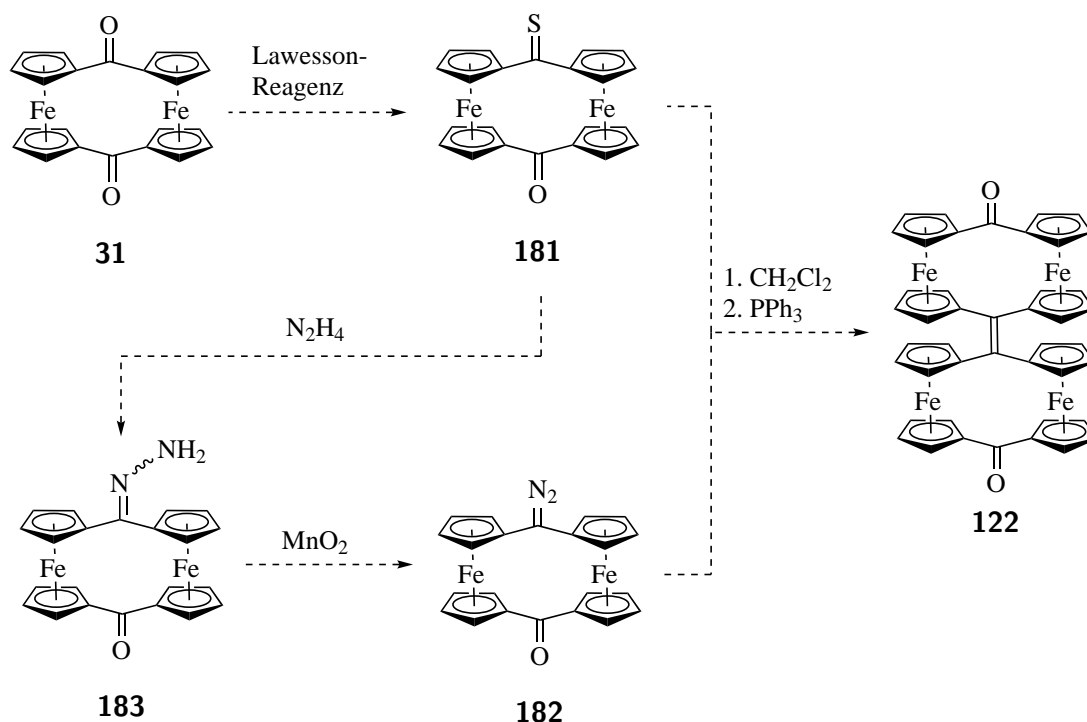
Schema 87 Oben: Mögliche Synthese des [1.1]Ferrocenophans **138** über eine Dibromomethylierung. Unten: Möglicher Mechanismus zur Bildung der Magnesium-Titan-Dibromocarbenoid-Spezies **179**.^[105]

Mit der Synthese des [1.1]Ferrocenophans **138** wäre beispielsweise eine SONOGASHIRA-Kuppelung mit 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin zum [1.1]Ferrocenophan **180** denkbar, welches als potenzieller [1.1]Ferrocenophan-basierter Chromophor dienen könnte (Schema 88).



Schema 88 Synthese eines elektronenreichen Ferrocenophan-basierten Chromophors **180**.

Die durchgeführten Reaktionen zur Synthese des Bis[1.1]ferrocenophan-1-ons (**122**) waren bislang nicht erfolgreich. Ein alternativer Syntheseweg könnte über eine BARTON-KELLOGG-Olefinierung ausgehend von [1.1]Ferrocenophan-Derivat **181** und **182** mit Triphenylphosphin erfolgen. BARTON und KELLOGG berichteten unabhängig voneinander von einer Kupplungsreaktion zwischen sterisch gehinderten Thioketonen und Diazoverbindungen.^[106,107] Beide Ausgangsverbindungen **181** und **182** können ausgehend von [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**) synthetisiert werden (Schema 89). Das Bis[1.1]ferrocenophan-1-ons (**122**) könnte aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften von großem Interesse in der molekularen Elektronik sein.



Schema 89 Mögliche Synthese des Bis[1.1]ferrocenophan-1-ons (**122**) über eine BARTON-KELLOGG-Olefinierung.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden unter Schlenktechnik und Inertgasatmosphäre (Argon) gehandhabt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zuvor im Vakuum ausgeheizt, Spritzen und Kanülen wurden mehrfach mit Argon gespült. Trockene Lösungsmittel wie Diethylether, Hexan, Tetrahydrofuran (THF) und Toluol wurden über Natrium bis zur Blaufärbung des zugesetzten Benzophenons unter Erhitzen und unter Argon abdestilliert. Dichlormethan und *d*₁-Chloroform (CDCl₃) wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert. Diisopropylamin (DIPA) und Tetramethylethylendiamin (TME-DA) wurden über Kaliumhydroxid getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert. Chloroform (99.9 %, extratrocken) und Ethylacetat (EE) wurde von der Firma Acros Organics bezogen und wie geliefert verwendet. Petrolether (PE) wurde über eine Umlaufdestille abdestilliert. Bei besonders sauerstoffempfindlichen Reaktionen wurden die verwendeten Lösungsmittel über das Freeze-Pump-Thaw-Verfahren (FTP-Verfahren) entgast.

Ausgangsverbindungen wurden entweder käuflich erworben, von ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises bezogen oder nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt. **Reagenzien**, die nicht kommerziell erwerblich waren, wurden vorhandenen Vorschriften hergestellt: FeCl₂(thf)₂,^[108] ZrCl₄(thf)₂,^[109] HfCl₄(thf)₂.^[109]

Säulenchromatographische Trennung wurde an Kieselgel von MACHERY-NAGEL (Partikelgröße 40 – 60 µm) oder Aluminiumoxid der Firma FLUKA (Partikelgröße 50 – 150 µm) als stationäre Phase durchgeführt. Bei Luft- und Hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde die stationäre Phase im Vakuum mehrmals ausgeheizt und mit Argon unter Normaldruck gesetzt.

Zusätzlich wurden säulenchromatographische Trennungen mittels **Mitteldruckflüssigkeitsschromatographie** (Medium pressure liquid chromatography, MPLC) durchgeführt. Hierfür wurde mit einem kombinierten System, bestehend aus einer BÜCHI Chromatography Pump 688, einem BÜCHI Gradient Former B-687, dem BÜCHI Fraction Collector B-684 und einem KNAUER UV Detektor K-2501 gearbeitet. Die BÜCHI FlashPure-Kartuschen wurden unter vermindertem Druck gepackt und verdichtet. Die Konditionierung erfolgte durch das Spülen mit EE (1 min, 20 mL/min; 6 mL/4 g SiO₂) und anschließend PE (2 min, 20 mL/min; 6 mL/4 g SiO₂).

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde an Kieselgel beschichteten Aluminiumfolien vom Typ 60F-254 der Firma MERCK durchgeführt. Die Detektion erfolgte mittels einer

UV-Lampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$ und 336 nm) und wenn nötig durch Behandlung eines Färbereagens (Kaliumpermanganat-Tauchreagenz) mit anschließender Wärmebehandlung.

Reaktionen unter **Mikrowellenbestrahlung** wurden mit einem Gerät des Typs Discover Lab-Mate der Firma CEM unter Stickstoff-Atmosphäre in mikrowellen-geeigneten Schlenk-Gefäßen (Volumen 100 mL) durchgeführt. Die folgende Parameter wurden eingestellt: Temperatur (Kontrolle über einen IR-Sensor), Leistung (max. 300 W), RAMP (Zeit bis zum Erreichen der gewählten Temperatur) und HOLD (Reaktionszeit unter Einhalten der eingestellten Temperatur).

4.2 Instrumentelle Analytik

Die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ Spektren erfolgte mit dem Gerät Ascend 400 MHz mit Avance III Konsole, Ascend 400 MHz mit Avance IIIHD Konsole, Ultrashield 500 MHz mit Avance IIIHD Konsole sowie Ascend 600 MHz mit Avance NEO Konsole der Firma BRUKER.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Ultrashield 400 MHz mit Avance I Konsole (100.6 MHz), Ascend 400 MHz mit Avance III Konsole (100.6 MHz), Ultrashield 500 MHz mit Avance IIIHD Konsole (125.8 MHz), Ascend 600 MHz mit Avance NEO Konsole (151 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen.

Die Zuordnung der Signale erfolgte neben der Auswertung der ^1H und ^{13}C Spektren ebenfalls durch Zunahme zweidimensionaler NMR-Spektren ($^1\text{H-COSY}$, HMQC und HMBC). Die Multiplizitäten der $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Duplett, ddt = doppeltes, doppeltes Triplet, t = Triplet, m = Multiplett). Das verwendete deuterierte Lösungsmittel ist jeweils angegeben. Die Kalibrierung erfolgte über das Signal des Restprotonengehalts des Lösungsmittels (^1H : CDCl_3 , $\delta = 7.26 \text{ ppm}$ und ^{13}C : CDCl_3 , $\delta = 77.16 \text{ ppm}$). Die chemische Verschiebung δ ist in ppm, die Kopplungskonstante J in Hz angegeben.

Hochaufgelöste Massenspektren wurden durch Elektronspray-Ionisations- Massenspektroskopie (ESI-MS) mit einem Gerät Typ LCT der Firma MICROMASS gemessen. Das Elektronenstoßverfahren (EI) wurden mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV an einem GCT Spektrometer der Firma MICROMASS (Direkteinlass HR-EI-MS) gemessen.

aufgetrennten Substanzflecken der DC-Platte mit der Kopplung eines Plate ExpressTM und expression[®] CMS der Firma ADVION massenspektrometrisch analysiert

Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometern IR-Affinity-1S der Firma SHIMADZU mit Hilfe einer Attenuated Total Reflexion (ATR) Methode gemessen. Die Signalstärke wurde mit s (stark), m (mittel) und w (schwach) abgekürzt.

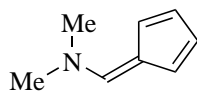
Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Firma ELECTROTHERMAL bestimmt (Serie IA9000).

Kristallisationen wurden nach der Diffusions-Methode durchgeführt. Die auszukristallisierende Verbindung wurde in einem Schraubdeckelgläschen oder Reagenzglas in dem angegebenen Lösungsmittel (max. 1 mL) gelöst und anschließend mit 5 mL Hexan überschichtet. Das Schraubdeckelgläschen wurde nicht vollständig geschlossen, bzw. das Reagenzglas wurde mit Alufolie verschlossen und im Abzug bei 23 °C stehen gelassen. Nach der Kristallbildung wurde das überschüssige Lösungsmittel entfernt. Kristalle, die zur Analyse von Kristallstrukturen geeignet waren, wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Smart X2S der Firma BRUKER vermessen.

Mößbauer-Spektroskopie wurde mit einem Mößbauer-Spektrometer der Firma WissEl GmbH (Starnberg) durchgeführt. Die Spektren wurden mit dem miniaturisierten Mößbauer-Spektrometer MIMOS II am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover aufgenommen, das an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz am Institut für Anorganische Chemie entwickelt wurde.^[110] Eine Rhodiummatrix eingebettete ⁵⁷Co-Quelle wurde relativ zur Probe bewegt. Die Detektion erfolgte mit Si-PIN-Detektoren in Transmissionsgeometrie.

4.3 Darstellung des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31)

6-(Dimethylamino)fulven (55).^[55]



55

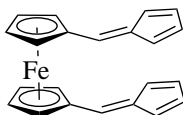
C₈H₁₁N

M = 121.1830 g/mol

Es wurden frisch gecracktes Cyclopentadien (**3**, 8.7 mL, 105.0 mmol, 1.3 Äq.) und *N,N*-Dimethylformamid-Dimethylacetal (**184**, 11.2 mL, 8.4 mmol, 1.0 Äq.) vorgelegt und bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach 2 h wurde weiteres Cyclopentadien (**3**, 8.7 mL, 105.0 mmol, 1.3 Äq.) zugegeben und für zusätzliche 3 h bei derselben Temperatur unter Rückfluss erhitzt. Nicht umgesetztes Cyclopentadien wurde unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in Hexan umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelber, kristalliner Feststoff gewonnen (**55**, 8.29 g, 68.5 mmol, 81%). Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.^[55]

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃) δ = 3.26 (s, 6H, N(CH₃)₂), 6.36 (m, 1H, CpH), 6.44 (m, 1H, CpH), 6.60 (m, 2H, CpH), 7.17 (s, 1H, =CH-N) ppm.

1,1'-Di(6-fulvenyl)ferrocen (**33**)^[36]



33

C₂₂H₁₈Fe

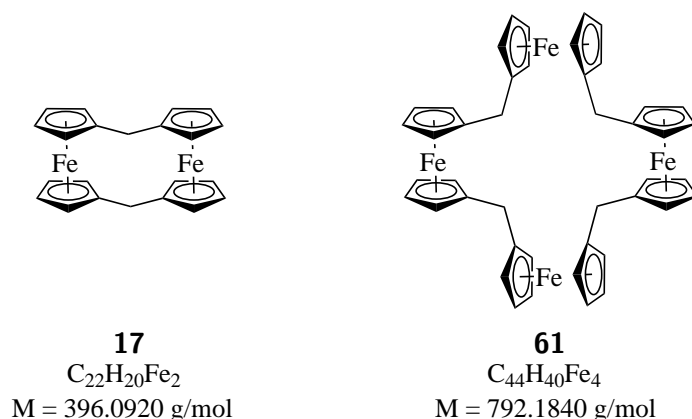
M = 338.2310 g/mol

Ferrocen (**1**, 5.00 g, 26.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (100 mL) gelöst und TMEDA (10.0 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) in die Lösung hinzugegeben. Zu dieser Lösung wurde bei -78 °C langsam Butyllithium (2.5 M in Hexan, 26.8 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension für 16 h bei 23 °C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde

mit Hexan gewaschen (3 x 40 mL Hexan) und erneut in Hexan aufgenommen (100 mL). 6-(Dimethylamino)fulven (**55**, 4.91 g, 40.3 mmol, 1.5 Äq.) wurde in THF (50 mL) gelöst, zur Suspension zügig hinzugegeben und für 30 min. bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung langsam mit dest. Wasser (20 mL) versetzt. Das Gemisch wurde mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase pH 7 erreichte. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 40 x 8 cm, PE/EE, 20:1 → 10:1 → 3:1) gereinigt. Das Produkt wurde als dunkelrote Kristalle gewonnen (**33**, 5.72 g, 16.9 mmol, 63 %). Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.^[36]

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.48 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.63 (m, 4H, C_{Cp}H), 6.21 (m, 2H, C_{Cp}H), 6.46 (m, 2H, C_{Cp}H), 6.59 (m, 4H, C_{Cp}H), 6.81 (s, 2H, C_{Cp}CHC=Cp) ppm.

[1.1]Ferrocenophan (**17**) und [1.1.1.1]Ferrocenophan (**61**)^[36]



Zu 1,1'-Di-(6-fulvenyl)ferrocen (**33**, 3.37 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde L-Selektid (1 M in THF, 30 mL, 29.6 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben und für 15 min. bei 23 °C gerührt, bis sich ein orangefarbener Feststoff bildete. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 40 mL) gewaschen, in THF (80 mL) gelöst und in einen Tropftrichter überführt. In einem Dreihalskolben wurde trockenes THF (100 mL) vorgelegt. Über einen Zeitraum von 1 h wurde über einen Tropftrichter das in THF gelöste 1,1'-Di(6-fulvenyl)ferrocen-Dianion (**60**) und über einen zweiten Tropftrichter eine Suspension aus FeCl₂(thf)₂ (3.98 g, 14.8 mmol, 1.0 Äq.) in THF (40 mL) tropfenweise in den Dreihalskolben zugegeben. Die Suspension wurde über eine Stahlkanüle, durch die Argon strömte, homogen gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 2 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde an der Vakuumlinie entfernt, der Rückstand in trockenem

Methanol (100 mL) aufgenommen und für 30 min gerührt. Der Rückstand wurde unter Luftausschluss filtriert, mit Methanol (3 x 20 mL) und Diethylether (30 mL) gewaschen. Anschließend wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) extrahiert und die organischen Phasen unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (neutrales Aluminiumoxid, 50 x 4 cm, CH₂Cl₂/Hexan, 1:2 → 1:1) unter Luftausschluss gereinigt. Es wurden zwei Feststoffe isoliert. Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.^[36,111]

I: **17** (1.46 g, 3.7 mmol, 37 %), gelb kristalliner Feststoff.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃) δ = 3.54 (s, 4H, CH₂), 4.19 + 4.37 (AA'BB'-System, 2 x 8H, C_{Cp}H) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ = 26.1 (CH₂), 67.2 (C_{Cp}H), 69.1 (C_{Cp}H), 86.2 (C_{Cp}C) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 2853 (w), 1476 (w), 1427 (w), 800 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₂H₂₀Fe₂ [M+H]: ber. 396.0264, gef. 396.0263.

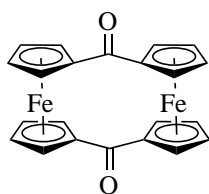
II: **61** (40.0 mg, 50.0 μmol, 1 %), gelb orangener Feststoff (**Smp**: > 260 °C Zers.).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃) δ = 3.58 (s, 8H, CH₂), 4.00 (m, 16H, C_{Cp}H), 4.04 (m, 16H, C_{Cp}H) ppm. ¹³C-NMR (151.0 MHz, CDCl₃) δ = 30.2 (CH₂), 67.6 (C_{Cp}H), 69.5 (C_{Cp}H), 88.8 (C_{Cp}C) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 2916 (w), 1466 (w), 1429 (w), 799 (m) cm⁻¹. HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₄₄H₄₀Fe₄ [M]: 792.0528; gef. 792.0520.

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **61**:

Summenformel C₄₄H₄₀Fe₄, Molekulargewicht 792.16 gram/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P 1 2₁/c1, Gitterkonstanten *a* = 12.532(2) Å, *b* = 25.581(12) Å, *c* = 11.775(5) Å, α = 90°, β = 117.016(13)°, γ = 90°, *V* = 3363(3) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.565 g cm⁻³, *F*(000) = 1632.0, Absorptionskoeffizient μ = 1.724 mm⁻¹, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, *T* = 200(2) K, MoK_α-Strahlung λ = 0.71073 Å, θ_{min} = 2.4138°, θ_{max} = 25.3961°, -15 ≤ *h* ≤ 15, -32 ≤ *k* ≤ 32, -15 ≤ *l* ≤ 15, gemessene Reflexionen 51597, Reflektionen/Parameter/Restraints 7605/433/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (*F*²) 1.039, *R*₁ = 0.057716 (*I* ≥ 2σ(*I*)), *wR*₂ = 0.148732 (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 1.236 und -0.944 eÅ⁻³.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)^[52]



31

$C_{22}H_{16}Fe_2O_2$

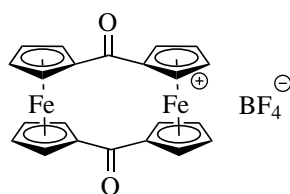
$M = 424.0580 \text{ g/mol}$

In CH_2Cl_2 (1.0 L) wurde 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (2.90 g, 12.8 mmol, 8.5 Äq.) gelöst und anschließend wurde [1.1]Ferrocenophan (**17**, 598.0 mg, 1.5 mmol, 1.0 Äq.) in CH_2Cl_2 (300 mL) langsam tropfenweise zur Lösung zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde für 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol (200 mL) beendet und die organische Phase mit 1 M NaOH-Lösung (200 mL) gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Es wurde mit dest. Wasser (200 mL) gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 25 x 4 cm, CH_2Cl_2/EE , 9:1) lieferte rot-violette Kristalle (**31**, 416.1 mg, 0.98 mmol, 65 %). Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.^[52]

1H -NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 4.51 + 5.27$ (AA'BB'-System, 2 x 8 H, $C_{Cp}H$) ppm.

4.4 Ein-Elektronen-Oxidation des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions (31)

[1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tetrafluoroborat (66a)



66a

$C_{22}H_{16}BF_4Fe_2O_2$

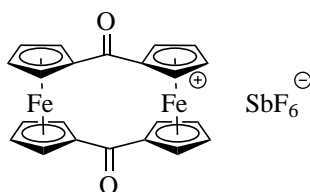
$M = 510.8616 \text{ g/mol}$

In CH_2Cl_2 (20 mL) wurde **31** (20.0 mg, 47.0 μmol , 1.0 Äq.) gelöst und $HBF_4 \cdot O(CH_2CH_3)_2$ (23.7 μL , 0.2 mmol, 3.7 Äq.) sowie 1,4-Benzochinon (50.8 mg, 0.5 mmol, 10.0 Äq.) zugegeben.

Nach Zugabe des Benzochinons fiel ein dunkelgrüner Feststoff aus. Die Suspension wurde bei 23 °C für weitere 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der verbliebene Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) gewaschen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Tetrafluoroborat (**66a**, 23.9 mg, 46.8 μmol, 99 %) als dunkelgrüner Feststoff isoliert (**Smp.**: > 350 °C Zers.).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3122 (m), 1624 (s), 1462 (s), 1384 (m), 1296 (s), 812 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)**: m/z ber. für C₂₂H₁₆Fe₂O₂ [M⁺]: 423.9849; gef. 423.9845.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Hexafluoroantimonat (**66b**)



66b

C₂₂H₁₆F₆Fe₂O₂Sb

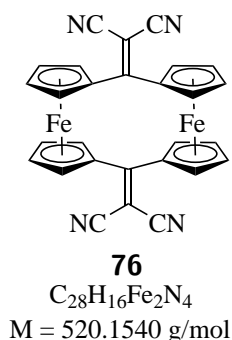
M = 659.8084 g/mol

In CH₂Cl₂ (25 mL) wurde **31** (25.0 mg, 59.0 μmol, 1.0 Äq.) gelöst und Silber(I)hexafluoroantimonat (101.3 mg, 0.3 mmol, 5.0 Äq.) hinzu gegeben. Nach Zugabe des Silber(I)hexafluoroantimonats fiel ein dunkelgrüner Feststoff aus. Die Suspension wurde bei 23 °C für weitere 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt und der verbliebene Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 5 mL) gewaschen. Das überschüssige Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und [1.1]Ferrocenophan-1,12-dionium Hexafluoroantimonat (**66b**, 38.0 mg, 57.6 μmol, 98 %) als dunkelgrüner Feststoff isoliert (**Smp.**: > 350 °C Zers.).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3117 (w), 1618 (m), 1462 (w), 1409 (w), 1330 (m), 1087 (m), 806 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI)**: m/z ber. für C₂₂H₁₆Fe₂O₂ [M⁺]: 423.9849; gef. 423.9850.

4.5 Reaktionen am [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (31)

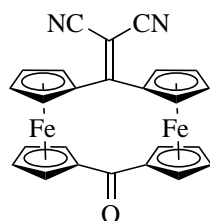
[1.1]Ferrocenophan-1,12-diylylidendimalonnitril (76)



Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 25.0 mg, 59.0 μmol , 1.0 Äq.) in CHCl_3 (25 mL) wurde $\text{ZrCl}_4(\text{thf})_2$ (113.5 mg, 354.0 μmol , 6.0 Äq.) bei 23 °C zugegeben. Anschließend wurde Malonsäuredinitril (**74**, 23.4 mg, 354.0 μmol , 6.0 Äq.) und DIPA (99.0 μL , 707.0 μmol , 12.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 16 h bei 80 °C Ölbadtemperatur unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 x 2 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 40:1) gereinigt und lieferte [1.1]Ferrocenophan-1,12-diylylidendimalonnitril (**76**, 26.0 mg, 50.0 μmol , 85 %) als schwarze Kristalle (**Smp.**: > 350 °C Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3) δ = 4.78 + 5.62 (AA'BB'-System, 2 x 8H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151.0 MHz, CDCl_3) δ = 74.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 76.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 78.2 ($\text{C}(\text{CN})_2$), 79.8 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 116.8 (CN), 173.2 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 2920 (w), 2210 (m), 1474 (m), 1211 (m), 816 (s) cm^{-1} . **HRMS (EI)**: m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_4$ [M^+]: ber. 520.0074, gef. 520.0073.

[1.1]Ferrocenophan-1-on-12-ylidenmalonnitril (75)



75

$C_{25}H_{16}Fe_2N_2O$

$M = 472.1060 \text{ g/mol}$

Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 5.0 mg, 11.8 μmol , 1.0 Äq.) in CHCl_3 (5 mL) wurde AlCl_3 (9.4 mg, 82.5 μmol , 6.0 Äq.) bei 23 °C zugegeben. Anschließend wurde Malonsäuredinitril (**74**, 0.8 mg, 82.5 μmol , 6.0 Äq.) und DIPA (20.0 μL , 14.1 μmol , 12.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 16 h bei 65 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, 20 x 1 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 20:1) gereinigt und lieferte [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-ylidenmalonnitril (**75**, 2.9 mg, 6.1 μmol , 52 %) als violette Kristalle (**Smp.**: > 400 °C Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.^[62]

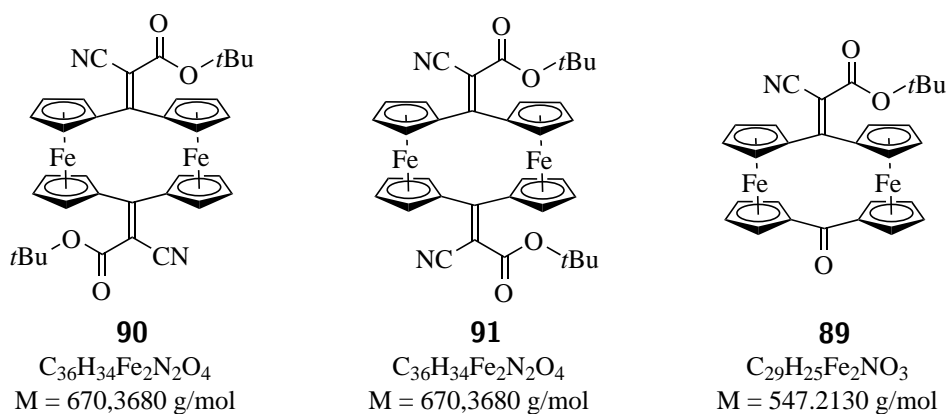
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.51 + 5.33$ (AA'BB'-System, 8H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.76 + 5.67 (AA'BB'-System, 8H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 73.3$ ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.4 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.9 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 74.6 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 75.3 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 77.4 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 80.5 ($\text{C}(\text{CN})_2$), 117.8 (CN), 174.9 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$), 197.1 ($\text{C}=\text{O}$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 2922$ (w), 2210 (m), 1654 (w), 1474 (m), 793 (s), 465 (s) cm^{-1} . **HRMS (EI)**: m/z ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}$ [M^+]: ber. 471.9961, gef. 471.9959.

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **75**:

Summenformel $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}$, Molekulargewicht 591.47 gram/mol, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P-1$, Gitterkonstanten $a = 9.7059(13) \text{ \AA}$, $b = 13.4801(14) \text{ \AA}$, $c = 17.890(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.268(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2340.1(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.679 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1192$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.606 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 200(2) \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 1.14^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 26.64^\circ$, $-12 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-22 \leq$

$l \leq 22$, gemessene Reflexionen 50732, Reflektionen/Parameter/Restraints 9684/613/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 0.945, $R_1 = 0.0857$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.2491$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 1.391 und $-0.956 \text{ e}\text{\AA}^3$.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-*trans*-di-*tert*-butyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) (**90**),
 [1.1]Ferrocenophan-1,12-*cis*-di-*tert*-butyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) (**91**) und
 [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-*tert*-butyl-(2-(yliden)-2-cyanoacetat) (**89**)



Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 10.0 mg, 23.6 μmol , 1.0 Äq.) in CHCl_3 (10 mL) wurde bei 23 °C TiCl_4 (1 M in Toluol, 141.5 μL , 141.5 μmol , 6.0 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde Cyannessigsäure-*t*-butylester (**88**, 20.0 mg, 141.5 μmol , 6.0 Äq.) und DIPA (0.4 mL, 0.3 mmol, 12.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 4 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 x 2 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 40:1) gereinigt. Es wurden zwei Feststoffe isoliert, wovon der erste Feststoff ein Gemisch von zwei Diastereomeren war.

90 und **91** (11.0 mg, 16.4 μmol , 70 %) wurden als schwarzgrüner Feststoff im Verhältnis 8:1 ($^1\text{H-NMR}$) erhalten (**Smp.**: > 350 °C Zers.).

I: Hauptdiastereomer **90**

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.58 (s, 18 H, CH₃), 4.48 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.66 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.90 (m, 4H, C_{Cp}H), 5.98 (m, 4H, C_{Cp}H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 27.9 (CH₃), 72.0 (C_{Cp}H), 72.8 (C_{Cp}H), 74.8 (C_{Cp}H), 76.0 (C_{Cp}H), 80.2 (C_{Cp}), 81.2 (C_{Cp}C), 83.5 (CCH₃), 101.2 (C=C(CN)), 120.3 (CN), 163.5 (C=C(CN)), 164.6 (C=O) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3117 (w), 2978 (w), 2199 (m), 1711 (s), 1499 (s), 1451 (m), 1366 (m), 1126 (s), 829 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI):** *m/z* ber. für C₃₆H₃₄Fe₂N₂O₄Na [(M+Na)⁺]: ber. 693.1115, gef. 693.1113.

II: Unterschussdiastereomer **91**

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.45 (s, 18 H, CH₃), 4.51 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.73 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.87 (m, 4H, C_{Cp}H), 5.53 (m, 4H, C_{Cp}H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 27.9 (CH₃), 70.3 (C_{Cp}H), 73.3 (C_{Cp}H), 73.5 (C_{Cp}H), 74.2 (C_{Cp}H), 80.2 (C_{Cp}C), 85.4 (CCH₃), 103.4 (C=C(CN)), 118.9 (CN), 161.1 (C=C(CN)), 163.4 (C=O) ppm.

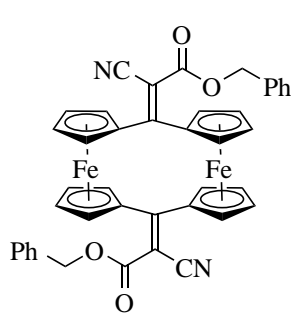
III: **89** (2.3 mg, 4.2 μmol, 15 %), violetter Feststoff (**Smp.:** > 350 °C Zers.).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.47 (s, 9 H, CH₃), 4.48 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.51 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.53 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.71 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.77 (m, 2H, C_{Cp}H), 5.21 (m, 2H, C_{Cp}H), 5.34 (m, 2H, C_{Cp}H), 5.95 (m, 2H, C_{Cp}H). **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 27.9 (CH₃), 71.2 (C_{Cp}H), 72.3 (C_{Cp}H), 73.1 (C_{Cp}H), 74.5 (C_{Cp}H), 74.6 (C_{Cp}H), 79.8 (C_{Cp}C), 80.2 (C_{Cp}C), 81.2 (C_{Cp}C), 81.4 (C_{Cp}C), 83.3 (CCH₃), 102.4 (C=C(CN)), 120.0 (CN), 164.3 (C=C(CN)), 164.5 (O=C=O), 197.9 (C=O) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 2922 (m), 2197 (w), 1711 (m), 1620 (m), 1458 (m), 1368 (m), 1157 (m), 806 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI):** *m/z* ber. für C₂₉H₂₅Fe₂NO₃Na [(M+Na)⁺]: 570.0431; gef. 570.0440.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-*trans*-dibenzyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) (**93**),

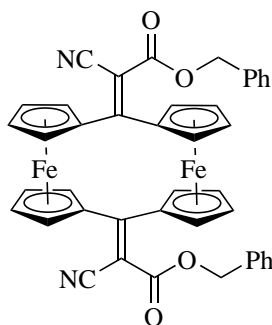
[1.1]Ferrocenophan-1,12-*cis*-dibenzyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) (**94**) und

[1.1]Ferrocenophan-1-on-12-benzyl-(2-yliden-2-cyanoacetat) (**95**)



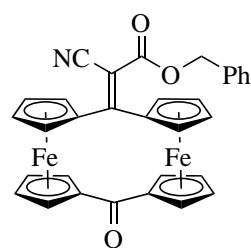
93

C₄₂H₃₀Fe₂N₂O₄
M = 738,4020 g/mol



94

C₄₂H₃₀Fe₂N₂O₄
M = 738,4020 g/mol



95

C₃₂H₂₃Fe₂NO₃
M = 581.2300 g/mol

Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 10.0 mg, 23.6 μmol , 1.0 \AA q.) in CHCl_3 (10 mL) wurde bei 23 °C TiCl_4 (1 M in Toluol, 141.5 μL , 141.5 μmol , 6.0 \AA q.) zugegeben. Anschließend wurde Cyansigsäurebenzylester (21.6 μL , 141.5 μmol , 6.0 \AA q.) und DIPA (0.4 mL, 0.3 mmol, 12.0 \AA q.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 4 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 x 2 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 40:1) gereinigt. Es wurden zwei Feststoffe isoliert, wovon der erste Feststoff ein Gemisch von zwei Diastereomeren war.

93 und **94** (11.1 mg, 15.0 μmol , 58 %) wurden als schwarzgrüner Feststoff im Verhältnis 12.6:1 ($^1\text{H-NMR}$) erhalten (**Smp.**: 225 °C).

I: Hauptdiastereomer **93**

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3) δ = 4.41 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.69 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.76 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 5.20 (s, 4H, CH_2), 5.99 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 7.31 – 7.39 (m, 10H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3) δ = 68.1 (CH_2), 72.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 76.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 76.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 80.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 81.8 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 99.3 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$), 119.7 (CN), 128.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.7 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 135.1 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}$), 164.6 ($\text{C}=\text{O}$), 165.8 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3032 (w), 2922 (w), 2193 (m), 1717 (s), 1506 (m), 1221 (s), 826 (m), 720 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI)**: m/z ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$ [(M+Na) $^+$]: ber. 761.0802, gef. 761.0790.

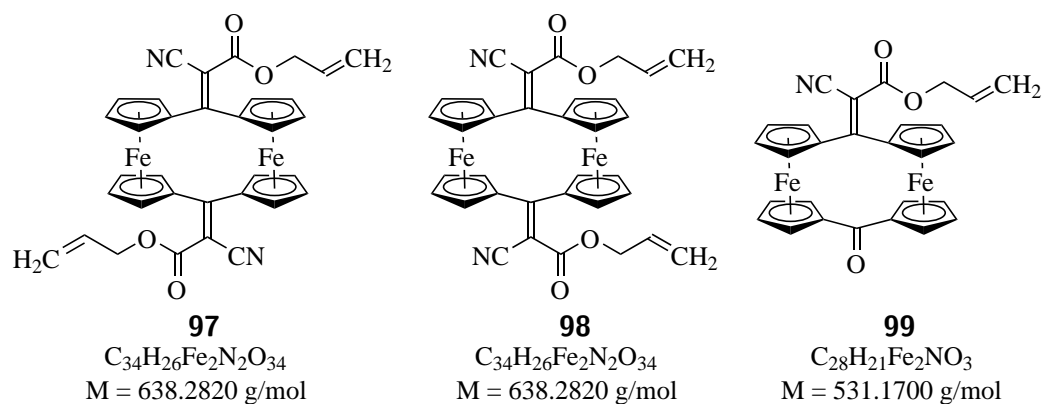
II: Unterschussdiastereomer **94**

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3) δ = 4.36 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.74 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.76 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 5.10 (s, 4H, CH_2), 5.56 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 7.31 – 7.39 (m, 10H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3) δ = 68.0 (CH_2), 70.6 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.5 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.7 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 74.5 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 80.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 85.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 100.9 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$), 118.6 (CN), 128.6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.7 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 134.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}$), 163.8 ($\text{C}=\text{O}$) ppm, 164.4 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$).

III: **95** (4.7 mg, 8.0 μmol , 41 %), violetter Feststoff (**Smp.**: > 300 °C Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3) δ = 4.40 – 4.41 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.50 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.52 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.69 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.76 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 5.20 (s, 2H, CH_2), 5.27 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 5.31 – 5.32 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 6.00 (m, 2H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 7.34 – 7.40 (m, 5H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3) δ = 67.7 (CH_2), 71.5 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 72.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.3 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 74.5 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 74.7 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 79.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 79.7 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 80.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 81.4 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 99.3 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$), 119.6 (CN), 128.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.5 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128.6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 135.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}$), 165.6 ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) ppm, 166.7 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$), 197.5 ($\text{C}=\text{O}$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3121 (w), 2922 (m), 2199 (m), 1706 (s), 1620 (s), 1400 (m), 1254 (s), 806 (s), 735 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)**: m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{Fe}_2\text{NO}_3\text{Na}$ [(M+Na) $^+$]: 604.0274; gef. 604.0278.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-*trans*-diallyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) (**97**),
 [1.1]Ferrocenophan-1,12-*cis*-diallyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) (**98**) und
 [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-allyl-(2-yliden-2-cyanoacetat) (**99**)



Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 10.0 mg, 23.6 μmol , 1.0 Äq.) in CHCl_3 (10 mL) wurde bei 23 °C TiCl_4 (1 M in Toluol, 141.5 μL , 141.5 μmol , 6.0 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde Cyanessigsäureallylester (16.6 μL , 141.5 μmol , 6.0 Äq.) und DIPA (0.4 mL, 0.3 mmol, 12.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 4 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 x 2 cm, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 40:1) gereinigt. Es wurden zwei Feststoffe isoliert, wovon der erste Feststoff ein Gemisch von zwei Diastereomeren war.

97 und **98** (9.9 mg, 15.5 μmol , 62 %) wurden als schwarzgrüner Feststoff im Verhältnis 5:1 ($^1\text{H-NMR}$) erhalten (**Smp.**: 225 °C).

I: Hauptdiastereomer **97**

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.50$ (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.73 (m, 4H, CH_2), 4.74 – 4.75 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.89 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 5.31 – 5.34 (dd, $^3J = 10.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.44 – 5.48 (dd, $^3J = 17.1 \text{ Hz}$, 2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.98 – 6.05 (ddt, $^3J = 5.7 \text{ Hz}$, 10.51 Hz, 17.28 Hz, 2H, $\text{HC}=\text{CH}_2$), 6.06 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3) $\delta = 68.8$ (CH_2), 72.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 75.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 76.2 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 79.8 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 81.2 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 99.0 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$), 119.3 ($\text{HC}=\text{CH}_2$), 119.8 (CN), 131.3 ($\text{HC}=\text{CH}_2$), 164.0 ($\text{C}=\text{O}$), 165.6 ($\text{C}=\text{C}(\text{CN})$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 3100$ (w), 2922 (m), 2196 (m), 1717 (s), 1506 (s), 1456 (m), 1240 (s), 976 (m), 932 (m), 822 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI)**: m/z ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Na}$ [(M+Na) $^+$]: ber. 661.0489, gef. 661.0474.

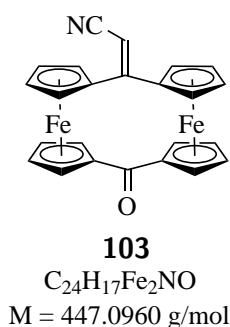
II: Unterschussdiastereomer **98**

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.5 – 4.56 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.60 – 4.61 (dt, ³J = 5.8 Hz, 4H, CH₂), 4.81 – 4.82 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.89 (m, 4H, C_{Cp}H), 5.27 – 5.30 (dd, ³J = 10.4 Hz, 2H, HC=CH₂), 5.33 – 5.38 (dd, ³J = 17.2 Hz, 2H, HC=CH₂), 5.61 – 5.62 (m, 4H, C_{Cp}H), 5.83 – 5.92 (ddt, ³J = 5.8 Hz, 10.45 Hz, 17.15 Hz, 2H, HC=CH₂) ppm. **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 68.7 (CH₂), 70.5 (C_{Cp}H), 73.5 (C_{Cp}H), 73.6 (C_{Cp}H), 74.4 (C_{Cp}H), 79.8 (C_{Cp}C), 85.0 (C_{Cp}C), 100.8 (C=C(CN)), 118.5 (CN), 119.4 (HC=CH₂), 131.0 (HC=CH₂), 163.9 (C=O), 164.1 (C=C(CN)) ppm.

III: **99** (3.0 mg, 5.6 μ mol, 23 %), violetter Feststoff (**Smp.**: 220 °C).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.49 (m, 6H, C_{Cp}H), 4.63 – 4.64 (dt, ³J = 5.8 Hz, 2H, CH₂), 4.76 – 4.77 (m, 4H, C_{Cp}H), 5.26 – 5.28 (dd, ³J = 10.4 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.35 (m, 2H, C_{Cp}H), 5.36 – 5.40 (dd, ³J = 17.2 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.87 – 5.93 (m, 2H, C_{Cp}H), 6.00 (m, 2H, C_{Cp}H). **¹³C-NMR** (150.0 MHz, CDCl₃) δ = 66.7 (CH₂), 71.7 (C_{Cp}H), 73.5 (C_{Cp}H), 74.5 (C_{Cp}H), 74.7 (C_{Cp}H), 74.9 (C_{Cp}H), 79.3 (C_{Cp}C), 80.0 (C_{Cp}C), 80.1 (C_{Cp}C), 81.5 (C_{Cp}C), 99.4 (C=C(CN)), 119.3 (HC=CH₂), 119.8 (CN), 131.3 (HC=CH₂), 165.5 (O=C=O) ppm, 167.2 (C=C(CN)), 197.7 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2920 (w), 2199 (m), 1699 (s), 1618 (s), 1506 (m), 1248 (s), 947 (w), 804 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI)**: m/z ber. für C₂₈H₂₁Fe₂NO₃Na [(M+Na)⁺]: 554.0118; gef. 544.0123.

[1.1]Ferrocenophan-1-on-12-ylidenacetonitril (**103**)



Variante 1:

Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 10.0 mg, 23.6 μ mol, 1.0 Äq.) in CHCl₃ (10 mL) wurde bei 23 °C BF₃ · Et₂O (126.3 μ L, 141.5 μ mol, 6.0 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde Cyanessigsäurebenzylester (21.6 μ L, 141.5 μ mol, 6.0 Äq.) und DIPA (0.4 mL, 0.3 mmol, 12.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 16 h bei 80 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische

Phase wurde mit ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 35 x 3 cm, CH₂Cl₂/EE, 40:1) gereinigt und lieferte [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-ylidenacetonitril (**103**, 2.2 mg, 4.9 μmol, 21 %) als roten Feststoff.

Variante 2:

Zu [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-*tert*-butyl-(2-(yliden-2-cyanoacetat) (**89**, 5.0 mg, 9.2 μmol, 1.0 Äq.) in CHCl₃ (5 mL) wurde bei 23 °C BF₃ · Et₂O (11.4 μL, 90.2 μmol, 10.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktion wurde für 16 h bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 20 x 1 cm, CH₂Cl₂/EE, 40:1) gereinigt und lieferte [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-ylidenacetonitril (**103**, 3.5 mg, 7.8 μmol, 85 %) als roten Feststoff (**Smp.**: > 280 °C Zers.).

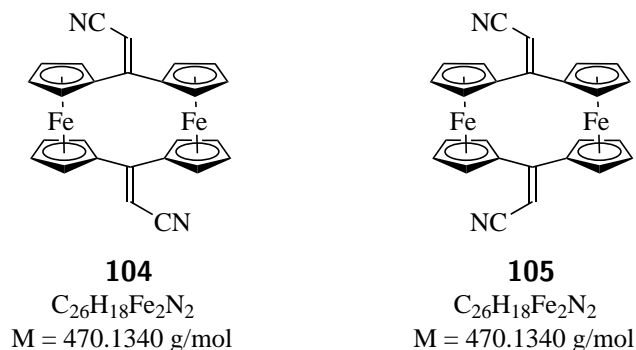
¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.45 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.52 (m, 8H, C_{Cp}H), 5.13 (m, 4H, C_{Cp}H), 5.84 (m, 1H, CHCN). ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 71.7 (C_{Cp}H), 71.8 (C_{Cp}H), 72.7 (C_{Cp}H), 72.9 (C_{Cp}H), 79.2 (C_{Cp}C), 80.9 (C_{Cp}C), 81.0 (C_{Cp}C), 81.5 (C_{Cp}C), 91.0 (C=CHCN), 120.4 (CN), 155.1 (C=CHCN), 194.6 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2922 (m), 2195 (m), 1603 (m), 1456 (m), 1290 (m), 809 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₄H₁₇Fe₂NONa [(M+Na)⁺]: 469.9907; gef. 469.9908.

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **103**:

Summenformel C₂₄H₁₇Fe₂NO, Molekulargewicht 447.08 gram/mol, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P - 1 /, Gitterkonstanten $a = 11.0310(13)$ Å, $b = 12.3702(13)$ Å, $c = 13.9217(17)$ Å, $\alpha = 82.775(4)^\circ$, $\beta = 72.815(4)^\circ$, $\gamma = 82.068(4)^\circ$, $V = 1790.3(4)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.659$ g cm⁻³, $F(000) = 912$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.635$ mm⁻¹, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 199.2(2)$ K, MoK α -Strahlung $\lambda = 0.71073$ Å, $\theta_{\text{min}} = 2.42^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 28.73^\circ$, $-14h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 18$, gemessene Reflexionen 45208, Reflektionen/Parameter/Restraints 9025/505/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.026, $R_1 = 0.034524$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.089695$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.914 und -0.661 eÅ³.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-*trans*-diylidendiäcylnitril (**104**) und

[1.1]Ferrocenophan-1,12-*cis*-diylidendiäcylnitril (**105**)



Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-di-*tert*-butyl-(2,2'-diyliden)-bis(2-cyanoacetat) **185** (Gemisch aus **90** und **91**, 10.0 mg, 14.9 μ mol, 1.0 Äq.) in $CHCl_3$ (10 mL) wurde bei 23 °C $BF_3 \cdot Et_2O$ (18.4 μ L, 149.2 μ mol, 10.0 Äq.) zugegeben. Die Reaktion wurde für 16 h bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde unter Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die organische Phase wurde anschließend mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war. Die organische Phase wurde mit ges. wss. $NaCl$ -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 x 1 cm, CH_2Cl_2/EE , 40:1) gereinigt. Es wurden zwei Feststoffe isoliert.

I: **104** (3.7 mg, 7.9 μ mol, 53 %), roter kristalliner Feststoff (**Smp.**: > 250 °C Zers.).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$) δ = 4.48 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 4.54 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 4.85 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 5.39 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 5.72 (s, 2H, $C=CHCN$). ^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$) δ = 71.4 ($C_{Cp}H$), 72.2 ($C_{Cp}H$), 72.3 ($C_{Cp}H$), 72.9 ($C_{Cp}H$), 79.4 ($C_{Cp}C$), 82.0 ($C_{Cp}C$), 88.0 ($C=CHCN$), 120.8 (CN), 153.8 ($C=CHCN$) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3104 (w), 2922 (w), 2197 (s), 1717 (w), 1555 (s), 1262 (m), 812 (s) cm^{-1} . HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{26}H_{18}Fe_2N_2Na [(M+Na)^+]$: ber. 493.0066, gef. 493.0072.

II: **105** (1.9 mg, 3.9 μ mol, 27 %), roter kristalliner Feststoff (**Smp.**: > 250 °C Zers.).

1H -NMR (500.1 MHz, $CDCl_3$) δ = 4.48 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 4.54 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 4.76 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 5.35 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 5.72 (s, 2H, $C=CHCN$). ^{13}C -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$) δ = 71.3 ($C_{Cp}H$), 72.1 ($C_{Cp}H$), 72.8 ($C_{Cp}H$), 79.4 ($C_{Cp}C$), 82.1 ($C_{Cp}C$), 89.0 ($C=CHCN$), 120.2 (CN), 153.8 ($C=CHCN$) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3096 (w), 2922 (m), 2193 (m), 1717 (m), 1541 (s), 1265 (m), 820 (s) cm^{-1} . HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{26}H_{18}Fe_2N_2Na [(M+Na)^+]$: 493.0066; gef. 493.0075.

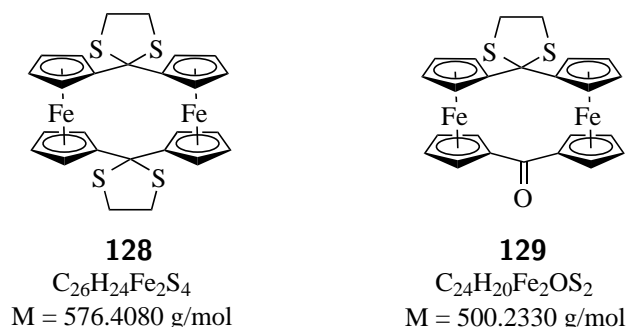
Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **186**:

Summenformel C₂₆H₁₈Fe₂N₂, Molekulargewicht 470.12 gram/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P 1 2₁/n 1, Gitterkonstanten $a = 10.30(2) \text{ \AA}$, $b = 19.33(4) \text{ \AA}$, $c = 10.47(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.83(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2033.(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.536 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 960$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.442 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 200.(2) \text{ K}$, MoK α -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 2.72^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 26.34^\circ$, $-9h \leq 12$, $-24 \leq k \leq 23$, $-12 \leq l \leq 13$, gemessene Reflexionen 9562, Reflektionen/Parameter/Restraints 4054/271/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 0.936, $R_1 = 0.053052$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.131546$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.602 und $-0.688 / e\text{\AA}^3$.

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **187**:

Summenformel C₂₆H₁₈Fe₂N₂, Molekulargewicht 470.12 gram/mol, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe P 2₁/2₁/2₁/, Gitterkonstanten $a = 8.6935(12) \text{ \AA}$, $b = 10.2990(13) \text{ \AA}$, $c = 21.191(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1897.3(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.646 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 960$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.545 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 200.(2) \text{ K}$, MoK α -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 2.53^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 26.49^\circ$, $-10h \leq 10$, $-12 \leq k \leq 12$, $-22 \leq l \leq 26$, gemessene Reflexionen 13656, Reflektionen/Parameter/Restraints 3885/271/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.016, $R_1 = 0.028795$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.064788$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.377 und $-0.489 / e\text{\AA}^3$.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-di(1,3-thiolan) (**128**) und [1.1]Ferrocenophan-1-on-12-(1,3-thiolan) (**129**)



Zu [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 10.0 mg, 23.6 μmol , 1.0 μmol) in CHCl_3 (10 mL) wurde tropfenweise TiCl_4 (1 M in Toluol, 0.1 mL, 0.1 mmol, 6.0 μmol) zugegeben. Anschließend wurde 1,2-Ethandithiol (10.9 μL , 0.1 mmol, 6.0 μmol) in die Reaktionslösung zugegeben und die Reaktion für 16 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter HCl (10.0 mL, 12 mol) beendet, die organische Phase getrennt und mit dest. Wasser (5 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 x 1,5 cm, PE/Aceton, 3:1) gereinigt und zwei Feststoffe isoliert.

I: **128** (4.5 mg, 7.8 μmol , 33 %), orange, roter kristalliner Feststoff (**Smp.**: > 160 °C Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.35$ (s, 8H, CH_2), 4.35 + 4.76 (AA'BB'-System, 2 x 8H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151.0 MHz, CDCl_3) $\delta = 41.6$ (CH_2), 68.9 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 70.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 70.4 ($\text{C}[\text{S}_2(\text{CH}_2)_2]$), 96.21 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 3072$ (w), 2918 (m), 1718 (w), 1416 (w), 1099 (m), 822 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI)**: m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{S}_4\text{Fe}_2$ [M^+]: 575.9460; gef. 575.9464.

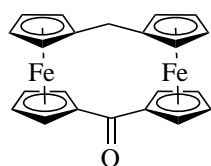
II: **129** (1.2 mg, 2.4 μmol , 10 %), orange, roter Feststoff (**Smp.**: > 170 °C Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.40$ (s, 4H, CH_2), 4.31 + 4.79 (AA'BB'-System, 8H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.54 + 5.16 (AA'BB'-System, 8H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) $\delta = 42.4$ (CH_2), 69.0 ($\text{C}[\text{S}_2(\text{CH}_2)_2]$), 69.2 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 70.9 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 72.1 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 73.3 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 81.4 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 97.7 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 199.2 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 3090$ (w), 2914 (m), 1618 (s), 1463 (m), 1049 (m), 802 (m) cm^{-1} . **HRMS (ED)**: m/z ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{OS}_2\text{Na}$ [$(\text{M}+\text{Na})^+$]: ber. 522.9552, gef. 522.9552.

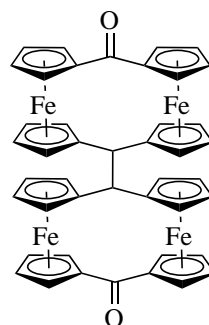
Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **129**:

Summenformel $C_{24}H_{20}Fe_2OS_2$, Molekulargewicht 500.22 g/mol, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$, Gitterkonstanten $a = 9.105(3) \text{ \AA}$, $b = 12.324(5) \text{ \AA}$, $c = 17.533(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1967.4(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.689 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1024.0$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.701 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 300(2) \text{ K}$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 2.52^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 27.55^\circ$, $-11 \leq h \leq 11$, $-16 \leq k \leq 15$, $-21 \leq l \leq 22$, gemessene Reflexionen 4490, Reflektionen/Parameter/Restraints 4490/263/0, Strukturaufklärung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 0.899, $R_1 = 0.061655$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.133079$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.546 und -0.730 e\AA^3 .

[1.1]Ferrocenophan-1-on (110) und Bis[1.1]Ferrocenophan-1-on (116)^[113]



110
 $C_{22}H_{18}Fe_2O$
 $M = 410.0750 \text{ g/mol}$



116
 $C_{44}H_{32}Fe_4O_2$
 $M = 816.1180 \text{ g/mol}$

Zu THF (40 mL) wurde Zinkpulver (41.1 mg, 0.7 mmol, 6.0 Äq.) gegeben und anschließend langsam $TiCl_4$ (1 M in Toluol, 480.0 μL , 0.5 mmol, 4.0 Äq.) bei 23°C zu getropft. Dabei färbte sich die Reaktionslösung grün-bläulich. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei 70°C unter Rückfluss erhitzt, bevor [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 50.0 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) in THF (20 mL) über einen Zeitraum von 12 h mit einer Spritzenpumpe zugegeben wurde. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 6 h bei 70°C unter Rückfluss erhitzt, bevor die rotbraune Reaktionsmischung durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet wurde. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (20 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 x 4 cm, CH_2Cl_2/EE , 20:1) gereinigt und zwei Feststoffe isoliert.

I: **110** (13.8 mg, 33.7 μmol , 29 %), roter Feststoff.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 2.94 (m, 2H, CH₂), 4.10 (C_{Cp}H), 4.17 (C_{Cp}H), 4.29 (C_{Cp}H), 4.50 (C_{Cp}H), 4.53 (C_{Cp}H), 4.55 (C_{Cp}H), 4.98 (C_{Cp}H) ppm.^[113]

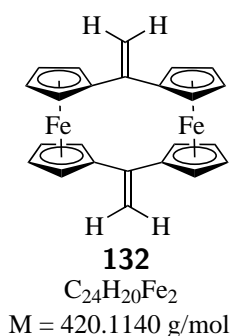
II: **116** (28.6 mg, 35.0 μmol, 70 %), roter Feststoff (**Smp.**: > 260 °C Zers.).

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃) δ = 3.44 (s, 2H,CH), 3.93 (m, 8H,C_{Cp}H), 4.05 (m, 8H, C_{Cp}H), 4.43 (m, 8H, C_{Cp}H), 4.82 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.91 (m, 8H, C_{Cp}H). ¹³C-NMR (151.0 MHz, CDCl₃) δ = 44.7 (CH), 67.7 (C_{Cp}H), 68.3 (C_{Cp}H), 70.2 (C_{Cp}H), 71.2 (C_{Cp}C), 71.7 (C_{Cp}H), 71.8 (C_{Cp}H), 80.4 (C_{Cp}C), 196.5 (C=O) ppm pm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2922 (m), 1734 (w), 1607 (s), 1460 (s), 1047 (s), 801 (s) cm⁻¹. **HRMS (ES)**: *m/z* ber. für C₄₄H₃₂Fe₄O₂Na [(M+Na)⁺]: 840.9854; gef. 840.9850. **Smp**: 260 °C.

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **116**:

Summenformel C₄₄H₃₄Fe₄O₂, Molekulargewicht 818.11gram/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P b c n, Gitterkonstanten *a* = 24.676(2) Å, *b* = 7.7843(6) Å, *c* = 16.9903(16) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, *V* = 3263.6(5) Å³, *Z* = 4, *d*_{ber} = 1.665 g cm⁻³, *F*(000) = 1672.0, Absorptionskoeffizient μ = 1.784 mm⁻¹, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, *T* = 200(2) K, MoK α -Strahlung λ = 0.71073 Å, θ_{min} = 2.40°, θ_{max} = 27.65°, $-32 \leq h \leq 29$, $-9 \leq k \leq 9$, $-22 \leq l \leq 22$, gemessene Reflexionen 35846, Reflektionen/Parameter/Restraints 3663/226/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (*F*²) 1.030, *R*₁ = 0.036874 (*I* ≥ 2σ(*I*)), *wR*₂ = 0.087074 (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.597 und -0.368 eÅ³.

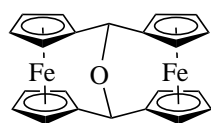
[1.1]Ferrocenophan-1,12-dimethylen (**132**)



Sämtliche Lösungsmittel und dest. Wasser wurden vor der Reaktion entgast. In 15 mL THF wurde [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 50 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) suspendiert. Bei 23 °C wurde Methyllithium (1.6 M in Et₂O, 0.9 mL, 1.4 mmol, 12.0 Äq.) langsam zur Suspension zuge tropft. Nach beendeter Zugabe färbte sich die Suspension gelb und wurde für weitere 4 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde AlCl₃ zum Reaktionsgemisch zugegeben, wodurch sich die gelbe Suspension grün färbte und für 2 h weiter gerührt wurde. Die Reaktion wurde mit dest. Wasser beendet und die organische Phase solange mit dest. Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase farblos war (5 x 4 mL). Die organische Phase wurde im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (basisches Aluminiumoxid, 30 x 2 cm, Hexan/CH₂Cl₂, 3:1) gereinigt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (basischen Aluminiumoxid, 20 x 1 cm, CH₂Cl₂/EE, 40:1) gereinigt. Das Produkt konnte nicht isoliert werden, da es sich im Reinigungsprozess zersetzt hat. Im Rohprodukt konnte das gewünschte [1.1]Ferrocenophan-1,12-dimethylen **132** NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.27 (m, 8H, C_{Cp}H), 4.54 (m, 8H, C_{Cp}H), 5.34 (s, 4H, CH₂).
¹³C-NMR (151.0 MHz, CDCl₃) δ = 69.0 (C_{Cp}H), 69.5 (C_{Cp}H), 85.0 (C_{Cp}C), 107.7 (C=CH₂), 134.1 (C=CH₂) ppm. HRMS (EI): *m/z* ber. für C₂₄H₂₀Fe₂ [M⁺]: 420.0264; gef. 420.0251.

[1.1]Ferrocenophan-1,12-ethylenoxid (**143**)



143

C₂₂H₁₈Fe₂O

M = 410,0750 g/mol

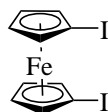
In (80 mm) THF wurde [1.1]Ferrocenophan-1,12-dion (**31**, 40.0 mg, 94.3 µmol, 1.0 Äq.) suspendiert. Anschließend wurde bei 0 °C Lithiumaluminiumhydrid (71.6 mg, 1.9 mmol, 20 Äq.) hinzugegeben, woraufhin sich die Suspension gelb färbte und für 30 min bei gleicher Temperatur gerührt wurde. Danach wurde die Reaktion für weitere 1.5 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde mit dest. Wasser (10 mL) beendet und mit CH₂Cl₂ (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit dest. Wasser (2 x 25 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 25 x 4 cm, CH₂Cl₂/EE, 20:1) gereinigt. Bei der isolierten Verbindung handelt es sich nicht um das [1.1]Ferrocenophan **143** sondern um das [1.1]Ferrocenophan **110**.

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **143**:

Summenformel C₂₂H₁₈Fe₂O, Molekulargewicht 410.06 gram/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P 1 2₁/n1, Gitterkonstanten $a = 11.038(3) \text{ \AA}$, $b = 6.1196(14) \text{ \AA}$, $c = 12.217(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.217(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 774.4(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.759 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 420$, Absorptionskoeffizient $\mu = 1.879 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 200(2) \text{ K}$, MoK α -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 3.07^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 28.64^\circ$, $-14 \leq h \leq 14$, $-7 \leq k \leq 7$, $-16 \leq l \leq 16$, gemessene Reflexionen 10646, Reflexionen/Parameter/Restraints 1952/114/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.001, $R_1 = 0.025170$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.079854$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.320 und -0.368 e\AA^3 .

4.6 Darstellung des [2.2]Ferrocenophan-1,12-diin (**18**)

1.1'-Diodferrocen (**28**)^[89]



28

C₁₀H₈FeI₂

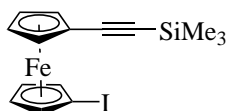
M = 437.8279 g/mol

Ferrocen (**1**, 7.00 g, 37.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (140 mL) vorgelegt und mit TMEDA (14.01 mL, 94.07 mmol, 2.5 Äq) versetzt. Zu dieser Lösung wurde bei -78°C tropfenweise Butyllithium (2.5 M in Hexan, 37.5 mL, 94.1 mmol, 2.5 Äq.) zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei 23°C gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf -78°C gekühlt und mit THF (240 mL) versetzt. Festes Iod (21.01 g, 82.8 mmol, 2.2 Äq.) wurde dazugegeben und die Reaktionsmischung für zusätzliche 20 min. bei -78°C gerührt. Danach wurde das Rohprodukt auf 23°C erwärmt und für weitere 2 h gerührt. Das Gemisch wurde mit einer gesättigten Na₂S₂O₃-Lösung (200 mL) gewaschen, die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert und über Celite filtriert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan (50 mL) aufgenommen und mit einer wss.FeCl₃-Lösung (0.5 M, 25 x 30 mL) und mit dest. Wasser (10 x 30 mL) extrahiert, bis die wässrige Phase farblos wurde. Die organischen Phase wurde über

MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. 1,1'-Diodferrocen (**28**, 10.51 g, 24.0 mmol, 64 %) wurde als dunkelbraunes Öl erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich.^[89]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.19 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.39 (m, 4H, C_{Cp}H) ppm.

Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**147**)^[90]



147

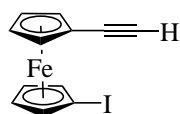
C₁₅H₁₇FeI

M = 408.1355 g/mol

Zu 1,1'-Diodferrocen (**28**, 5.00 g, 11.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde Trimethylsilylethin (1.30 mL, 9.1 mmol, 0.8 Äq.), DIPA (200 mL), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (160.3 mg, 0.2 mmol, 0.02 Äq.) und Cu(OAc)₂ · H₂O (45.3 mg, 0.2 mmol, 0.02 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 100 °C unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das dunkelbraune Gemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, 30 x 5 cm, PE) gereinigt. 1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**147**, 1.41 g, 3.4 mmol, 30 %) wurde als ein dunkelorange Öl erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[90]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 0.24 (s, 9H, CH₃), 4.19 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.40 (m, 4H, C_{Cp}H) ppm.

1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**41**)^[90]



41

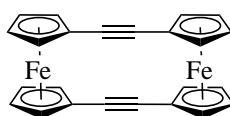
C₁₂H₉FeI

M = 335.9535 g/mol

1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**147**, 694.7 mg, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde in CH₂Cl₂ (8 mL) gelöst. Anschließend wurde TBAF (1M in THF, 1.7 mL, 1.7 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 15 x 4 cm, PE/CH₂Cl₂, 8:1) lieferte 1-Ethynyl-1'-iodferrocen als orangefarbenen Feststoff (**41**, 547.5 mg, 1.6 mmol, 96 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[90]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 2.78 (s, 1H, C≡H), 4.21 – 4.22 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.41 – 4.43 (m, 4H, C_{Cp}H) ppm.

[2.2]Ferrocenophan-1,12-diin (**18**)^[20,28]



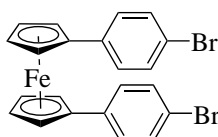
18
C₂₄H₁₆Fe₂
M = 416.0820 g/mol

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden entgast, indem für 30 min. Argon in die entsprechenden Lösungsmittel eingeleitet wurden. 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**188**, 0.10 g, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde in EtOH (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus CuI (85.0 mg, 0.4 mmol, 1.5 Äq.) in wss. NH₃ (25 %, 5 mL) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde mit dest. Wasser (2 x 10 mL), EtOH (2 x 10 mL) und Et₂O (2 x 10 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck getrocknet und in Toluol (40 mL) und Pyridin (30 mL) suspendiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3 h bei 115 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 0 °C kaltem Toluol (100 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit dest. Wasser (5 x 100 mL), wss. HCl (0.5 M, 5 x 100 mL) und erneut mit dest. Wasser (6 x 100 mL) gewaschen, bis pH 7 erreicht wurde. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether (50 mL) gewaschen, bis die organische Phase farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde über eine Spritze entfernt, der verbliebene Feststoff im Argonstrom getrocknet und [2.2]Ferrocenophan-1,12-diin als rotbrauner Feststoff (**18**, 27.2 mg, 65.3 μmol, 44 %) isoliert. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[20,28]

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃) δ = 4.39 + 4.68 (AA'BB'-System, 2 x 8 H, C_{Cp}H) ppm.

4.7 Darstellung von [n.n]Ferrocenophanen

1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (167)^[100,101]



167

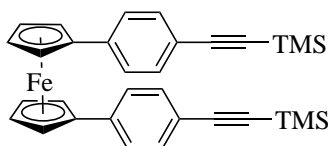
$C_{22}H_{16}FeBr_2$

$M = 496.0230 \text{ g/mol}$

Ferrocen (**1**, 1.0 g, 5.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (30 mmol) gelöst, TMEDA (2.0 mL, 13.5 mmol, 2.5 Äq.) zugegeben und bei -78°C BuLi (2.5 M in Hexan) (5.4 mL, 13.5 mmol, 2.5 Äq.) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde bei 23°C für 16 h gerührt. Nachdem sich der orangefarbene Feststoff abgesetzt, wurde das Hexan entfernt. Der Feststoff wurde mit Hexan (3 x 10 mL) gewaschen und der Feststoff in THF (20 mL) gelöst. Eine Lösung aus Zink(II)chlorid (1.67 g, 12.3 mmol, 2.3 Äq.) und THF (10 mL) wurde bei 0°C zur Reaktionslösung getropft, für 30 min bei 0°C und für weitere 60 min bei 23°C gerührt. Im Anschluss wurde eine Lösung aus Bis(tri-phenylphosphin)palladium(II)dichlorid (75.0 mg, 0.1 mmol, 0.04 Äq.), Diisobutylaluminiumhydrid (20 % in Toluol) (0.2 mL, 0.2 mmol, 0.08 Äq.) und THF (5 mL) bei 0°C zugetropft. 1-Brom-4-iodbenzol (3.47 g, 12.3 mmol, 2.3 Äq.) wurde zugegeben und für 60 h bei 23°C gerührt, anschließend wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit NaOH-Lösung (75 mL, 1 M) versetzt mit CH_2Cl_2 (4 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 40 x 4 cm, PE/ CH_2Cl_2 40:1, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 0:1) lieferte 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen als orangefarbenen Feststoff (**167**, 1.37 g, 2.77 mmol, 52 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[100,101]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) $\delta = 4.47$ (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.70 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 6.91 (2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 7.24 (2H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$) ppm.

1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**175**)^[101]



175

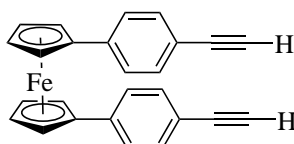
$C_{32}H_{34}FeSi_2$

$M = 530.6390 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung, bestehend aus 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**167**, 2.0 g, 10.8 mmol, 1.0 Äq.) und Et_3N (30 mL), wurden Trimethylsilylethin (2.0 mL, 10.8 mmol, 2.5 Äq.), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (2.0 mg, 10.8 μmol , 0.05 Äq.) und $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ 2.0 mg, 10.8 mmol, 0.1 Äq.) hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 16 h bei 95 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung beendet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (5 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 25 x 2 cm, PE/ CH_2Cl_2 5:1) lieferte 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen als orangefarbenen Feststoff (**175**, 547.5 mg, 1.6 mmol, 96 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[101]

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 0.28$ (s, 18H, 6 x CH_3), 4.25 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 4.42 (m, 4H, $C_{Cp}H$), 7.23 (d, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H, $C_{Ar}H$), 7.36 (d, $^3J = 8.5 \text{ Hz}$, 4H, $C_{Ar}H$) ppm.

1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen (**176**)^[101]



176

$C_{26}H_{18}Fe$

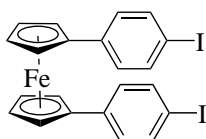
$M = 386.2750 \text{ g/mol}$

In CH_2Cl_2 (1.0 mL) wurde 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**175**, 2.0 g, 10.8 mmol, 1.0 Äq.) gelöst und TBAF (1 M in THF, 2.0 mL, 10.8 mmol, 2.0 Äq.) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei 23 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe

von dest. Wasser beendet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 25 x 3 cm, PE/ CH_2Cl_2 5:1) lieferte 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen als orangefarbenen Feststoff (**176**, 547.5 mg, 1.6 mmol, 96 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[101]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) δ = 3.14 (s, 2H, CCH), 4.35 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.56 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 7.18 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 7.33 (d, 3J = 8.5 Hz, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$) ppm.

1,1'-Bis(4-iodphenyl)ferrocen (**170**)



170

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeI}_2$

$M = 590.0239$ g/mol

Eine Lösung aus 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**167**, 0.50 g, 1.01 mmol, 1.0 Äq.), Natriumiodid (0.60 g, 4.0 mmol, 4.0 Äq.), (*S,S*)-(+)-*N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexandiamin (299.0 mg, 0.2 mmol, 0.2 Äq.), Kupfer(I)iodid (19.2 mg, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) und Dioxan (20 mL) wurde für 24 h bei 110 °C Ölbadtemperatur unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Zeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und durch Celite filtriert. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 30 x 4 cm, PE/ CH_2Cl_2 1:6) lieferte 1,1'-Bis(4-iodphenyl)ferrocen (**176**, 236.0 mg, 0.4 mmol, 40 %) als roten Feststoff (**Smp.**: 208 – 210 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) δ = 4.24 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.45 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 6.93 – 6.95 + 7.45 – 7.48 (AA'BB'-System, 2 x 4H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) δ = 67.5 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 70.7 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 85.0 ($\text{C}_{\text{Cp}}\text{C}$), 90.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{I}$), 127.7 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 137.1 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}$), 137.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3094 (w), 1587 (m), 1063 (m), 824 (s), 706 (m) cm^{-1} . **HRMS (EI)**: m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeI}_2$ [M^+]: ber. 589.8691, gef. 589.8693.

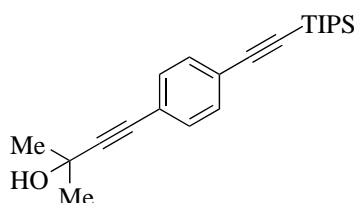
Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **170**:

Summenformel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{FeI}_2$, Molekulargewicht 590.00 gram/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe C2/c, Gitterkonstanten $a = 33.747(7)$ Å, $b = 12.031(2)$ Å, $c = 14.460(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$,

$\beta = 107.971(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5584.6(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $d_{\text{ber}} = 2.105 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3360$, Absorptionskoeffizient $\mu = 4.128 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 200(2) \text{ K}$, MoK α -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 2.21^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 28.89^\circ$, $-45 \leq h \leq 45$, $-16 \leq k \leq 16$, $-19 \leq l \leq 18$, gemessene Reflexionen 68255, Reflexionen/Parameter/Restraints 7144/339/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.050, $R_1 = 0.057343$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.181382$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 2.494 und -2.363 e\AA^3 .

4.8 Darstellung von [8.8]Ferrocenophan 53

2-Methyl-4-(4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)but-3-in-2-ol (**159**)^[97,98]



159

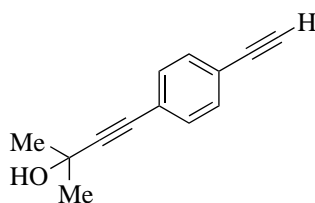
$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{OSi}$

$M = 340.5820 \text{ g/mol}$

1-Bromo-4-iodbenzol (2.27 g, 8.0 mmol, 0.5 Äq.), Kupfer(I)iodid (0.06 g, 0.3 mmol, 0.02 Äq.) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.22 g, 0.3 mmol, 0.02 Äq.) wurden in Et_3N (50 mL) gelöst. Zur Reaktionsmischung wurde Triisopropylsilylethin (2.0 mL, 8.7 mmol, 0.55 Äq.) zugegeben und für 2 h bei 23°C gerührt. Nach 2 h wurde 2-Methyl-3-butin-2-ol (1.5 mL, 15.8 mmol, 1.0 Äq.) langsam zu der Reaktionslösung zugetropft und für weitere 24 h bei 23°C gerührt. Durch Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (50 mL) wurde die Reaktion beendet und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl -Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, $25 \times 3 \text{ cm}$, PE/Aceton 6:1) lieferte 2-Methyl-4-(4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)but-3-in-2-ol als dunkelbraune Öl (**159**, 2.10 g, 6.2 mmol, 78 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[97,98]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3) $\delta = 1.12$ (s, 18H, $\text{Si}(i\text{Pr})_3$), 1.62 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 7.33 – 7.41 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$) ppm.

4-(4-Ethynylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**160**)^[98,114]



160

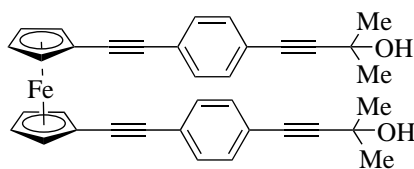
C₁₃H₁₂O

M = 184.2380 g/mol

Zu 2-Methyl-4-(4-((triisopropylsilyl)ethynyl)phenyl)but-3-in-2-ol (**159** 2.10 g, 6.2 mmol, 1.0 Äq.) in THF (60 mL) wurde TBAF (1 M in THF, 12.3 mL, 12.3 mmol, 2.0 Äq.) in das Reaktionsgemisch gegeben und für 1 h bei 23 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit Et₂O (50 mL) extrahiert, die organische Phase über über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (MPLC, Büchi, Kieselgel, 20 x 3 cm, PE/EE 100:0 → 3:1, Flussrate: 30 mL/min.) lieferte 4-(4-Ethynylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol als gelbliches Öl (**160**, 1.04 g, 5.7 mmol, 92 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[98,114]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.61 (s, 6H, C(CH₃)₂OH), 3.15 (s, 1H, CC≡H), 7.35 – 7.43 (m, 4H, C_{Ar}H) ppm.

1,1'-Bis[(4-ethynylphenyl)-2-methylbut-3-in-ol]ferrocen (**161**)^[115]



161

C₃₆H₃₀FeO₂

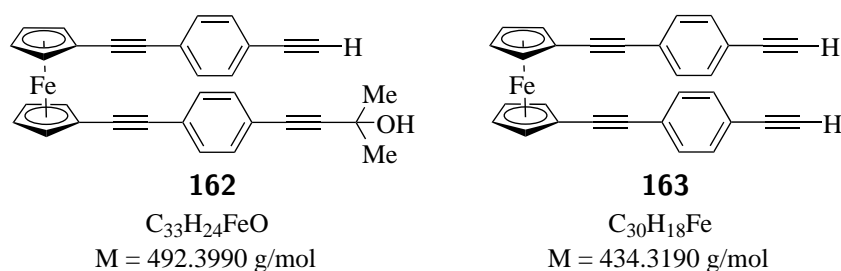
M = 550.4700 g/mol

Zu einer Lösung aus Pd(MeCN)₂Cl₂ (22.2 mg, 85.6 μmol, 0.06 Äq.), [(*t*Bu)₃PH]BF₄ (0.5 g, 0.2 mmol, 0.12 Äq.), Kuper(I)iodid (16.2 mg, 85.6 μmol, 0.06 Äq.) und 1,1'-Diodferrocen (**28**, 0.62 g, 1.4 mmol, 1.0 Äq.) in THF (15 mL) wurde 4-(4-Ethynylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**160**, 0.78 g, 4.2 mmol, 3.0 Äq.) in 5 mL DIPA hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei

60 °C gerührt. Anschließend wurde überschüssige Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, 25 x 3 cm, PE/EE 2:1) lieferte 1,1'-Bis((4-ethinylphenyl)-2-methylbut-3-in-ol)ferrocen als orangroter Feststoff (**161**, 405.0 mg, 0.7 mmol, 52 %). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[115]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.55 (s, 12H, 2 x C(CH₃)₂OH), 4.42 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.58 (m, 4H, C_{Cp}H), 7.30 – 7.38 (m, 8H, C_{Ar}H) ppm.

1-[(4-ethinylphenyl)-2-methylbut-3-in-ol]-1'-[(4-ethinylphenyl)]ethinylferrocen (**162**) und 1,1'-Bis-[(4-ethinylphenyl)]ethinylferrocen (**163**)^[115]



1,1'-Bis((4-ethinylphenyl)-2-methylbut-3-in-ol)ferrocen (**161**, 0.22 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) Tetra-butylammoniumhydroxid (1 M in MeOH, 0.4 mL, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Toluol (140 mL) gelöst und zunächst bei 23 °C für 30 min gerührt. Anschließend wurde bei 40 °C für weitere 2 h und im Anschluss bei 65 °C für 1 h gerührt. Durch Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (100 mL) wurde die Reaktion beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit dest. Wasser (50 mL) gewaschen und mit ges. wss. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (MPLC, Büchi, Kieselgel, 20 x 3 cm, Laufmittel PE (A) und EE (B), Gradient: 100 – 0 % B bei 0 – 3 min, 80 – 20 % B bei 3 – 4 min, 66 – 34 % B bei 4 – 24 min, Flussrate: 45 mL/min.) gereinigt und es wurden zwei Feststoffe isoliert.

I: **162** (82.0 mg, 168 μmol, 37 %), roter Feststoff (**Smp.**: > 220 °C Zers.).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.63 (s, 6H, 2 x CH₃), 3.16 (s, 1H, C≡H), 4.33 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.54 (m, 4H, C_{Cp}H), 7.28 – 7.37 (m, 8H, C_{Ar}H) ppm. ¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 31.6 (CH₃), 65.8 (C(CH₃)₂OH), 67.1 (C_{Cp}C), 67.2 (C_{Cp}C), 71.1 (2 x C_{Cp}H), 73.1 (2 x C_{Cp}H), 78.7 (C≡H), 82.1 (ArC≡CC(CH₃)₂OH), 83.7 (ArC≡CH), 86.5 (CpC≡CAr), 86.6 (CpC≡CAr), 89.1 (CpC), 89.5 (CpC), 95.4 (C≡CC(CH₃)₂OH), 121.2 (C_{Ar}C), 122.0 (C_{Ar}C), 123.8 (C_{Ar}C), 124.5 (C_{Ar}C), 131.3 (2 x C_{Ar}H), 131.6 (C_{Ar}H), 132.1 (C_{Ar}H) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3310 (m), 3294 (m), 2922

(m), 2207 (w), 2104 (w), 1719 (m), 1510 (s) 1265 (m), 1157 (s), 827 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI):** m/z ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{FeONa} [(M+\text{Na})^+]$: ber. 515.1074, gef. 515.1074.

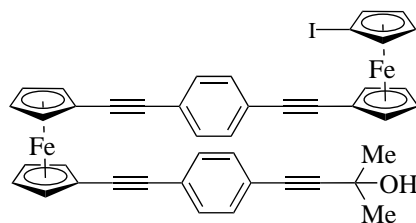
II: **163** (30.4 mg, 70.1 μmol , 31 %, roter Feststoff (**Smp.:** > 200 °C Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) δ = 3.16 (s, 2H, 2 x $\text{C}\equiv\text{H}$), 4.34 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 4.55 (m, 4H, $\text{C}_{\text{Cp}}\text{H}$), 7.32 – 7.38 (m, 8H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$) ppm.^[115]

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden wie folgt gezüchtet: Es wurden einige Milligramm Substanz in (1 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit (5 mL Hexan überschichtet. Kristallstrukturanalyse von **163**:

Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{Fe}$, Molekulargewicht 434.29 gram/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P 1 2_1/c1$, Gitterkonstanten $a = 19.675(10) \text{ \AA}$, $b = 9.768(5) \text{ \AA}$, $c = 11.001(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91.512(17)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2113.5(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.365 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 896$, Absorptionskoeffizient $\mu = 0.728 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X²S-Diffraktometer, $T = 200(2) \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\theta_{\text{min}} = 2.33^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 28.26^\circ$, $-25 \leq h \leq 26$, $-12 \leq k \leq 12$, $-13 \leq l \leq 13$, gemessene Reflexionen 32891, Reflektionen/Parameter/Restraints 5103/280/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2018/3 (Sheldrick, 2018),^[112] Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan-Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.086, $R_1 = 0.059337$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.162501$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 1.213 und $-0.684 \text{ e}\text{\AA}^3$.

1-Iodferrocenyl-1'-[(1,4-diethynylferrocenyl)phenyl]-1'-[(4-ethynylphenyl)-2-methylbut-3-in-ol]ferrocen (**165**)



165

$\text{C}_{43}\text{H}_{31}\text{Fe}_2\text{IO}$

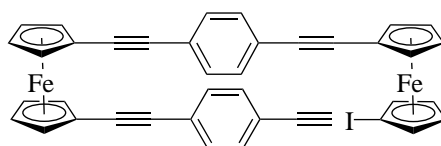
$M = 802,3145 \text{ g/mol}$

Zu einer Lösung aus $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ (12.0 mg, 46.3 μmol , 0.1 Äq.), $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (26.9 mg, 92.6 μmol , 0.2 Äq.), Kuper(I)iodid (8.8 mg, 46.3 μmol , 0.1 Äq.) und 1.1'-Diodferrocen (**28**, 1.01 g, 2.3 mmol, 5.0 Äq.) in THF (30 mL) wurde 4-(4-Ethynylphenyl)-2-methylbut-3-in-2-ol (**160**, 0.22 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) in 7 mL DIPA hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei

60 °C gerührt. Anschließend wurde überschüssige Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (MPLC, Büchi, Kieselgel, 20 x 3 cm, Laufmittel PE (A) und EE (B), Gradient: 100 – 0 % B bei 0 – 1 min, 80 – 20 % B bei 1 – 2 min, 66 – 34 % B bei 2 – 7 min, 50 – 50 % B bei 7 – 17 min, 23 – 77 % B bei 17 – 20 min, Flussrate: 45 mL/min.) lieferte Bisferrocen **165** (156.4 mg, 194.4 μmol , 42 %) als orangeroter Feststoff (**Smp.**: > 230 °C Zers.).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 1.61 (s, 6H, 2 x CH₃), 4.24 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.28 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.33 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.46 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.48 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.55 (m, 4H, C_{Cp}H), 7.30 – 7.42 (m, 8H, C_{Ar}H) ppm. **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 31.6 (CH₃), 41.4 (C_{Cp}C), 65.8 (C(CH₃)₂OH), 67.0 (C_{Cp}C), 67.1 (C_{Cp}C), 67.6 (C_{Cp}C), 71.1 (C_{Cp}H), 71.2 (2 x C_{Cp}H), 72.3 (C_{Cp}H), 73.2 (2 x C_{Cp}H), 74.2 (C_{Cp}H), 76.5 (C_{Cp}H), 82.3 (ArC≡CC(CH₃)₂OH), 86.5 (CpC≡CAr), 86.8 (CpC≡CAr), 87.1 (CpC≡CAr), 89.0 (CpC), 89.2 (CpC), 89.3 (CpC), 95.4 (C≡CC(CH₃)₂OH), 122.0 (C_{Ar}C), 123.1 (C_{Ar}C), 123.3 (C_{Ar}C), 123.8 (C_{Ar}C), 131.3 (C_{Ar}H), 131.4 (2 x C_{Ar}H), 131.6 (C_{Ar}H) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3532 (m), 3100 (w), 2976 (w), 2207 (m), 1736 (w), 1518 (m), 1406 (w), 1161 (m), 822 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)**: *m/z* ber. für C₂₂H₂₀Fe₂ [(M+Na)⁺]: ber. 825.0016, gef. 825.0020.

1-Iodferrocenyl-1'-[(1,4-diethynylferrocenyl)phenyl]-1'-(1,4-phenylenedi-2,1-ethynediyl)ferrocen (**166**)



166

C₄₀H₂₅Fe₂I

M = 744,2345 g/mol

Bisferrocen **165** (50 mg, 62.3 μmol , 1.0 Äq.) und Tetrabutylammoniumhydroxid (1 M in MeOH, 62.3 μL , 62.3 μmol , 1.0 Äq.) wurde in Toluol (24 mL) gelöst für 3.5 h bei 70 °C gerührt. Durch Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (30 mL) wurde die Reaktion beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit dest. Wasser (10 mL) gewaschen und mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (MPLC, Büchi, Kieselgel, 20 x 3 cm, Laufmittel PE (A) und EE (B), Gradient: 100 – 0 % B bei 0 – 1 min, 75 – 25 % B bei 1 – 5 min, 66 – 34 % B bei 5 – 13 min, 23 – 77 % B bei 13 – 17 min, Flussrate: 45 mL/min.) gereinigt und Bisferrocen **166** (36.0 mg, 48.4 μmol , 78 %) als orangeroter Feststoff isoliert (**Smp.**: 123 – 125 °C).

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃) δ = 3.17 (s, 1H, C \equiv H), 4.25 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.28 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.34 (m, 4H, C_{Cp}H), 4.46 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.49 (m, 2H, C_{Cp}H), 4.56 (m, 4H, C_{Cp}H), 7.34 – 7.41 (m, 8H, C_{Ar}H) ppm. **¹³C-NMR** (125.8 MHz, CDCl₃) δ = 41.4 (C_{Cp}C), 66.9 (C_{Cp}C), 67.2 (C_{Cp}C), 67.6 (C_{Cp}C), 67.6 (C_{Cp}C), 71.1 (2 x C_{Cp}H), 71.2 (C_{Cp}H), 72.3 (C_{Cp}H), 73.2 (2 x C_{Cp}H), 74.2 (C_{Cp}H), 76.5 (C_{Cp}H), 78.8 (C \equiv H), 83.6 (ArC \equiv CH), 86.5 (CpC \equiv CAr), 86.8 (CpC \equiv CAr), 87.0 (CpC \equiv CAr), 89.0 (CpC), 89.1 (CpC), 89.6 (CpC), 121.3 (C_{Ar}C), 123.2 (C_{Ar}C), 123.3 (C_{Ar}C), 124.5 (C_{Ar}C), 131.3 (C_{Ar}H), 131.4 (2 x C_{Ar}H), 132.1 (C_{Ar}H) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3283 (m), 3100 (w), 2922 (w), 2203 (m), 1684 (w), 1518 (m), 1030 (m), 828 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI):** *m/z* ber. für C₄₀H₂₅Fe₂I [(M)⁺]: ber. 743.9700, gef. 743.9700.

Literaturverzeichnis

- [1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1973/press-release/> (20.08.2021).
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [3] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [4] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [5] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76–82.
- [6] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [7] F. Rebiere, O. Samuel, H. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121–3124.
- [8] H. U. Blaser, H. P. Buser, H. P. Jalett, B. Pugin, F. Spindler, *Synlett* **1999**, 867–868.
- [9] D. Dive, C. Biot, *ChemMedChem* **2008**, *3*, 383–391.
- [10] J. C. Medina, T. T. Goodnow, S. Bott, J. L. Atwood, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 290–292.
- [11] V. A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Makromol. Chem.* **1961**, *44*, 669–681.
- [12] K. L. Rinehart, D. E. Bublitz, D. H. Gustafson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 970–982.
- [13] M. A. Buretea, T. D. Tilley, *Organometallics* **1997**, *16*, 1507–1510.
- [14] M. Jingxiang, B. Kühn, T. Hackl, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1859–1870.
- [15] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 27–28.
- [16] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [17] M. D. Rausch, R. F. Kovar, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1259–1261.
- [18] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1258–1259.
- [19] W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 191–192.
- [20] M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappenelli, J. Tancrede, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 469–477.
- [21] W. Uhl, I. Hahn, A. Jantschak, T. Spies, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 300–303.
- [22] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1893–1899.
- [23] A. Caballero, V. Lloveras, A. Tárraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2013–2017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1977–1981.

- [24] A. C. Macdonald, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 872–877.
- [25] M. Kotora, D. Nečas, P. Štěpnička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1897–1903.
- [26] M. R. Churchill, J. Wormald, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1970–1974.
- [27] A. L. Rheingold, U. Mueller-Westerhoff, G. Swlegers, T. J. Haas, *Organometallics* **1992**, *11*, 3411–3417.
- [28] S. F. Schmiel, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, **2019**.
- [29] A. Heckmann, C. Lambert, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 334–404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 326–392.
- [30] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.
- [31] W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 380–386.
- [32] J. A. Kramer, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3330–3337.
- [33] I. Motoyama, M. Watanabe, H. Sano, *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 513–516.
- [34] C. Levanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2700–2704.
- [35] G. K. Wertheim, R. H. Herber, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2106–2111.
- [36] A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzal, W. Prossdorf, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6367–6372.
- [37] V. K. Kansal, W. E. Watts, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 443–449.
- [38] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–717.
- [39] N. J. Singletary, M. Hillman, H. Dauplaise, Å. Kvik, R. C. Kerber, *Organometallics* **1984**, *3*, 1427–1434.
- [40] J. A. Schachner, C. L. Lund, J. W. Quail, J. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, m682–m684.
- [41] W. E. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 855–856.
- [42] J. S. McKechnie, C. A. Maier, B. Bersted, I. C. Paul, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, 138–143.
- [43] M. Löwendahl, Ö. Davidsson, P. Ahlberg, M. Håkansson, *Organometallics* **1993**, *12*, 2417–2419.
- [44] J. M. Löwendahl, M. Håkansson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4736–4741.
- [45] U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9272–9274.

- [46] T. Barr, H. Lentzner, W. Watts, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 6001–6013.
- [47] T. J. Katz, N. Acton, G. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2804–2805.
- [48] J. R. Garabatos-Perera, R. Wartchow, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1139–1147.
- [49] A. Kasahara, T. Izumi, I. Shimizu, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 1317–1320.
- [50] A. Kasahara, T. Izumi, *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 21–24.
- [51] K. H. H. Fabian, H.-J. Lindner, N. Nimmerfroeh, K. Hafner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3517–3520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3402–3405.
- [52] J. R. Garabatos-Perera, Dissertation, Universität Hannover, **2006**.
- [53] V. Hoffmann, L. le Pleux, D. Häussinger, O. T. Unke, A. Prescimone, M. Mayor, *Organometallics* **2017**, *36*, 858–866.
- [54] W.-Y. Tsang, Masterarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [55] Y. Lou, J. Chang, J. Jorgensen, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15302–15307.
- [56] U. T. Mueller-Westerhoff, G. F. Swiegers, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 67–68.
- [57] H. B. Gray, D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, *Inorganic Chemistry* **1971**, *10*, 1559–1563.
- [58] I. Werner, S. L. Heinisch, I. Nowik, R. H. Herber, H. Butenschön, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 13132–13139.
- [59] M. Watanabe, Y. Masuda, I. Motoyama, H. Sano, *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 2383–2386.
- [60] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 2596–2619.
- [61] E. Stankovic, S. Toma, R. Van Boxel, I. Asselberghs, A. Persoons, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 426–434.
- [62] J. Przygodda, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover, **2018**.
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R.

- Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Revision A.03, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [64] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [65] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [66] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [67] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [68] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [69] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [70] P. J. H. T. H. Dunning, *Methods of Electronic Structure Theory*, (Hrsg.: H. F. Schaefer), Springer US, Boston, MA, **1977**.
- [71] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [72] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [73] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [74] P. Mondal, K. K. Hazarika, R. C. Deka, *PhysChemComm* **2003**, *6*, 24–27.
- [75] A. M. Deghady, R. K. Hussein, A. G. Alhamzani, A. Mera, *Molecules* **2021**, *26*, 3631.
- [76] W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 4723–4724.
- [77] P. Shanthan Rao, R. Venkataratnam, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5821–5822.
- [78] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [79] P. Pigeon, M. Görmen, K. Kowalski, H. Müller-Bunz, M. McGlinchey, S. Top, G. Jaouen, *Molecules* **2014**, *19*, 10350–10369.
- [80] P. Härter, K. Latzel, M. Spiegler, E. Herdtweck, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1141–1148.
- [81] C. Villiers, A. Vandais, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 744–747.
- [82] W. B. Smith, *J. Org. Chem.* **Jan. 1981**, *46*, 187–189.
- [83] L. L. Yeung, Y. C. Yip, T. Y. Luh, *J. Org. Chem. Organic Chemistry* **1990**, *55*, 1874–1881.
- [84] C. Fuchs, M. Edgar, M. R. J. Elsegood, G. W. Weaver, *RSC Advances* **2013**, *3*, 21911.
- [85] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *708*, 1–35.
- [86] C.-F. Chiu, C.-L. Hwang, D.-S. Pan, Y. Jang Chen, K. Shin Kwan, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 95–99.
- [87] F. Bureš, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 994–1004.

- [88] W. L. C. L. C. Armarego; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Elsevier, Oxford; New York: Pergamon Press, 1988., **2009**.
- [89] M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813–2816.
- [90] J. Ma, M. Vollmann, H. Menzel, S. Pohle, H. Butenschön, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2008**, *18*, 41–50.
- [91] T. Michinobu, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2018**, *5130*, 3612–3638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, *57*, 3552–3577.
- [92] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [93] N. Krauß, M. Kielmann, J. Ma, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 2622–2631.
- [94] T. Michinobu, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1001–1009.
- [95] T. Mochida, S. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2002**, 3559–3564.
- [96] V. Arima, M. Iurlo, L. Zoli, S. Kumar, M. Piacenza, F. Della Sala, F. Martino, G. Maruccio, R. Rinaldi, F. Paolucci, M. Marcaccio, P. G. Cozzi, A. P. Bramanti, *Nanoscale* **2012**, *4*, 813–823.
- [97] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2809–2816.
- [98] Y. Nakano, K. Ishizuka, K. Muraoka, H. Ohtani, Y. Takayama, F. Sato, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2373–2376.
- [99] O. Lavastre, M. Even, P. H. Dixneuf, A. Pacreau, J.-P. Vairon, *Organometallics* **2002**, *15*, 1530–1531.
- [100] R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 235–240.
- [101] I. Baumgardt, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1076–1087.
- [102] K. Albrecht, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2244–2251.
- [103] M. H. H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [104] G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7668.
- [105] Y. R. Bhorge, C.-T. Chang, S.-H. Chang, T.-H. Yan, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4805–4810.
- [106] D. H. R. Barton, B. J. Willis, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1225.
- [107] R. M. Kellogg, S. Wassenaar, *Tetrahedron Letters* **1970**, *11*, 1987–1990.

- [108] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, G. A. Candela, R. L. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3181–3187.
- [109] J. P. Frackler, *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1982**.
- [110] B. F. G. Klingelhöfer, G. Bernhardt, *Hyperfine Interact.* **2002**, 371–379.
- [111] U. T. Mueller-Westerhoff, T. J. Haas, G. F. Swiegers, T. K. Leipert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 229–246.
- [112] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3–8.
- [113] M. Watanabe, M. Sato, A. Nagasawa, I. Motoyama, T. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2127–2136.
- [114] L. Ma, Q.-S. Hu, L. Pu, *Tetrahedron Asymmetry* **1996**, *7*, 3103–3106.
- [115] O. Lavastre, M. Even, P. H. Dixneuf, A. Pacreau, J.-P. Vairon, *Organometallics* **1996**, *15*, 1530–1531.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Wing-Yin Tsang
Geburtsdatum	30.06.1989
Geburtsort	Herford

Berufliche Erfahrung

08/2021 – heute	Naturwissenschaftlerin bei der Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH
-----------------	---

Studium

04/2017 – heute	Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. Holger Butenschön mit dem Thema: „Untersuchungen zur Chemie von [n.n]Ferrocenophanen“
04/2013 – 09/2016	Master of Science Wirk- und Naturstoffchemie, Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit: Untersuchungen zur Chemie des [1.1]Ferrocenophan-1,12-dions
09/2014 – 05/2015	Auslandssemester, The University of Hong Kong, Forschungsthema: Synthesis of a Bifunctional Polymeric Catalyst for Chromatography-Free Epoxidation of Alkenes
10/2009 – 04/2013	Bachelor of Science Chemie, Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit: Neue Kohlenhydrat-Bis(oxazoline) in asymmetrischen Cyclopropanierungen

Schulbildung

08/2002 – 06/2008	Schillerschule (Gymnasium) Schulabschluss: Abitur
-------------------	--

Publikation

Posterbeiträge

Poster-Präsentation,
OMCOS, **2019**, Heidelberg – Deutschland.

Poster-Präsentation,
17th Ferrocene Colloquium, **2019**, Rostock – Deutschland.

Poster-Präsentation,
16th Ferrocene Colloquium, **2018**, Berlin – Deutschland.

Poster-Präsentation,
15th Ferrocene Colloquium, **2017**, Mainz – Deutschland.

Poster-Präsentation,
4. Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS), **2016**, Braunschweig – Deutschland

Poster-Präsentation,
14th Ferrocene Colloquium, **2016**, Konstanz – Deutschland.