

können und der Komplex aus Ylid und Michael-System im Übergangszustand leichter gebildet wird.

- [14] R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1167.
- [15] In allen Fällen sind wegen des Einflusses des Benzolringes die  $\text{CH}_2$ -Protonen der Estergruppe im *cis*-Isomer ( $\delta \approx 3.85$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) stärker abgeschirmt als im *trans*-Isomer ( $\delta \approx 4.20$ ,  $\text{CDCl}_3$ ). Dies wurde auch schon von Scribe et al. für das Aldehyd-Proton im Formylphenylcyclopropan beobachtet: P. Scribe, J. Wiedmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2268.
- [16] Die Enantiomerenreinheiten wurden von Dr. V. Vinkovic in der Gruppe von Prof. V. Sunjic am Ruder Boskovic Institut in Zagreb bestimmt.
- [17] Y. Inouye, T. Sugita, H. M. Walborsky, *Tetrahedron* **1964**, 20, 1695.
- [18] D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 430.

## Hochenantioselektive Eintopfsynthese chiraler drei- und vierfach substituierter Ferrocene aus 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd\*\*

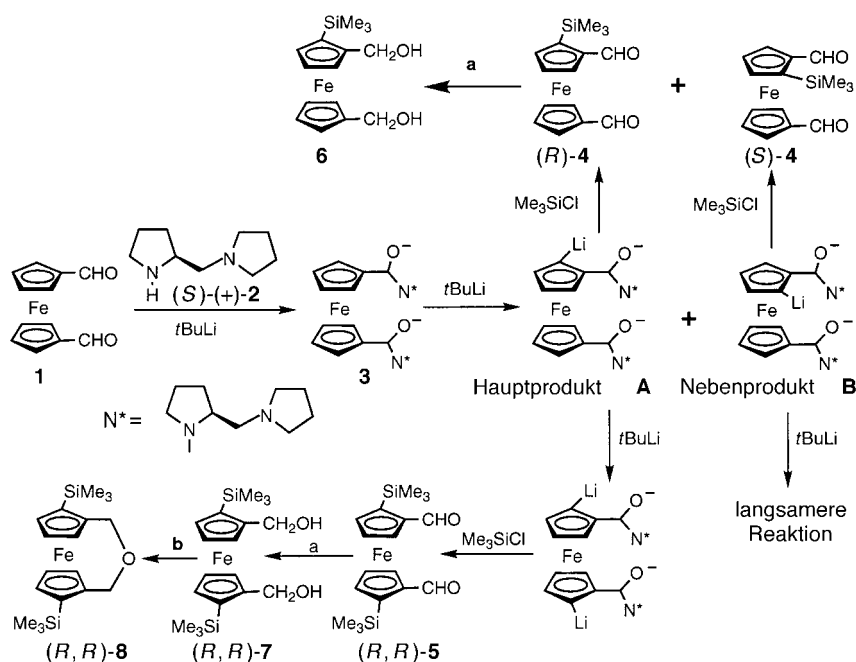
Gabriel Iftime, Jean-Claude Daran, Eric Manoury\* und Gilbert G. A. Balavoine\*

Wegen der zunehmenden Verwendung von Ferrocenderivaten in Bereichen<sup>[1]</sup> wie der enantioselektiven Synthese und Katalyse<sup>[2]</sup> sowie in den Materialwissenschaften (besonders bei der Entwicklung nichtlinearer optischer Materialien)<sup>[3]</sup> sind neue Methoden zur Herstellung enantiomerenreiner, substituierter, planar chiraler Ferrocene derzeit von Interesse. Viele effiziente Synthesen chiraler, disubstituierter Ferrocene basieren auf diastereoselektiven Lithierungen von Ferrocenylderivaten in *ortho*-Stellung zu vorhandenen Substituenten wie Dialkylamino-,<sup>[4]</sup> Acetal-,<sup>[5]</sup> Sulfinyl-<sup>[6]</sup> und Oxazolylgruppen,<sup>[7]</sup> die asymmetrische Induktionen bewirken. Es wurde bereits über enantioselektive *ortho*-Lithierungen von nichtchiralen, monosubstituierten Ferrocenen (Direktsynthesen)<sup>[8]</sup> berichtet, wobei chirale tertiäre Amine als Hilfsreagentien verwendet wurden. Dabei wurden disubstituierte Ferrocene erhalten, und die Enantiomerenüberschüsse (*ee*) betrugen in einigen Fällen bis zu 99%.<sup>[8b]</sup> Enantioselektive Synthesen  $\text{C}_2$ -symmetrischer, vierfach substituierter, planar chiraler Ferro-

cenderivate haben bisher wenig Aufmerksamkeit auf sich gezogen, und alle bisher beschriebenen Verfahren stützen sich auf die Strategie der diastereoselektiven *ortho*-Lithierung.<sup>[9]</sup>  $\text{C}_2$ -symmetrische, vierfach substituierte Ferrocene sind aber wichtige Reaktanten, die beim Design chiraler Liganden nützlich sind und in asymmetrischen Synthesen bereits zu Enantiomerenüberschüssen von bis zu 99% geführt haben.<sup>[10]</sup>

Comins und Brown beschrieben 1984 eine direkte Synthesemethode, bei der durch Zugabe eines Lithiumamids zu einem aromatischen Aldehyd ein Aminal-Anion erhalten wurde, das als zeitweilige Schutz- und dirigierende Gruppe bei der *ortho*-Metallierung diente.<sup>[11]</sup> In neuerer Zeit berichteten Alexakis et al. über die enantioselektive *ortho*-Lithierung eines Benzaldehydtricarbonylchromkomplexes nach derselben Strategie, wobei chirale Amide verwendet wurden.<sup>[12]</sup> Wir beschrieben eine neue Methode zur Herstellung 1,1'-disubstituierter Ferrocene in einer Eintopfsynthese, die auf der Zugabe des Lithiumsalzes von *N*-Methylpiperazin zu Ferrocencarbaldehyd beruht. Dabei wurde ein Aminoaminal-Anion erhalten, das die Formylgruppe des einen Rings schützt und über die Aminogruppe die Deprotonierung am anderen Ring steuert.<sup>[13]</sup>

Hier berichten wir über die Ausweitung dieses Verfahrens auf die enantioselektive Synthese  $\text{C}_2$ -symmetrischer, vierfach substituierter Ferrocene **5** ausgehend von 1,1'-Ferrocendicarb-



Schema 1. Asymmetrische Synthese chiraler Ferrocene. a)  $\text{NaBH}_4$  (15 Äquiv.)/ $\text{MeOH}/\text{NaOH}$  (2N). b)  $\text{TsCl}$  (1 Äquiv.)/Toluol/4-Å-Molekularsieb.

aldehyd **1** unter Verwendung des Lithiumsalzes von (*S*)-(+)-1-(2-Pyrrolidinylmethyl)pyrrolidin **2** (Schema 1). Setzt man das Diaminal-Dianion **3** mit *t*BuLi (1.5 Äquiv.) bei  $-78^\circ\text{C}$  und dann mit dem Elektrophil Trimethylsilylchlorid um, so erhält man nach der Hydrolyse und der Reinigung durch Flash-Chromatographie **4** in 29% Ausbeute, und zwar mit 96% *ee*<sup>[14]</sup> das (*R*)-konfigurierte Produkt (Tabelle 1, Nr. 1).<sup>[15]</sup> Es konnten keine anderen substituierten Ferrocene nachgewiesen werden, allerdings entstanden bedeutende Mengen

[\*] Dr. E. Manoury, Prof. Dr. G. G. A. Balavoine, Dr. G. Iftime, Dr. J.-C. Daran  
Laboratoire de Chimie de Coordination  
205 route de Narbonne, F-31004 Toulouse (Frankreich)  
Fax: (+33) 561333131  
E-mail: manoury@lcc-toulouse.fr  
balavoine@lcc-toulouse.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) sowie durch ein Promotionsstipendium (für G. I.) vom Ministère des Affaires Étrangères unterstützt.

Tabelle 1. Direktsynthese chiraler drei- und vierfach substituierter Ferrocene aus **1**.

Nr.	Bedingungen <sup>[a]</sup>			Umsatz [%]	Ausb. ( <b>4</b> ) [%] <sup>[b]</sup>	Ausb. ( <b>5</b> ) [%] <sup>[b]</sup>	Gesamtausb. ( <b>1</b> + <b>4</b> + <b>5</b> ) [%] <sup>[b]</sup>	<i>ee</i> ( <b>4</b> ) [%] <sup>[c]</sup>	<i>ee</i> ( <b>5</b> ) [%] <sup>[d]</sup>
	Äquiv. <i>t</i> BuLi	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]						
1	1.5	−78	1	80	29	0	49	96	–
2	1.5	−45	1	85	15	0	30	96	–
3	3.0	−78	0.5	77	13	23	59	78	> 99
4	3.0	−78	1	90	25	28	63	60	> 99
5	3.0	−78	3	97	19	26	48	66	98
6	1) 1.5	−78	1	90	21	19	50	65	> 99
	2) 1.5	−78	2						
7	5.0	−78	3	100	13	24	37	56	96

[a] 2.2 Äquiv. **2**, Elektrophil = ClSiMe<sub>3</sub>. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte und des zurückerhaltenen Edukts. [c] (*R*)-Konfiguration in allen Fällen. [d] (*R,R*)-Konfiguration in allen Fällen.

eines unlöslichen braunen Feststoffs, was auf eine Teilzer-  
setzung der Ferrocenderivate unter diesen Bedingungen  
hinweist. Erhöht man die Temperatur bei der Deprotonierung  
auf −45 °C, so verringert sich die Ausbeute an **4** auf 15 %,  
ohne daß die Enantioselektivität abnimmt (Nr. 2). Ist *t*BuLi  
im Überschuß vorhanden (Nr. 3), so entsteht in einer Bis-  
Metallierung an den Positionen 2 und 2' die disilylierte C<sub>2</sub>-  
symmetrische Verbindung (*R,R*)-**5** in 28 % Ausbeute (Nr. 4).  
Es wurden keine anderen Regio- oder Stereoisomere nach-  
gewiesen. Die Verbindung (*R,R*)-**5** entsteht mit einem *ee*-  
Wert von mehr als 99 %; das Nebenenantiomere konnte NMR-  
spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.<sup>[14]</sup> Die Struktur  
von **5** wurde röntgenographisch vollständig aufgeklärt,<sup>[16]</sup> und  
es bestätigte sich, daß die Verbindung C<sub>2</sub>-symmetrisch und an  
der 2- sowie an der 2'-Position substituiert ist (Abb. 1). Die  
(*R,R*)-Konfiguration des planar chiralen **5** ist mit der bei **4**  
erhaltenen (*R*)-Konfiguration in Einklang.

War die Menge an *t*BuLi hinreichend groß für die Herstel-  
lung der dilithiierten Vorstufe von **5**, so sank der *ee*-Wert von  
(*R*)-**4** (Nr. 1, 3 und 4). Wurden 3 Äquiv. *t*BuLi in einer (Nr. 5)

oder in zwei Portionen zugegeben (Nr. 6, dabei wurde wie bei  
Nr. 1 zunächst das monolithiierte Intermediat erhalten), so  
waren die Ergebnisse ähnlich. Es sollte darauf hingewiesen  
werden, daß beim Arbeiten mit großen Überschußen an  
*t*BuLi (5 Äquiv., Nr. 7) der *ee*-Wert von (*R*)-**4** bis auf 56 %  
zurückging. Dies könnte an der schnelleren Reaktion des  
monolithiierten Intermediats **A** zur dilithiierten Spezies lie-  
gen, wodurch sich das (*S*)-konfigurierte Nebenenantiomere **B**  
in der **A/B**-Mischung anreichert (Schema 1).

Weiterhin berichten wir über die Umsetzung von **5** zum  
ersten C<sub>2</sub>-symmetrischen disubstituierten Ferrocenophan, das  
enantiomerenrein erhalten wurde.<sup>[17]</sup> Die Reduktion von **5** mit  
NaBH<sub>4</sub> im Überschuß lieferte das Diol **7** in 71 % Ausbeute.  
Dieses konnte unter Verwendung einer von Hillman et al.  
entwickelten<sup>[18]</sup> und von uns modifizierten Methode mit  
Tosylchlorid (TsCl) in Toluol bei 50 °C und in Gegenwart  
von 4-Å-Molekularsieb dehydratisiert werden.<sup>[19]</sup> Das (*R,R*)-  
Bis(trimethylsilyl)-β-oxatrimethylenferrocen **8** wurde in 44 %  
Ausbeute erhalten (Schema 1) und durch eine Röntgenstruk-  
turanalyse charakterisiert (Abb. 2).<sup>[16]</sup> Die Struktur des

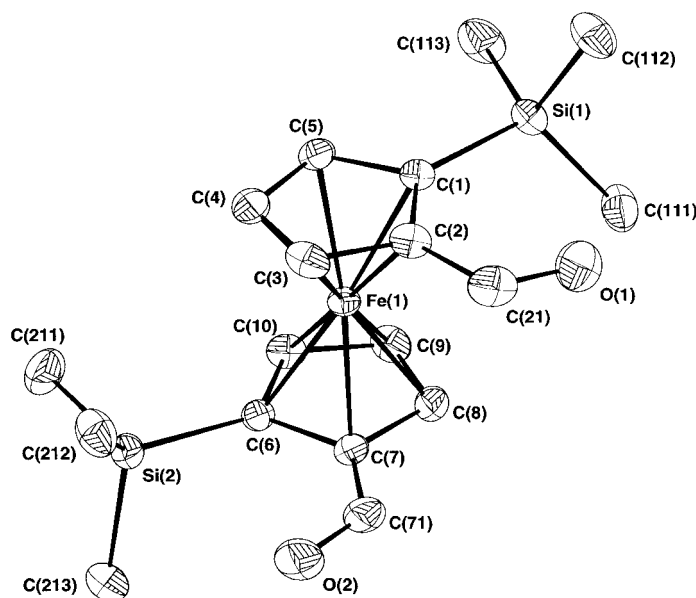


Abb. 1. CAMERON-Darstellung der Struktur von **5** im Kristall.<sup>[16]</sup> Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(1)–Si(1) 1.876(2), C(6)–Si(2) 1.866(3), C(2)–C(21) 1.458(4), C(7)–C(71) 1.449(4), C(21)–O(1) 1.193(5), C(71)–O(2) 1.194(3).

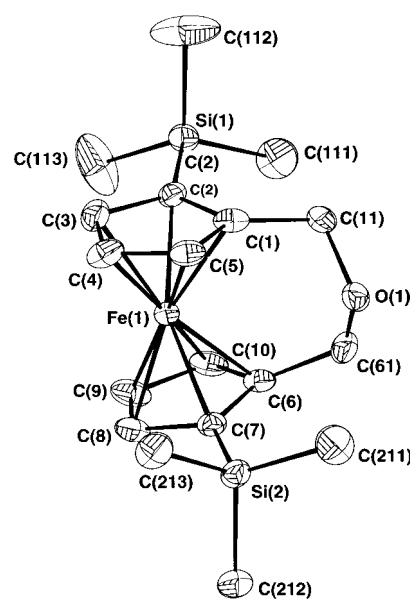


Abb. 2. CAMERON-Darstellung der Struktur von **8** im Kristall.<sup>[16]</sup> Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C(2)–Si(1) 1.857(6), C(7)–Si(2) 1.864(6), C(1)–C(11) 1.45(1), C(6)–C(61) 1.52(1), C(11)–O(1) 1.45(1), C(61)–O(1) 1.40(1).

Ferrocenophanteils (Neigungswinkel:  $11.4^\circ$ ) ist der anderer 1,1'- $\beta$ -Oxatrimethylenferrocene sehr ähnlich.<sup>[19]</sup>

Wir haben hier die erste direkte und hochenantioselektive Synthese von drei- und vierfach substituierten Ferrocenen beschrieben, die nur planar chiral sind. Dazu verwendeten wir ein chirales Aminoamid als zeitweilige Schutz- und dirigierende Gruppe. Nach unserer Methode können in einer Eintopfsynthese achirale 1,1'-Ferrocendicarbaldehyde in nahezu enantiomerenreine, vier- oder dreifach substituierte Ferrocene überführt werden. Wir versuchen zur Zeit, die Ausbeuten zu verbessern und die Methode auszuweiten.

### Experimentelles

$^1\text{H-NMR}$ : 250 MHz,  $^{13}\text{C-NMR}$ : 63 MHz.

(*R*)-**4**: 575  $\mu\text{L}$  einer 1.5 M Lösung von *t*BuLi in Pentan wurden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Argon zu einer Lösung von 150 mg (*S*)-**2** in 4 mL wasserfreiem Diethylether gegeben. Nach 30 min Rühren wurden 100 mg 1,1'-Ferrocendicarbaldehyd (0.41 mmol) in 10 mL wasserfreiem Diethylether zugegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde die Mischung auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Dann gab man 410  $\mu\text{L}$  (1.5 Äquiv.) einer 1.5 M Lösung von *t*BuLi in Pentan zu; nach 1 h Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  gab man 270  $\mu\text{L}$  Trimethylsilylchlorid (5 Äquiv.) zu. Die Verbindung (*R*)-**4** wurde nach dem Aufarbeiten aus wässriger Lösung und der Reinigung durch Flash-Chromatographie in 29% Ausbeute isoliert (37 mg). Siehe Lit.<sup>[18]</sup> für physikalische Daten.

(*R,R*)-**5** wurde wie (*R*)-**4** hergestellt, aber mit 3 Äquiv. *t*BuLi bei der Deprotonierung. Nach der Reinigung wurden 32 mg (*R*)-**4** (25%) sowie 46 mg (*R,R*)-**5** (29%) erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.99 (s, 2H), 5.04 (dd,  $J$  = 2.5, 1.3 Hz, 2H), 4.72 (t,  $J$  = 2.5 Hz, 2H), 4.49 (m, 2H), 0.31 (s, 18H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 193.7 (CHO), 84.1, 80.3, 76.0, 75.7, 75.2, -0.1 ( $\text{SiMe}_3$ ); GC-MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 387 [ $M+1$ ] (31), 386 [ $M$ ] (100), 371 (51), 191 (10);  $[\alpha]_D = +419$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c$  = 0.12).

(*R,R*)-**7** wurde durch Reduzieren von (*R,R*)-**5** mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol erhalten (71%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.49 (d, AB,  $J$  = 12.5 Hz, 2H), 4.38 (d, AB,  $J$  = 12.5 Hz, 2H), 4.36 (m, 2H), 4.26 (t,  $J$  = 2.3 Hz, 2H), 4.06 (dd,  $J$  = 2.3, 1.3 Hz, 2H), 3.42 (br. s, 2H), 0.23 (s, 18H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 93.7, 74.2, 70.7, 70.6, 69.6, 60.6, 0.2 ( $\text{SiMe}_3$ );  $[\alpha]_D = -9.57$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c$  = 0.53).

(*R,R*)-**8** wurde in 44% Ausbeute nach der von Hillman et al. entwickelten und von uns modifizierten Methode hergestellt.<sup>[18]</sup>  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.47 (dd,  $J$  = 2.4, 1.3 Hz, 2H), 4.29 (t,  $J$  = 2.4 Hz, 2H), 4.12 (dd,  $J$  = 2.4, 1.3 Hz, 2H), 4.02 (d, AB,  $J$  = 13.0 Hz, 2H), 3.92 (d, AB,  $J$  = 13.0 Hz, 2H), 0.37 (s, 18H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 87.3, 76.5, 74.2, 73.0, 71.4, 64.0 ( $\text{CH}_2$ ), 0.8 ( $\text{SiMe}_3$ ); GC-MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%): 372 [ $M$ ] (100);  $[\alpha]_D = -27$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $c$  = 0.7).

Eingegangen am 5. September 1997,  
veränderte Fassung am 5. März 1998 [Z10896]

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen • Chiralität • Eisen • Metallocene • Metallocenophane

- [1] Übersicht: A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] S. Borman, *Chem. Eng. News* **1996**, July 22, 38.
- [3] N. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21.
- [4] a) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5389; b) C. Ganter, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1157.
- [5] a) O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5835; b) O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 6733.
- [6] F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 568.
- [7] a) T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 10; b) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79; c) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1995**, 74.
- [8] a) D. Price, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6135; b) M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Sniekus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 685; c) Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1172.
- [9] a) T. Hayashi, A. Yamamoto, M. Hojo, K. Kishi, Y. Ito, E. Nishioka, H. Miura, K. Yanagi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 129; b) J. Park, S. Lee, K. H. Ahn, C.-W. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7263; c) W. Zhang, Y. Adachi, T. Hirao, I. Ikeda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 451; d) J. Park, S. Lee, K. H. Ahn, C.-W. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6137.
- [10] a) T. Hayashi, A. Yamamoto, M. Hojo, Y. Ito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 495; b) W. Zhang, T. Hirao, I. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4545; c) W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, *ibid.* **1996**, 37, 7995; d) K. H. Ahn, C.-W. Cho, J. Park, S. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1179.
- [11] D. L. Comins, J. D. Brown, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1078.
- [12] A. Alexakis, T. Kanger, P. Mangeney, F. Rose-Munch, A. Perrotey, E. Rose, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2135.
- [13] G. Iftime, C. Moreau-Bossuet, E. Manoury, G. G. A. Balavoine, *Chem. Commun.* **1996**, 527.
- [14]  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch unter Verwendung von  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  aus den Integralen der  $\text{SiMe}_3$ -Signale beider Enantiomere des entsprechenden Diols bestimmt, das durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  erhalten wurde.
- [15]  $[\alpha]_D = -7.6$  ( $c$  = 0.9,  $\text{CHCl}_3$ ) für **6**. Der Vergleich mit einer Probe des enantiomerenreinen Diols (*S*)-**6** ( $[\alpha]_D = +8.1$ ;  $c$  = 0.9,  $\text{CHCl}_3$ ) ergab einen *ee*-Wert von 94%. Siehe auch Lit.<sup>[19]</sup>.
- [16] Kristallstrukturanalysen. a) **5**:  $^{16}\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{FeO}_2\text{Si}_2$ ,  $M_r$  = 386.42, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a$  = 6.970(1),  $b$  = 12.266(2),  $c$  = 23.068(2) Å,  $V$  = 1971.9(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.302 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 8.882 cm<sup>-1</sup>; es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt ( $\psi$ -Abtastung),  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $T$  = 293 K,  $\omega/2\theta$ -Abtastung (CAD4-Enraf-Nonius-Diffraktometer),  $2\theta_{\text{max}}$  =  $56^\circ$ ; von den 4445 aufgenommenen Reflexen wurden die 3805 unabhängigen verwendet ( $R_m$  = 0.017), davon wurden 3583 als beobachtet angesehen mit  $I > 3\sigma(I)$ . 210 Parameter wurden verfeinert.  $R/R_w$  = 0.0346/0.040. GOF = 0.849,  $\Delta/\sigma$  = 0.095,  $[\Delta\rho]_{\text{min}}/[\Delta\rho]_{\text{max}}$  = -0.41/0.75. Der Flack-Parameter betrug 0.01(1). b) **8**:  $^{16}\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{FeOSi}_2$ ,  $M_r$  = 372.4, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a$  = 7.113(1),  $b$  = 11.963(2),  $c$  = 22.865(4) Å,  $V$  = 1945.7(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.271 g cm<sup>-3</sup>;  $\mu$  = 8.942 cm<sup>-1</sup>. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $T$  = 293 K,  $F$ -Abtastung (IPDS-Stoe-Diffraktometer),  $F$ -Bereich 0–250°. Von den 7484 aufgenommenen Reflexen waren 2983 unabhängig ( $R_m$  = 0.074), davon wurden 2037 als beobachtet angesehen ( $I > 2\sigma(I)$ ). 210 Parameter wurden verfeinert.  $R/R_w$  0.0424/0.0460, GOF = 1.104,  $\Delta/\sigma$  = 0.041,  $[\Delta\rho]_{\text{min}}/[\Delta\rho]_{\text{max}}$  = -0.37/0.56. Der Flack-Parameter betrug 0.00(3). Die Strukturen von **5** und **8** wurden unter Verwendung der Programme SIR92 und CRYSTALS gelöst. c) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100607“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] Einige racemische,  $C_2$ -symmetrische, disubstituierte Ferrocenophane sind bereits beschrieben worden, siehe z. B.: a) J. A. Winstead, R. R. McGuire, R. E. Cochoy, A. D. Brown, Jr., G. J. Gauthier, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2055; b) R. C. Petter, C. I. Milberg, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5085; c) D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1994**, 13, 4367.
- [18] M. Hillman, J. D. Austin, *Organometallics* **1987**, 6, 1737.
- [19] G. Iftime, J. C. Daran, E. Manoury, G. G. A. Balavoine, *Organometallics* **1996**, 15, 4808.