

## Polymerisierbare Ferrocene: Versuche zur Synthese von Polyferrocenen und Polyferrocenophanen<sup>1)</sup>

von Marcel Fischer<sup>2)</sup>, Beat Aebi<sup>3)</sup>, Peter Bönzli, Sandro Grillo<sup>4)</sup> und Markus Neuenschwander\*

Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

---

### Polymerizable Ferrocenes: Synthetic Attempts towards Polyferrocenes and Polyferrocenophanes

The novel polymerizable ferrocenes **8** (Scheme 2) and **11** (Scheme 3) have been synthesized, and cationic polymerization experiments towards bridged poly(1,1'-diisopropenyl)ferrocenes **1** as well as poly(1,1',3,3'-tetrakispropenyl)ferrocenes **2** are discussed. In both cases, only oligomeric products with  $\bar{M}_n$  ca. 1700/ $\bar{M}_w$  of ca. 2900 (**1**) and  $\bar{M}_n$  ca. 1400/ $\bar{M}_w$  of ca. 4000 (**2**) have been isolated. On the other hand, synthetic attempts towards polyferrocenophanes **3** (Scheme 6) result in oligomeric products as well.

---

**1. Einleitung.** – Polymere Materialien sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Sie können hohe Festigkeit, Elastizität und Zähigkeit erreichen und haben aufgrund des geringen spezifischen Gewichts, der leichten Bearbeitung und der optimierbaren Materialeigenschaften metallische Werkstoffe aus vielen Anwendungsgebieten verdrängt. Nur die elektrische Leitfähigkeit ist bisher weitgehend eine Domäne der Metalle geblieben, obwohl in den letzten drei Jahrzehnten grosse Anstrengungen unternommen worden sind, Polymere mit metallähnlicher Leitfähigkeit zu entwickeln<sup>5)</sup>. Dabei lassen sich im Wesentlichen drei Klassen von organischen Leitern unterscheiden: *Konjugierte Polyene* könnten als 'molekulare Drähte' dienen und würden eine optimale Miniaturisierung der Leitertechnik erlauben. Das berühmteste Beispiel ist das nach dem *Shirakawa*-Verfahren hergestellte [18] Polyacetylen mit hoher Kristallinität und hohem *cis*-Anteil, welches beim 'Dotieren' (der Behandlung mit starken Oxidations- oder Reduktionsmitteln) einen drastischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um rund sieben Zehnerpotenzen zeigt [19]. Leider weist das elektrisch besser leitfähige *cis*-Polyacetylen sehr schlechte Materialeigenschaften auf, und seine elektrische Leitfähigkeit sinkt mit der Zeit, abhängig von den verwendeten Polymerisationskatalysatoren und Herstellungsverfahren, mehr oder weniger rasch ab. Eine wesentlich bessere Langzeitstabilität weist das durch anodische Polymerisation von Pyrrol [20] hergestellte Polypyrrol auf [21]. Die grössten bisher gemessenen Leitfähigkeiten organischer Materialien weisen 'charge-transfer'-Komplexe mit stapelförmigem Aufbau aus Donor- und Akzeptorkomponenten, z.B. des Typs Tetrathiafulvalen/Tetracyanochinodimethan auf (Leitfähigkeit von  $650 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $20^\circ$  bzw. von

---

1) 71. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 70. Mitteilung: [1].

2) Teil der Dissertation [2].

3) Teil der Diplomarbeit [3].

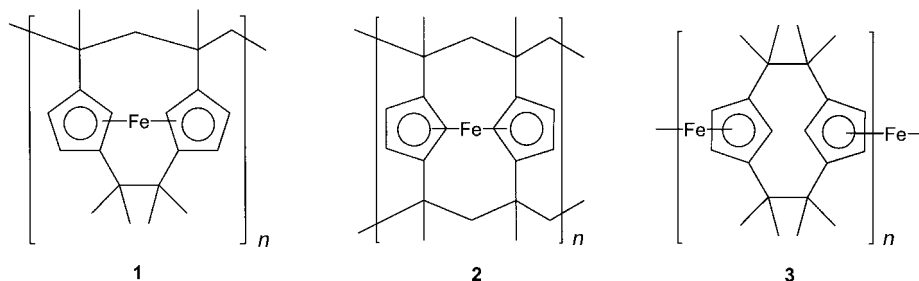
4) Teil der Diplomarbeit [4].

5) Einige ausgewählte Übersichtsartikel vgl. [5–17].

$10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $60^\circ\text{K}$  [22]). Ebenfalls zu nennen sind die thermisch und chemisch sehr stabilen *polymeren organischen Metall-Komplexe des Phthalocyanins* [7], welche bisher Leitfähigkeiten bis *ca.*  $1,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  erreichen [23] und in grosser Variationsbreite zugänglich sind [24].

Obwohl elektrisch leitfähige Polymere heute bestenfalls Leitfähigkeiten von  $10^2$ – $10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , in speziellen Fällen bis  $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , erreichen und damit an der untersten Grenze des metallischen Bereichs einzuordnen sind, sind für sie eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten vor auszusehen, bei welchen kleinere Leitfähigkeiten ausreichend sind [9]. Solche Polymere sind z.B. zur Verminderung elektromagnetischer Immissionen und Emissionen sowie zur antistatischen Ausrüstung von Gebrauchsgegenständen gefragt, oder sie könnten in Widerstandsheizelementen, Membranschaltern, wiederaufladbaren Batterien, Brennstoffzellen oder elektrochromen Folien verwendet werden [9].

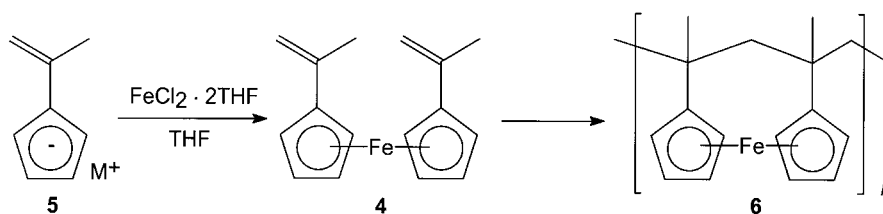
Angesichts der Tatsache, dass Ferrocen sowohl als metallorganisches Monomer wie auch als Strukturelement von Polymeren sehr gute Materialeigenschaften aufweisen dürfte<sup>6)</sup>, sind bereits früh Versuche zum Einbau von Ferrocen in Polymere unternommen worden [25]. Allerdings konnten meist nur Oligomere mit niedrigen Molmassen gewonnen werden [25][26], und es ist bis heute nicht gelungen, wohlgeordnete hochmolekulare Polymere mit Ferrocen-Einheiten im Grundgerüst zu synthetisieren [27][28]. Wir berichten im folgenden über die Synthese neuer polymerisierbarer Ferrocene sowie über Versuche zur Herstellung wohlgeordneter ferrocenhaltiger Polymerer der Struktur **1**, **2**, und **3**.



**2. Versuche zur Synthese überbrückter Poly(diisopropenyl)ferrocene 1.** – In der Literatur sind mehrere Versuche zur kationischen oder radikalischen Polymerisation von 1,1'-Divinylferrocenen bekannt geworden [29][30]. Im allgemeinen führen kationische Initiatoren zu höheren Polymerausbeuten und auch höheren mittleren Molmassen  $\bar{M}_n$ , welche bestenfalls um *ca.* 13000 liegen. Wir führten zur Optimierung der Reaktionsbedingungen erste Polymerisationsversuche mit 1,1'-Diisopropenylferrocen (**4**) durch, welches schon lange bekannt ist [31] und in einfachem Eintopfverfahren durch Deprotonierung von 6,6-Dimethylfulven [32][33] und Umsetzung des dabei gebildeten Isopropenylcyclopentadienids (**5**) mit  $\text{FeCl}_2$  gewonnen wird [33][34] (*Schema 1*). Dabei hofften wir, unter Anwendung der von uns zur kationischen

<sup>6)</sup> Ferrocen ist sehr temperaturstabil, luft-, säure- und basenresistent, leicht elektrophil substituierbar, gut zugänglich und reversibel zum Ferrocenium-Ion oxidierbar.

Schema 1



Polymerisation von Pentafulvenen ausgearbeiteten Bedingungen [35] hochmolekulare Ferrocen-Polymere zu synthetisieren. Dies war jedoch nur in bescheidenem Ausmass der Fall.

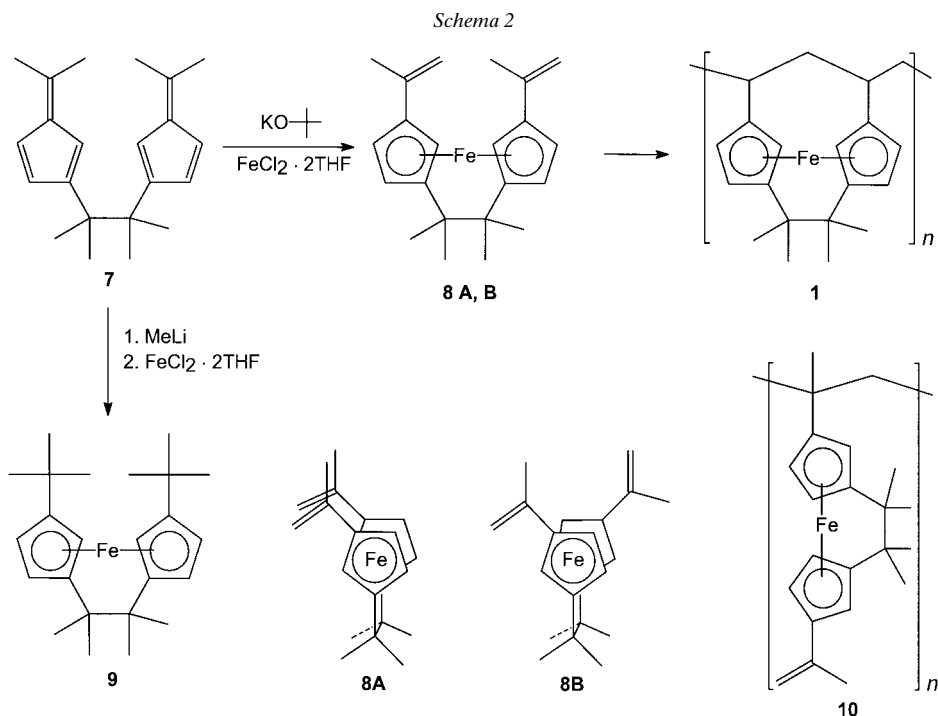
Die kationische Polymerisation von 1,1'-Diisopropenylferrocen (**4**) führt mit den Initiatoren  $BF_3 \cdot OEt_2$  oder  $CF_3COOH$  mit Ausbeuten von 40–90% zu fällbaren Polymeren, deren Molmassen  $\bar{M}_n$  in den besten Fällen bei rund 15000 liegen.  $^{13}C$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Polymerisate nicht nur Strukturelemente des Typs **6** enthalten, welche bei einer konsekutiven 'intra-intermolekularen' Polymerisation von **4** zu erwarten wären. Da sich im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum bei rund 100 ppm noch terminale Vinyl-C-Atome von Isopropenyl-Gruppen nachweisen lassen, wird manchmal nur eine Isopropenyl-Gruppe von **4** in die Polymerisation einbezogen<sup>7)</sup>.

Überbrückte Poly(1,1-diisopropenyl)ferrocene des Typs **1** könnten nach *Schema 2* (oben) sehr einfach ausgehend von 2,3-Bis(6,6-dimethylfulven-2-yl)-2,3-dimethylbutan (**7**) zugänglich sein. Tatsächlich lässt sich das bisher unbekannte überbrückte 1,1'-Diisopropenylferrocen **8** sehr einfach und mit 84% Ausbeute in Form von rostroten Kristallen isolieren. Die spektroskopischen und analytischen Daten zeigen, dass ein (1:1)-Gemisch zweier Isomere **8A/8B**, entstanden ist, welche sich durch fraktionierte Kristallisation trennen (**8A**) bzw. anreichern lassen (**8B**).

Beide Isomere zeichnen sich durch sehr ähnliche spektroskopische Daten aus, wobei die grössten Unterschiede bei den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -Absorptionslagen der Isopropenyl-Gruppen auszumachen sind<sup>8)</sup>. Dies stützt die Annahme eines Isomergemisches von **8A** und **8B**, welche sich nur in der Anordnung der Isopropenyl-Gruppen unterscheiden<sup>8)</sup>. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $CDCl_3$ ) des durch fraktionierte Kristallisation rein anfallenden Isomers (welches wir versuchsweise als **8A** bezeichnen<sup>8)</sup>) absorbieren die terminalen Vinyl-H-Atome bei 4,94 und 4,91 ppm, während die

<sup>7)</sup> Diese Folgerung deckt sich mit früheren Untersuchungen von *Chishti* und *Jablonski* [30].

<sup>8)</sup> Die beiden Isomere **8a** und **8B** lassen sich spektroskopisch nicht mit Sicherheit unterscheiden. Folgende NMR-Argumente ermöglichen eine versuchsweise Zuordnung: Im  $^1H$ -NMR-Spektrum absorbieren die Isopropenyl-Me-Gruppen des Gemisches **8A/8B** bei 1,83 und 2,00 ppm. Das Signal bei 1,83 ppm passt am besten zu **8A** (Anisotropie-Effekt der Nachbar-Isopropenyl-Gruppe). In diesem Fall sollten die  $^{13}C$ -NMR-Signale der Isopropenyl-Gruppen von **8A** eine signifikante Hochfeld-Verschiebung erfahren. Tatsächlich beobachtet man eine mittlere Hochfeldverschiebung aller drei C-Resonanzen von rund 1 ppm, welche deshalb recht bescheiden ausfällt, weil die Ferrocen-Fünfringe wegen der eingeführten  $C_2$ -Brücke nicht mehr coplanar liegen, weshalb sich die Isopropenyl-Gruppen von **8A** sterisch weniger behindern.



Fünfring-H-Atome als enge *Multiplette* bei 4,75, 4,63 und 4,18 ppm liegen<sup>9)</sup>. Das Signal der Isopropenyl-Me-Gruppen erscheint bei 1,83 ppm<sup>8)</sup>, während die paarweise diastereotopen Me-Gruppen der C<sub>2</sub>-Brücke zwei *Singulette* bei 1,32 und 1,25 ppm erzeugen.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Reinerisomers liegen die Signale der beiden äquivalenten Isopropenyl-Gruppen bei 140,3, 107,3 und 20,9 ppm. Das Ferrocen-Strukturelement mit je zwei 1,3-disubstituierten Fünfringen wird durch die Signale bei 96,9 und 89,1 ppm (quartäre C-Atome) sowie 70,5, 68,0 und 66,9 ppm festgelegt, während die Signale bei 49,1 ppm (quartäre C-Atome) und 27,6/27,4 ppm (Me-Gruppen) den C-Atomen der C<sub>2</sub>-Brücke entsprechen.

Wie erwartet lässt sich das Difulven **7** mit MeLi/FeCl<sub>2</sub> · 2 THF mit 77% Ausbeute auch zum überbrückten 1,1-Di(*tert*-butyl)ferrocen **9** umsetzen, dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten nachgewiesen wird, welche die charakteristischen Merkmale eines C<sub>2</sub>-überbrückten Ferrocens zeigen<sup>9)</sup>.

Mit der erfolgreichen Synthese von C<sub>2</sub>-überbrückten 1,1'-Diisopropenylferrocenen des Typs **8** bietet sich die Möglichkeit, mittels kationischer oder radikalischer Initiatoren durch 'intra-intermolekulare'-Verknüpfung der Isopropenyl-Gruppen Polymere **1** zu synthetisieren, deren Strukturelemente aus substituierten [3.2](1,3)Ferro-

<sup>9)</sup> Während bei nichtgespannten Ferrocenen (wie z. B. 1,1'-Di(*tert*-butyl)ferrocen) die Fünfring-H-Atome um 4,0 ppm absorbieren, zeigen alle von uns synthetisierten Ferrocene mit zusätzlicher C<sub>2</sub>-Brücke zwei Signalgruppen um 4,7 und 4,0 ppm. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die beiden Fünfringe des Ferrocens aufgrund der Ringspannung nicht mehr coplanar liegen.

cenophanen bestehen<sup>10</sup>). Die Polymerisationsversuche von **8** werden analog zu denjenigen von 1,1'-Diisopropenylferrocen (**4**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Benzol durchgeführt, wobei ausser kationischen Initiatoren wie CF<sub>3</sub>COOH oder BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> auch radikalische Initiatoren wie AIBN (= 2,2'-Azobis[isobutyronitril]) zur Anwendung gelangten. Die Resultate sind insofern ernüchternd, als die Ausbeuten an Polymeren, welche sich durch Eintropfen in MeOH ausfällen lassen mit einem Mittelwert von rund 15% sehr klein sind, während die mittleren Molmassen gegenüber den aus **4** hergestellten Polymerisaten um *ca.* den Faktor 5 tiefer liegen (Mittelwerte:  $\bar{M}_n$  *ca.* 1700,  $\bar{M}_w$  *ca.* 2900). Dies bedeutet, dass sowohl bei der kationischen wie bei der radikalischen Polymerisation von **8** überwiegend niedermolekulare Oligomere gebildet werden, welche sich in MeOH nicht ausfällen lassen.

Die spektroskopischen Daten der fällbaren Polymerisate belegen die Anwesenheit von ferrocenhaltigen Strukturelementen und sind denjenigen von Poly(1,1'-diisopropenyl)ferrocen ähnlich. Am meisten Informationen lassen sich aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren entnehmen. Sie zeigen, dass die Polymerisate nicht aus einheitlichen Strukturelementen **1** bestehen, sondern dass zusätzlich Strukturelemente **10** mit intakten Isopropenyl-Gruppen vorhanden sind<sup>11</sup>).

**3. Versuche zur Synthese von Leiterpolymeren 2 mit [3.3]Ferrocenophan-Strukturelementen.** – Ausgehend von dem bisher unbekanntem 1,1',3,3'-Tetraisopropenylferrocen (**11**) könnten unter geeigneten Bedingungen Leiterpolymere **2** zugänglich sein, deren Strukturelemente [3.3]Ferrocenophan-Einheiten enthalten (*Schema 3*). Da schon lange bekannt ist, dass sich 6-Alkylfulvene leicht deprotonieren und mit Fe<sup>II</sup>-Salzen zu 1,1'-Isopropenylferrocenen **4** umsetzen lassen [31][38], stellt 2-Isopropenyl-6,6-dimethylfulven (**12**)<sup>12</sup> eine ideale Ausgangsverbindung dar. Tatsächlich gelingt die Synthese von 1,1',3,3'-Tetraisopropenylferrocen (**11**) durch Deprotonierung von **12** und anschliessende Umsetzung von 1,3-Diisopropenyl-cyclopentadienid mit dem THF-Komplex von FeCl<sub>2</sub> mit 77% Ausbeute.

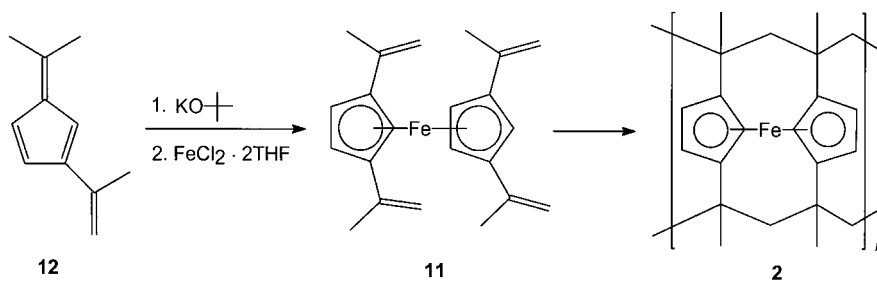
Die spektroskopischen Daten widerspiegeln die hohe Symmetrie des neuen Ferrocens **11**, in welchem alle vier Isopropenyl-Gruppen im zeitlichen Mittel äquivalent sind. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (*Fig. 1*) erzeugen die Vinyl-H-Atome der Isopropenyl-Gruppen ein *dq* (<sup>2</sup>*J* = 1,70, <sup>4</sup>*J* = 0,89) bei 5,07 ppm sowie näherungsweise ein *q* mit  $\bar{J}$  = 1,58 Hz (da die <sup>2</sup>*J*-Kopplung mit 1,70 Hz und die <sup>4</sup>*J*-Kopplung mit der Me-Gruppe mit 1,4 Hz ähnlich gross sind). Die H-Atome der 1,3-disubstituierten Ferrocen-Fünfringe absorbieren als A<sub>2</sub>X-System bei 4,26 und 4,21 ppm mit *J* = 1,50 Hz, während das enge *dd* der vier äquivalenten Me-Gruppen bei 2,00 ppm erscheint. Im rauschent-

<sup>10</sup>) Nach Modellbetrachtungen und Kraftfeld-Rechnungen zeichnen sich [3.2]Ferrocenophane des Typs **1** durch eine beträchtliche Ringspannung aus. Da die kationische Polymerisation **8** → **1** über energiereiche Carbokationen verläuft, ist die Bildung von Strukturelementen **1** bei günstiger Anordnung der Isopropenyl-Gruppen a priori nicht ausgeschlossen. In der Literatur sind bisher nur (1,3)Ferrocenophane bekannt, deren Brücken mehr als zwei C-Atome enthalten [36][37].

<sup>11</sup>) Die Anwesenheit von intakten Isopropenyl-Gruppen wird durch die Absorptionen bei 140, 107 und 20,5 ppm belegt, welche mit den entsprechenden Signalen der Isopropenyl-Gruppen von **8** sehr gut übereinstimmen.

<sup>12</sup>) Verbindung **12** entsteht bei der basischen Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven mit Aceton mit rund 30% Ausbeute: [2][39].

Schema 3



koppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **11** sind nur sechs Linien in typischen Bereichen zu erkennen, nämlich die C-Resonanzen der Isopropenyl-Gruppen bei 140,2, 109,0 und 21,4 ppm sowie des Ferrocens bei 88,5, 69,0 und 65,7 ppm.

Zur Synthese der Leiterpolymeren **2** wurden zahlreiche Polymerisationsversuche mit kationischen Initiatoren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Benzol durchgeführt. Die besten Resultate konnten mit der starken Lewis-Säure  $\text{SnCl}_4$  (ca. 5 mol-% bzgl. **11**) in verdünnten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen bei sehr langen Reaktionszeiten (ca. 14 Tage) erzielt werden, indem

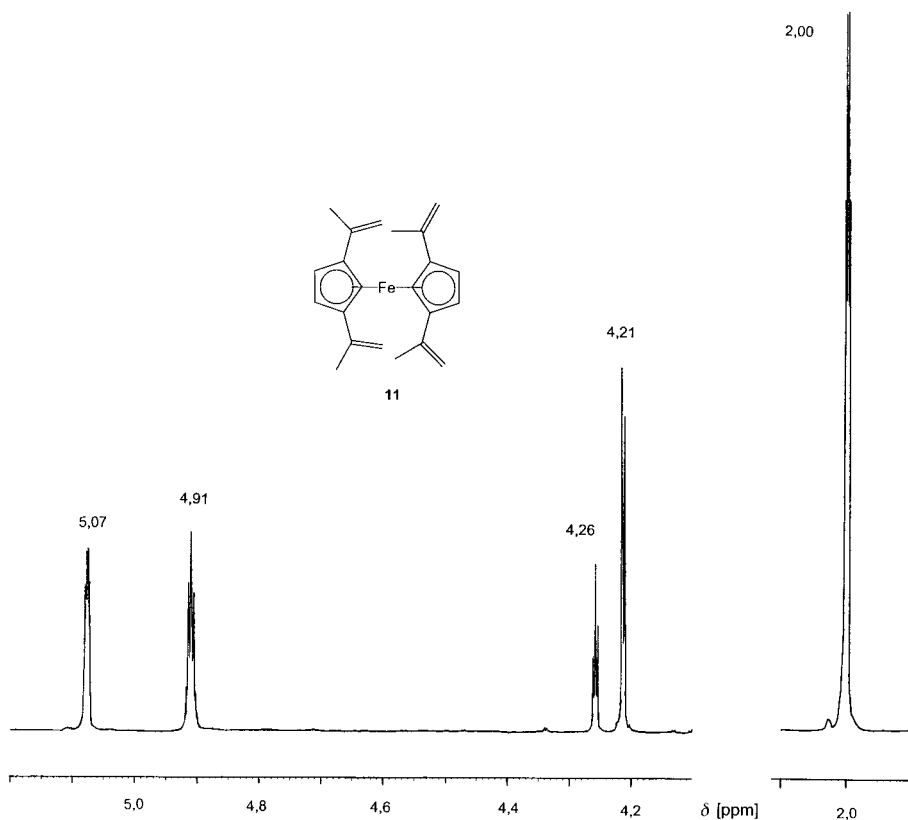


Fig. 1. Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) von 1,1',3,3'-Tetraisopropenylferrocen (**11**)

nebst 10–30% unlöslichen Polymerisaten<sup>13)</sup> 80–60% lösliche und mit MeOH fällbare Produkte<sup>14)</sup> gewonnen werden, welche sich analytisch und spektroskopisch untersuchen lassen. Dabei zeigen Molmassebestimmungen von zwei unabhängig synthetisierten Produkten ( $\bar{M}_n = 1230/1490$ ;  $\bar{M}_w = 3880/4570$ ), dass es sich um Oligomere mit  $\bar{n}$  von ca. 4 handelt.

Spektroskopische Untersuchungen belegen die Existenz von Ferrocen-Einheiten, doch lässt sich die Zielstruktur **2** weder festlegen noch widerlegen, weil der Aussagewert der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (extrem breite Linien) sowie der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (breite Linien, geringe Löslichkeit) klein ist.

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der kationischen Lösungspolymerisation von 1,1',3,3'-Tetraisopropenylferrocen (**11**) mit Sicherheit keine hochpolymeren Leiterpolymeren mit [3.3]Ferrocenophan-Strukturelementen gebildet werden. Dagegen ist nicht auszuschliessen, dass die fällbaren Oligomeren die Struktur **2** aufweisen. Allgemein ist die Frage berechtigt, ob die Umsetzung von **11** überhaupt als 'zweisträngige Polymerisation' ablaufen könne. Aufgrund von Modellbetrachtungen und Kraftfeld-Rechnungen<sup>15)</sup> ist zumindest ein 'zweisträngiger Startschritt' (*Schema 4*) durchaus denkbar, da einmal bei freier Drehbarkeit der Fünfringe von **11** ohne grossen Energieaufwand für den Startschritt günstige Konformationen eingenommen werden können und zudem die bei der Bildung von [3.3]Ferrocenophanen eingeführte Ringspannung nicht sehr gross ist (allerdings eine Abweichung der Fünfringe von der Coplanarität zur Folge hat). Der wohl aussichtsreichste Weg zur Synthese hochmolekularer Leiterpolymerer der Struktur **2** wäre die Festkörper-Polymerisation von **11**, welche dann Chancen hätte, wenn sich die Ferrocen-Moleküle in Kristallen von **11** in geeigneten Stapeln anordnen würden.

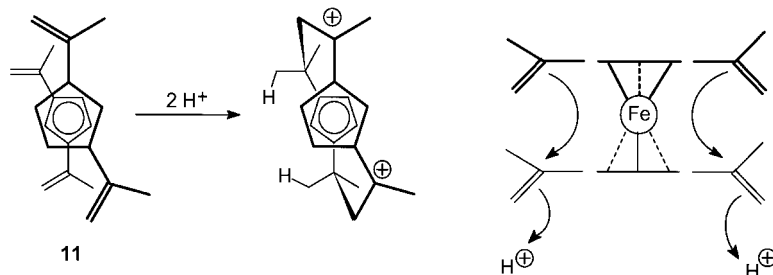
**4. Beiträge zur Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven mit Natrium und FeCl<sub>2</sub>.** – Die Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven mit Na und FeCl<sub>2</sub> ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden. *Rinehart et al.* haben schon früh gezeigt, dass sich das Fulven im Na-Kontakt (vermutlich über das Radikal-Anion **13**) zum überbrückten Dianion **14** umsetzen lässt [41], welches sich zur Synthese des überbrückten Ferrocens **15** eignet (*Schema 5*). Angesichts der Tatsache, dass Radikal-Anionen des Typs **13** recht leicht disproportionieren können [1] (vgl.  $2 \mathbf{13} \rightarrow \mathbf{16} + \mathbf{5}$ ), überrascht, dass bei der Umsetzung nach *Schema 5* als einziges isolierbares Produkt **15** erwähnt wird [31][41]. Dies umso mehr, als die Maximal-Ausbeuten von **14** rund 50% betragen [41], jedoch je nach Reaktionsbedingungen stark variieren können [1].

<sup>13)</sup> Unlösliche Polymerisate lassen sich nicht trennen und analytisch wie spektroskopisch kaum untersuchen. Dies ist im vorliegenden Fall deshalb problematisch, weil auch hochpolymere Leiterpolymere der Struktur **2** sehr schlecht löslich wären.

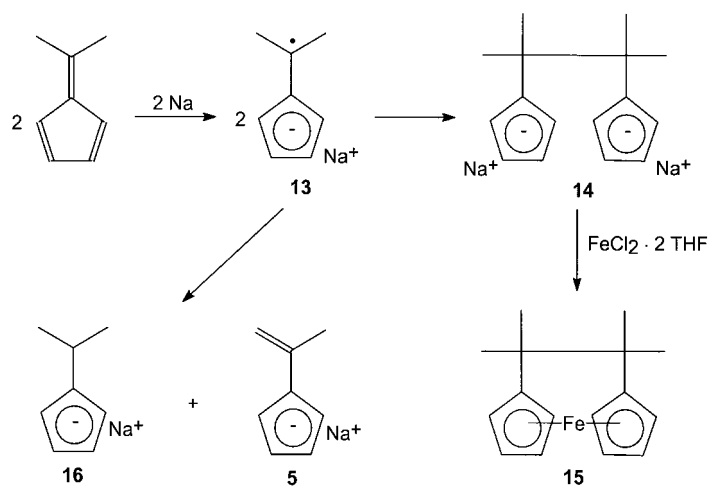
<sup>14)</sup> Zur Gewinnung der löslichen Polymerisate wird die Reaktionslösung (zur Abtrennung des Initiators sowie von unlöslichen Polymerisaten) über *Celite* filtriert und eingeengt. Der Rückstand wird in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und zur neunfachen Menge MeOH getropft, ausgefallene Produkte werden abfiltriert und i. HV. getrocknet.

<sup>15)</sup> Die Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm HYPERCHEM (Release 3, *Autodesc Inc.*, 1993) unter Verwendung des Kraftfelds MM<sup>+</sup> [40] durchgeführt. Energie der Rotameren von **11**: 571,6–580,4 kcal/mol (Gesamtenergie) bzw. 545,8–551,5 kcal/mol (Bindungswinkel-Energie). Energie von **2** ( $n = 1$ ): 643,6 kcal/mol (Gesamtenergie) bzw. 593,3 kcal/mol (Bindungswinkel-Energie).

Schema 4. Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) des 'zweisträngigen' Startschritts der kationischen Polymerisation **11** → **2**



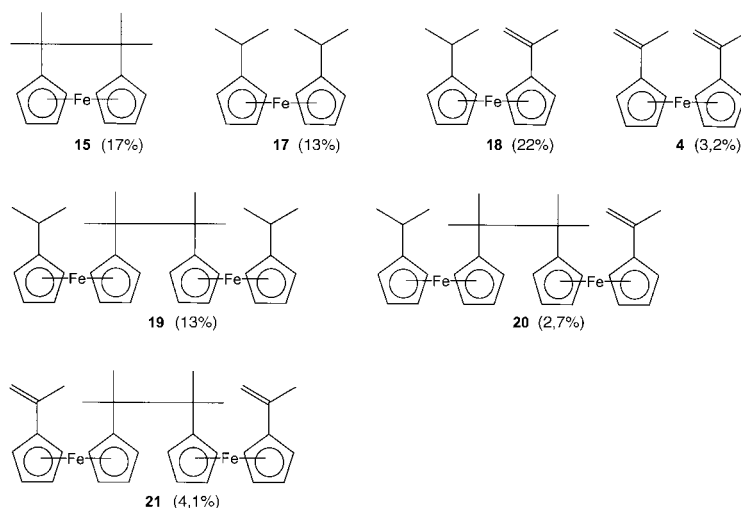
Schema 5



Eingehende Untersuchungen der Umsetzung nach *Schema 5*<sup>16)</sup> unter sorgfältiger Trennung des komplexen Produktgemisches mittels 'flash'-Chromatographie belegen, dass bei der Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven im Na-Kontakt nicht nur eine Rekombination der Radikal-Anionen **2** → **13** → **14** eintreten würde, sondern auch die Disproportionierung **2** → **16** + **5** eintritt: Durch anschliessende Umsetzung des Gemischs der Cyclopentadienide **5**, **14** und **16** mit  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}$  werden offensichtlich alle möglichen Kombinationen an einkernigen und zweikernigen Ferrocenen (s. **17–21**) gebildet, deren Struktur durch die spektroskopischen Daten bewiesen wird [2].

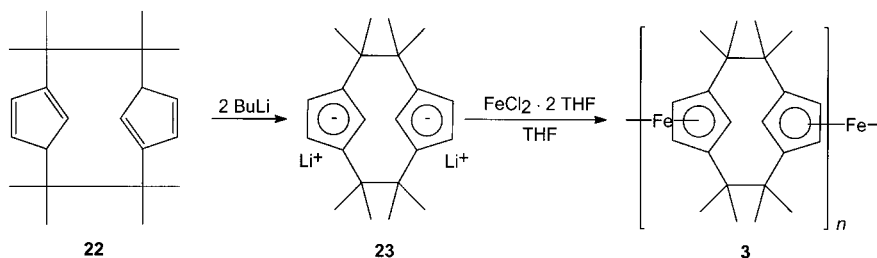
<sup>16)</sup> Die Reaktion nach *Schema 5* wurde aus folgenden Gründen untersucht: Falls bei der Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven mit Na ausschliesslich die Rekombinationsreaktion **2** → **13** → **14** eintreten würde, so wäre die analoge Umsetzung des Difulvens **7** (*Schema 2*) von Interesse: Im Na-Kontakt müsste sich eine zweite  $\text{C}_2$ -Brücke einführen lassen, und die nachfolgende Reaktion mit  $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  könnte in eleganter Eintopfreaktion zum Polyferrocenophan **3** führen (vgl. *Kap. 5*).





**5. Versuche zur Synthese des Polyferrocenophans 3.** – Polyferrocenophane der Struktur **3** sind bis heute unbekannt<sup>17)</sup>. Angesichts der Stabilität der Ferrocen-Einheiten sowie der möglichen Dotierung (durch Oxidation zu den Ferrocinium-Ionen) könnten sie aussichtsreiche Materialien zur Herstellung von leitenden Polymeren wohldefinierter Struktur sein. Wir haben kürzlich die Synthese des Tautomerengemischs der [2.2](1,3)Cyclopentadienophane **22** beschrieben, welches aus dem überbrückten Difulven **7** durch reduktive Kupplung im Na-Kontakt zugänglich ist [1]. Angesichts der Deprotonierbarkeit der Cyclopentadien-Einheiten von **22**<sup>18)</sup> könnte es möglich sein, die Zielverbindungen **3** aus **22** herzustellen (*Schema 6*).

Schema 6



Zur Synthese des Polyferrocenophans **3** deprotoniert man das [2.2]Cyclopentadienophan in THF mit BuLi<sup>18)</sup>. Die entstehende orange Lösung des Dianions **23** wird anschliessend mit FeCl<sub>2</sub> · 2 THF versetzt, worauf sogleich eine schwarze Suspension

<sup>17)</sup> Strukturell ähnliche, oligomere [2.2]Paracyclophane-Chrom-Komplexe sind von *Elschenbroich et al.* beschrieben worden [42]. Diese Oligomeren sind jedoch im Gegensatz zu den von uns hergestellten oligomeren Ferrocenophanen **3** extrem säure- und solvolyseempfindlich.

<sup>18)</sup> Es gibt allerdings Hinweise darauf, dass die Azidität der Cyclopentadien-Ringe von **22** (aufgrund der nicht unbedeutenden Ringspannung von **23**) erheblich kleiner ist als diejenige von 1,3-Dialkylcyclopentadienen [1]. Deshalb werden zur Deprotonierung **22** → **23** starke Basen eingesetzt.

(mit leichtem Rotschimmer) entsteht. Die Umsetzung lässt sich durch Rückfluss über Nacht und durch dreimalige Wiederholung der Deprotonierung mit BuLi sowie der Zugabe von  $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  vervollständigen. Aus dem eingedampften Rückstand kann durch mehrmaliges Ausschütteln mit Pentan ein tieferer Extrakt gewonnen werden<sup>19)</sup>, welcher beim Eintropfen in MeOH nach der Aufarbeitung mit 80% Ausbeute ein rotes Pulver ergibt. Die spektroskopischen Daten (insbesondere die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) des Produkts belegen die Bildung von Ferrocenophan-Strukturelementen des Typs **3**. Allerdings zeigen die gelchromatographisch bestimmten Molmassen ( $\bar{M}_n$  850;  $\bar{M}_w$  2240), dass nur oligomere Produkte **3** mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{P}$  von rund 2,5 entstanden sind.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3** weisen eine auffallende Ähnlichkeit mit denjenigen des gleichartig überbrückten Ferrocens **15** auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Oligomeren **3** zeigt drei breite Signale bei 4,2, 3,4 und 1,2 ppm, welche im Vergleich zu den Absorptionen von **15** (4,68, 3,98 und 1,32 ppm) um rund 0,5 bzw. 0,1 ppm nach hohem Feld verschoben liegen. Dies weist auf einen bei geeigneter Stapelung zu erwartenden Anisotropie-Effekt hin, welchen die beiden aromatischen Fünfringe des Strukturelements **3** aufeinander ausüben. Noch frappanter ist die Übereinstimmung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (*Fig. 2*) der Oligomeren **3** sowie von **15** (wenn man von den für **3** zu erwartenden grösseren Linienbreiten sowie dem wegen der beschränkten Löslichkeit grossen Rauschen absieht). In beiden Fällen liegen die Ferrocen-Absorptionen bei rund 97 bzw. 69 ppm und die Me-Signale bei *ca.* 27 ppm, und im Spektrum von **3** lassen sich im Rauschen auch Hinweise auf die quartären Brücken-C-Atome im Bereich von 42–50 ppm erkennen.

**6. Diskussion.** – In der vorliegenden Arbeit sind Versuche zur Synthese von wohlgeordneten Polymeren mit den Strukturelementen **1–3** beschrieben worden, welche nach entsprechender Dotierung als elektrisch leitende Materialien in Frage kämen. Dabei sind Teilerfolge erzielt worden, indem einerseits neue polymerisierbare Vinylferrocene **8** und **11** synthetisiert wurden, während andererseits die kationische Polymerisation von **8** und **11** zu fällbaren Oligomeren führte und auch die Polykondensation des zweifach deprotonierten Cyclopentadienophans **22** mit  $\text{FeCl}_2$  gelang.

Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass die untersuchten kationischen Polymerisationen (von **8** und **11**) bzw. Polykondensationen (von **23** mit  $\text{FeCl}_2$ ) aus mehreren Gründen nicht zu einheitlich aufgebauten hochmolekularen Polymerisaten bzw. Polykondensaten führen: Einmal werden in allen drei Fällen nur vergleichsweise niedermolekulare Oligomere erhalten. Sodann weisen die beiden kationischen Vinylpolymerisate **1** und **2** mit grosser Wahrscheinlichkeit Fehlstellen auf, wobei die Ausbeuten an löslichen (aber fällbaren) Oligomeren schlecht (**1**) oder doch recht bescheiden sind (**2**).

Die niedrigen Molmassen der kationischen Vinylpolymerisate sprechen dafür, dass die Geschwindigkeit der Propagationsschritte im Vergleich zu derjenigen von

<sup>19)</sup> Weiteres Ausschütteln des Rückstandes mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergibt einen tiefschwarzen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Extrakt, welcher im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine oder nur schwache Signale im Ferrocen-Bereich zeigt und deshalb verworfen wird.

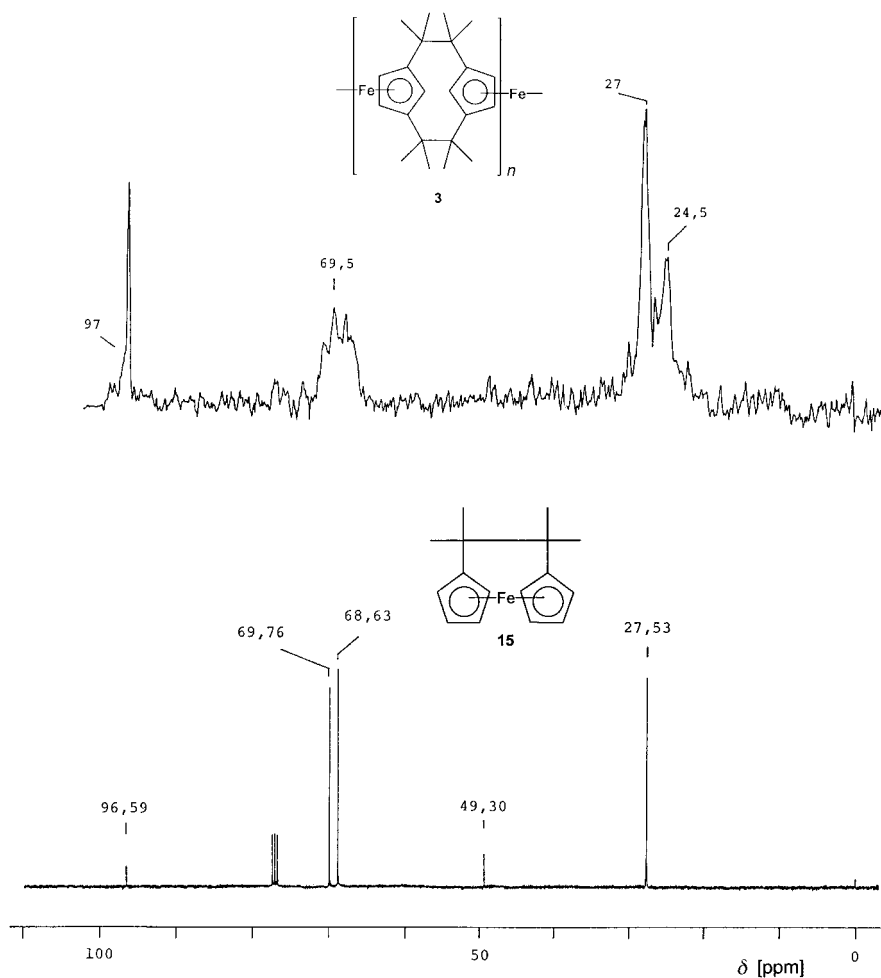


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (100 MHz) von **3** (oben,  $\text{CCl}_4$ ) und **15** (unten,  $\text{CDCl}_3$ )

Kettenübertragungs- oder Kettenabbruch-Reaktionen relativ klein ist. Dies ist bei der Polymerisation des überbrückten 1,1'-Diisopropenylferrocens (**8**), welche alternierend einen intra- und intermolekularen Wachstumsschritt enthält, schon deshalb plausibel, weil bereits beim intramolekularen Ringschluss ein sehr gespanntes [3.2]Ferrocenophan-Strukturelement und damit ein sehr energiereiches Carbenium-Ion entsteht, welches leicht Konkurrenzreaktionen (wie Kettenübertragungen) eingehen kann. Bei erhöhter Geschwindigkeit dieser  $\text{H}^+$ -Übertragungen verglichen mit derjenigen des intermolekularen Wachstumsschritts müssten die mittleren Molmassen im Vergleich zur Polymerisation von 1,1'-Divinylferrocen (**4**) abnehmen, was experimentell in der Tat beobachtet wird. Andererseits wird bei der kationischen Polymerisation von 1,1',3,3'-Tetraisopropenylferrocen ein weniger gespanntes [3.3]Ferrocenophan-Strukturelement **2** aufgebaut. Die Reaktion führt beim ersten intramolekularen Schritt über ein Dikation (vgl. Schema 4), welches das sich annähernde Monomer z.B. über

HOMO-LUMO-Wechselwirkungen komplexieren könnte. Zur Begünstigung des zweisträngigen intramolekularen Wachstumsschritts muss die Monomer-Konzentration an **11** vergleichsweise klein gehalten werden, was wiederum Nebenreaktionen des Dikations begünstigt und zu niedrigen mittleren Molmassen führen kann.

Sowohl bei der kationischen Polymerisation von **8** (*Schema 2*) wie von **11** (*Schema 4*) werden im ersten intramolekularen Schritt überbrückte Kationen bzw. Dikationen (*Schema 4*) gebildet, für welche als wichtigste Konkurrenzreaktion zum gewünschten intramolekularen Wachstumsschritt  $H^+$ -Übertragungen vorausgesehen werden können. Dabei werden terminale Doppelbindungen gebildet, wie sie sich mittels  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie nachweisen lassen. Ausserdem führt eine einseitige  $H^+$ -Übertragung des aus **11** gebildeten Dikations (*Schema 4*) zu einem einsträngigen intramolekularen Wachstumsschritt und damit zu uneinheitlich aufgebauten Strukturelementen. Schliesslich können ausgehend von **8** wie von **11** auch dann 'falsche Strukturelemente' entstehen, welche wie **10** (*Schema 2*) freie Isopropenyl-Gruppen enthalten, wenn infolge ungünstiger Anordnung der Isopropenyl-Gruppen unerwünschte intermolekulare Wachstumsschritte neben gewünschten intramolekularen Verknüpfungen stattfinden. Damit weisen die (für die Polymerisation von **8** mittels  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesenen) terminalen Doppelbindungen bzw. freien Isopropenyl-Gruppen auf *uneinheitlich aufgebaute Strukturelemente der kationischen Vinylpolymerisate* hin.

Eine grundsätzlich andere Situation liegt bei der Synthese des Leiterpolymers **3** vor. Mechanistisch handelt es sich um eine Polykondensation<sup>20)</sup>, indem je 1 mol-equiv. des Dianions **23** mit  $FeCl_2$  umgesetzt und 2 mol-equiv.  $LiCl$  abgespalten werden. Da die Ferrocenophan-Einheit des Strukturelements **3** im Gegensatz zu **1** oder **2** nicht in einem intramolekularen Propagationsschritt während der Polymerisation gebildet wird, sind einheitliche Strukturelemente **3** zu erwarten und werden auch im Rahmen der NMR-Genauigkeit beobachtet<sup>21)</sup>. Zur Erreichung von hohen mittleren Molmassen ist ein exakter (1:1)-Einsatz des Dianions **23** sowie des  $(FeCl_2 \cdot 2 THF)$ -Komplexes notwendig, was hauptsächlich aus folgenden Gründen problematisch ist: Einmal war es bisher nicht möglich, extrem reines Cyclopentadienophan **22** herzustellen [1], und auch die Stöchiometrie des  $(FeCl_2 \cdot 2 THF)$ -Komplexes schwankt innerhalb gewisser Grenzen [43]. Ferner scheint die Deprotonierung **22**  $\rightarrow$  **23** schwieriger zu sein als bei normalen 1,3-Dialkylcyclopentadienen<sup>18)</sup>. Schliesslich ist das Dianion **23** extrem feuchtigkeitsempfindlich, wobei Feuchtigkeitsspuren sogleich zu einer Protonierung eines der Cyclopentadien-Ringe von **23** führen und hohe Molmassen verhindern würden. Tatsächlich gibt es analytische<sup>22)</sup> und spektroskopische Hinweise<sup>22)</sup> dafür,

20) Man könnte auch von einer 'Polysubstitution' sprechen, doch existiert dieser Begriff in der Polymerchemie nicht.

21) Die Tatsache, dass im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Oligomerengemischs **3** im Me-Bereich von 24–27 ppm mehrere Signale beobachtet werden, spricht nicht gegen einen einheitlichen Aufbau der Strukturelemente: Man beachte, dass Strukturelemente am Ende des Moleküls eine deutlich andere chemische Umgebung aufweisen als Strukturelemente im Innern des Oligomer-Stranges.

22) Die Resultate der Elementaranalyse passen recht gut auf ein Oligomerengemisch von **3** mit je zwei endständigen organischen Liganden. Zudem sind im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **3** (400 MHz,  $CDCl_3$ ), das sich generell durch sehr breite Signale auszeichnet, schwache breite Signale im Bereich der Vinyl-H-Atome von Cyclopentadienen zu erkennen.

dass die Endgruppen der Oligomeren **3** endständig nicht-komplexierte Cyclopentadien-Ringe aufweisen. Wir nehmen deshalb an, dass die niedrigen mittleren Molmassen der Oligomeren **3** auf eine nicht exakte (1:1)-Stöchiometrie der Komponenten zurückzuführen sind.

Zusammenfassend legen die vorliegenden Ergebnisse den Schluss nahe, dass zur Synthese hochpolymerer Polyferrocenophane andere Wege als die der Lösungspolymerisation beschränkt werden müssen. Beispielsweise wäre zur Synthese des hochgeordneten Leiterpolymers **2** an eine topochemische Polymerisation von 1,1',3,3'-Tetraisopropenylferrocen (**11**) zu denken, was allerdings voraussetzt, dass die Ferrocen-Einheiten von **11** im Kristall Stapel bilden, welche aufgrund der Stapelparameter eine Festkörper-Polymerisation zulassen.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2.003-086 und 20-26167.89) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Wenn nicht anderes vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lsgm. und mit abs. Reagentien in ausgezeichneten Dreihalsrundkolben mit Inertgas-Überleitung, Thermometer, bzw. Tieftemp.-Thermometer, Septum (oder Stopfen) und Magnetrührer unter N<sub>2</sub> oder Ar durchgeführt. Schmp.: Schmelzpunktapparat *Büchi 51*; nicht korrigiert. UV-Spektren: *Perkin Elmer 554*;  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) in nm. IR-Spektren: *Perkin Elmer 399 B*;  $\bar{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>. NMR-Spektren: *Varian EM-360L* und *XL-100*, *Bruker AM-400* und *WP-80*;  $\delta$  in ppm bzgl. Me<sub>4</sub>Si, *J* in Hz. MS: *Varian MAT CH-5*; *m/z* (rel. %). Molekulargewichtsbestimmungen: GPC-System *HP-1090* mit Ultra-Styrigel-Säule (100, 500, 1000 Å) und Refraktionsindex-Detektor. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. K. Eder, Laboratoire Microchimique, Universität Genf, quai Ernest-Ansermet 30, CH-1211 Genf. Abkürzung: TT-RV. = Tieftemperatur-Rotationsverdampfer.

**1. Versuche zur Synthese überbrückter Poly(diisopropyl)ferrocene.** – 1.1. *1,1'-Bis(1-methylethenyl)ferrocen* (**4**). S. [31].

1.2. *Kationische Polymerisation von 4.* Zu einer Lsg. von 0,5 g (1,45 mmol) **4** in 20 ml Benzol werden bei 80° mittels einer Einwegspritze 0,15 ml (1 mol-%; 0,0145 mmol) einer 0,1M Lsg. von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> in Benzol gespritzt und 48 h bei 80° gerührt. Die Lsg. wird anschliessend bei RT. über *Cellite* filtriert, und die Polymeren durch Zutropfen in die 9fache Menge MeOH gefällt. Nach 6 h Trocknen am HV. bei 10<sup>-5</sup> Torr gewinnt man 0,2 g (40%) **6**. *M<sub>n</sub>*: 3064, *M<sub>w</sub>*: 14857. Ähnliche Ergebnisse erhält man bei der Umsetzung von **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit CF<sub>3</sub>COOH als Katalysator bei 35° [2]. UV/VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 288 (Sch.), 443 (0,49 mg/ml). IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3110m, 2995s, 2975s, 2945s, 2880m, 1463m, 1390w-m, 1376m, 1318w-m, 1303m, 1256w-m, 1160w-m, 1042m, 1024w-m, 995w-m, 932w-m, 919s, 893w-m, 833s, 749s, 722w-m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>23</sup>): 3,2–4,4 (4 H); 0,5–2,2 (5 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>23</sup>): 105,2; 103,1; 100,9; 98,8; 69,4; 66,3; 57,5; 40,3; 37,2; 31,9; 30,0.

1.3. *2,3-Dimethyl-2,3-Bis[3-(1-methylethyliden)cyclopenta-1,4-dienyl]butan* (**7**). S. [1].

1.4. *1,1'-(2,3-Dimethylbutan-2,3-diyl)-3,3'-bis(1-methylethenyl)ferrocen* (**8**). Zu einer Suspension von 4 g (36 mmol) frisch sublimiertem *t*-BuOK in 40 ml THF wird bei 0° eine Lsg. von 2,63 g (8,95 mmol) **7** in 10 ml THF getropft. Nach 0,5 h Rühren bei 0° wird der entstandene weiss-graue Niederschlag mit 100 ml THF verdünnt und auf –20° gekühlt. Anschliessend wird eine Aufschlämmung von 10 g (36 mmol) (FeCl<sub>2</sub>·2 THF)-Komplex [43] in 50 ml THF zutropft und 3 h bei 0° gerührt. Das Lsgm. wird bei –20°/0,1 Torr i. TT-RV. abgedampft, und der rot-schwarze Rückstand wird 4-mal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lsgm. werden 2,6 g (84%) rostrote Kristalle des Isomergemisches **8A/8B** erhalten, die direkt zur Polymerisation eingesetzt werden können. Das Gemisch **8A/8B** lässt sich durch mehrfache fraktionierte Kristallisation von 0° bis –50° in Pentan auftrennen. In der Mutterlauge findet eine Anreicherung von **8B** statt, während das Isomere **8A** bevorzugt auskristallisiert.

*Daten von 8A:* UV/VIS (Hexan): 476 (840), 330 (Sch.), 285 (6300). IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3097w-m, 2997m-s, 2985m-s, 2935m, 2890w-m, 1633m-s, 1530w-m, 1498w-m, 1467m, 1399w-m, 1383m, 1376m-s, 1268w-m,

<sup>23</sup>) Breite Absorption der Polymeren.

1235w–m, 1145w–m, 1060m, 879s, 860w–m, 849m, 804w–m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,92 (m, 4 H); 4,75 (m, 2 H); 4,64 (m, 2 H); 4,19 (m, 2 H); 1,87 (m, 6 H); 1,31 (s, 6 H); 1,25 (s, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140,3 (s); 107,3 (t); 96,9 (s); 89,1 (s); 70,5 (d); 68,0 (d); 66,9 (d); 49,1 (s); 27,6 (q); 27,4 (q); 20,9 (q).

**Daten von 8B:** UV/VIS (Hexan): 468 (1900), 335 (Sch.), 269 (11800). IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3097m, 2999s, 2989s, 2930m–s, 2895w–m, 1634s, 1492w–m, 1460m, 1399w–m, 1377m–s, 1336w, 1303w–m, 1234w–m, 1145w–m, 1059w–m, 960w–m, 939w–m, 880s, 854m, 825m, 742w–m, 721w, 612w. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,01 (m, 2 H); 4,83 (m, 2 H); 4,78 (m, 2 H); 4,73 (m, 2 H); 4,00 (m, 2 H); 2,00 (s, 6 H); 1,30 (s, 6 H); 1,25 (s, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 141,2 (s); 108,1 (t); 96,7 (s); 89,0 (s); 71,0 (d); 68,6 (d); 67,2 (d); 49,3 (s); 27,5 (q); 27,4 (q); 21,9 (q).

1.5. **Polymerisation von 8.** Zu einer Lsg. von 0,3 g (0,470 mmol) **8** in 20 ml abs. Benzol werden bei 60° mittels einer Einwegspritze 11,8 µl (0,25 mol-%; 1,18 · 10<sup>-3</sup> mmol) einer 0,1M Lsg. von AIBN in Benzol gespritzt und 56 h bei 60° gerührt. Die Lsg. wird anschliessend bei RT. über *Celite* filtriert, und die Polymeren durch Zutropfen in die neunfache Menge MeOH gefällt. Nach 6 h Trocknen am HV. bei 10<sup>-5</sup> Torr werden 30 mg (10%) **1** erhalten.  $\bar{M}_n$ : 2894,  $\bar{M}_w$ : 3985. Reaktionen mit anderen Katalysatoren (CF<sub>3</sub>COOH, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, DBPO) und unterschiedlichen Temp. im Bereich von RT. bis 80° werden in analoger Weise durchgeführt [2]. UV/VIS (Hexan): 469 (1,5 mg/ml), 279 (24 mg/ml). IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3097m, 2985s, 2930m–s, 2885m, 1695m–s, 1633m–s, 1530s, 1423w–m, 1398m, 1380m–s, 1308m, 1280m, 1268m, 1239m, 1148m, 1130m–s, 1058m, 1024m, 946w–m, 941w–m, 930w–m, 880m–s, 849m–s, 816m–s, 744m, 672w–m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>23</sup>: 5,4–6,5 (1 H); 4,7 (4 H); 3,79 (2 H); 1,8 (4 H); 1,1 (12 H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>23</sup>: 125–145 (mehrere s); 82–125 (mehrere t); 68,8 (d); 66,5 (d); 59,5 (d); 47,8 (t); 39,2 (t); 26,5 (q); 23,5 (q); 20,4 (q).

1.6. **1,1'-Di(tert-butyl)3,3'-(2,3-dimethylbutan-2,3-diyl)ferrocen (9).** Zu 1 g (3,4 mmol) **7** in 25 ml abs. THF werden bei 0° unter Rühren mittels Spritze 4,4 ml (7 mmol) 1,6M MeLi in Hexan getropft, wobei sich die Lsg. blaus violett färbt. Nach 1 h Rühren bei 0° versetzt man die Lsg. mit 1,1 g (4,0 mmol) (FeCl<sub>2</sub> · 2 THF)-Komplex [43] und rührt weitere 3 h bei RT. Nach der Zugabe von 2 ml MeOH wird die dunkelrote Lsg. bei 0°/1 Torr i. TT-RV. einrotiert, und der rot-schwarze Rückstand mit 5-mal 20 ml Pentan extrahiert. Nach dem Entfernen des Lsgm. i. RV. wird das rote Rohprodukt von **9** durch 'flash'-Chromatographie (35 g mit Et<sub>3</sub>N desakt. Kieselgel mit Pentan/Et<sub>3</sub>N 100:2) gereinigt. Aus der ersten gelben Fraktion werden nach dem Einengen i. RV. bei RT. 995 mg (77%) **9** erhalten. UV/VIS (Hexan): 460 (440), 323 (140), 255 (Sch.). IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3085w–m, 2955s, 2860m–s, 1480m–s, 1453m–s, 1390m, 1375m–s, 1360m–s, 1288m–s, 1262m, 1220m–s, 1202m, 1190w–m, 1164w–m, 1139m, 1100w–m, 1053m–s, 1027m, 943m, 930m, 919m, 899w–m, 845m–s, 814m–s, 663w–m, 533m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,59 (m, 2 H); 4,51 (m, 2 H); 3,74 (m, 2 H); 1,39 (s, 6 H); 1,19 (s, 18 H); 1,12 (s, 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 103,4 (s); 94,9 (s); 69,0 (d); 67,3 (d); 66,0 (d); 48,8 (s); 32,0 (q); 30,0 (s); 28,0 (q); 27,2 (q). MS: 382 (4), 381 (27), 380 (100, M<sup>+</sup>), 378 (6), 365 (6), 322 (5), 308 (11), 57 (12), 56 (9), 55 (5), 43 (10), 41 (9).

**2. Versuche zur Synthese von Poly([3,3]ferrocenophanen) (2).**–2.1. **2-(1-Methylethenyl)-5-(1-methylethyliden)cyclopenta-1,3-dien (12).** S. [2][39].

2.2. **1,1',3,3'-Tetrakis(1-methylethenyl)ferrocen (11).** Zu einer Suspension von 0,78 g (6,97 mmol) frisch sublimiertem *t*-BuOK in 30 ml THF wird während 0,5 h eine Lsg. von 0,85 g (5,82 mmol) **12** in 30 ml THF unter Rühren getropft. Nach 1 h Rühren bei RT. wird die Lsg. mit einer Aufschlammung von 1,14 g (4,1 mmol) (FeCl<sub>2</sub> · 2 THF)-Komplex [43] in 20 ml THF versetzt, und man lässt 3 h bei RT. ausreagieren. Die Lsg. wird bei 0°/1 Torr i. TT-RV. eingeengt, und der rot-braune Rückstand wird 4-mal mit 20 ml Pentan extrahiert. Nach erneutem Einengen i. TT-RV bei 0°/1 Torr isoliert man 0,3 g (77%) feuerrote Kristalle von **11**, die sich durch Umkristallisation in Pentan bei –50° weiter reinigen lassen. UV/VIS (Hexan): 460 (470), 294 (8700), 245 (28800). IR (CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>): 3080w–m, 2963m, 2940w–m, 2917w–m, 1626m–s, 1450w–m, 1432w–m, 1370m, 874s, 838w–m. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,07 (m, 4 H); 4,91 (m, 4 H); 4,26 (t, J = 1,5, 4 H); 4,21 (d, J = 1,5, 2 H); 2,00 (m, 12 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140,3 (s); 109,0 (t); 88,5 (s); 69,0 (d); 65,7 (d); 21,4 (q). MS: 384 (3), 347 (26), 346 (100, M<sup>+</sup>), 345 (3), 344 (7), 331 (7), 316 (3), 306 (3), 161 (3), 146 (2), 135 (2), 134 (3), 129 (2), 128 (2), 121 (5), 115 (2), 56 (3). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>Fe (346,297): C 76,31, H 7,57, Fe 16,13; gef.: C 76,35, H 7,63, Fe 15,92.

2.3. **Versuche zur Polymerisation von 11.** Zu einer Lsg. von 0,1 g (0,28 mmol) **11** in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren bei RT. 0,14 ml (5 mol-%; 0,028 mmol) SnCl<sub>4</sub> gespritzt, und man rührt die Lsg. 14 h bei RT. Zur Abtrennung des Initiators und unlöslicher Polymerisate, die analytisch und spektroskopisch nicht weiter untersucht werden, wird die Lsg. über *Celite* filtriert und bei RT./1 Torr i. RV. eingeengt. Der Rückstand wird in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und durch Eintropfen in die 9fache Menge MeOH ausgefällt. Das Lsgm. wird mit einer ausgezogenen Pipette vorsichtig abgesaugt, und nach 6 h Trocknen bei 10<sup>-6</sup> Torr werden 82 mg (82%) Polymerisat erhalten. Reaktionen mit anderen Initiatoren (CF<sub>3</sub>COOH, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, DBPO) im Konzentra-

tionsbereich von 1–5 mol-% werden in analoger Weise durchgeführt [2].  $\bar{M}_n$ : 1490.  $\bar{M}_w$ : 4570. UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 240, 276. IR ( $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ ): 3078w, 2952s, 2920s, 1620m, 1370m, 1080m, 882m.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )<sup>23</sup>: 4,4; 3,2; 1,8.  $^{13}\text{C-NMR}$  (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )<sup>23</sup>: 68,0 (d); 67,9 (d); 29,7 (s); 25,6 (q).

**3. Umsetzung von 3-(1-Methylethyliden)cyclopenta-1,3-dien mit Na und  $\text{FeCl}_2$ .** Zu 0,8 ml (1,92 mmol) sedimentiertem Na-Pulver in 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  werden bei 0° während 0,5 h unter Rühren 2 ml (16,3 mmol) 3-(1-Methylethyliden)cyclopenta-1,3-dien getropft. Nach 1 h Rühren bei 0° werden nochmals 0,4 ml (0,96 mmol) Na-Pulver zugegeben, und man lässt 1 h ausreagieren. Danach wird die rostrote Lsg. durch Filtration unter Inertgas-Atmosphäre über Glaswatte von überschüssigem Na befreit und bei 0° mit 3 g (109 mmol)  $(\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF})$ -Komplex [43], aufgeschlämmt in 20 ml THF, versetzt, wobei sich die Lsg. sofort schwarz verfärbt. Man lässt 1 h bei RT. rühren, anschliessend 2 h unter Rückfluss kochen und über Nacht bei RT. ausreagieren. Die Lsg. wird bei RT./1 Torr i.RV. eingengt und der Rückstand mit 3-mal 50 ml Pentan extrahiert. Nach dem Einengen bei RT./1 Torr i.RV. werden 1,68 g eines rostroten bis gelben Feststoffes erhalten, aus dem durch 'flash'-Chromatographie über 150 g mit  $\text{Et}_3\text{N}$  desakt. Kieselgel mit Pentan 7 Komponenten eluiert werden können, die sich alle in Pentan bei –30° umkristallisieren lassen. Die Verbindungen werden in der folgenden Reihenfolge eluiert, wobei **17** am schnellsten und **20** am langsamsten wandert: *1,1'*-Diisopropylferrocen (**17**), 220 mg (13%); *1*-(1-Methylethenyl)-*1'*-(1-methylethyl)ferrocen (**18**), 370 mg (22%); *1,1'''*-Bis(1-methylethyl)-*1,1''*-(2,3-dimethylbutan-2,3-diyl)bis[ferrocen] (**19**), 140 mg (13%); *1,1'*-(2,3-Dimethylbutan-2,3-diyl)ferrocen (**15**), 380 mg (17%); *1,1'*-Bis(1-methylethenyl)ferrocen (**4**), 70 mg (3,2%); *1,1'''*-Bis(1-methylethenyl)-*1,1''*-(2,3-dimethylbutan-2,3-diyl)bis[ferrocen] (**21**), 90 mg (4,1%); *1'*-(1-Methylethenyl)-*1''*-(1-methylethyl)(2,3-dimethylbutan-2,3-diyl)-bis[ferrocen] (**20**), 60 mg (2,7%).

*Daten von 17:*  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4,00 (s, 8 H); 2,60 (m, 2 H); 1,17 (d, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 96,7 (s); 67,5 (d); 66,5 (d); 27,7 (d); 23,7 (q). MS: 272 (3,  $M^{+}$ ), 272 (20), 270 (100), 269 (4); 268 (10); 251 (6); 250 (34); 249 (4); 248 (5); 240 (5); 228 (5); 227 (28); 226 (28); 214 (5); 212 (15); 197 (4); 186 (6); 160 (4); 161 (9); 159 (4); 148 (8); 147 (9); 135 (8); 134 (9); 122 (19); 121 (35); 107 (14); 106 (26); 105 (5); 96 (4); 91 (20); 79 (5); 77 (4); 71 (5); 65 (4); 56 (29).

*Daten von 18:* S. [44].

*Daten von 19:* UV/VIS (Cyclohexan): 437 (260), 272 (Sch.). IR ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3092w–m, 2960m–s, 2870w–m, 1460w–m, 1390w–m, 1370m, 1361m, 1040w–m, 1031w–m, 1022w–m, 908s, 883w–m, 826m–s, 810w–m.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,92 (s, 8 H); 3,90 (m, 4 H); 3,73 (m, 4 H); 2,69 (m, 2 H); 1,19 (s, 12 H); 1,12 (d, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 98,3 (s); 96,4 (s); 69,1 (d); 67,7 (d); 66,7 (d); 66,4 (d); 39,8 (s); 27,8 (d); 24,8 (q); 23,8 (q). MS: 538 (3,  $M^{+}$ ), 365 (3), 270 (19), 269 (100), 268 (5), 267 (12), 227 (8), 226 (45), 224 (5), 121 (18), 56 (9). Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{Fe}_2$  (538,41): C 71,39, H 7,86, Fe 20,75; gef.: C 71,25, H 7,87, Fe 20,57.

*Daten von 15:*  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4,68 (m, 4 H); 3,98 (m, 4 H); 1,32 (s, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 96,6 (s); 69,8 (d); 68,6 (d); 49,3 (s); 27,5 (q).

*Daten von 4:* S. [31].

*Daten von 21:* UV/VIS (Cyclohexan): 444 (330), 276 (11000). IR ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3090w–m, 2975m–s, 2940w–m, 2917w–m, 2875w–m, 1628m, 1464w–m, 1449w–m, 1390w–m, 1369w–m, 1292w–m, 1268w–m, 1150w–m, 1109w–m, 1040m–s, 1031m–s, 907m–s, 874m–s, 827m–s, 811m, 737m–s.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5,03 (m, 2 H); 4,77 (m, 2 H); 4,25 (m, 4 H); 4,08 (m, 4 H); 3,87 (m, 4 H); 3,68 (m, 4 H); 2,00 (s, 6 H); 1,13 (s, 12 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 141,3 (s); 108,0 (t); 98,8 (s); 86,0 (s); 69,6 (d); 69,5 (d); 69,4 (d); 69,3 (d); 68,8 (d); 68,0 (d); 66,1 (d); 66,0 (d); 39,7 (s); 24,8 (q); 21,7 (q); 21,6 (q). MS: 270 (9), 269 (6), 268 (19), 252 (6), 165 (7), 159 (7), 155 (7), 133 (12), 127 (13), 125 (16), 123 (11), 119 (23), 113 (18), 112 (11), 111 (26), 110 (11), 109 (17), 107 (15), 106 (14), 105 (23), 99 (24), 98 (12), 97 (38), 96 (15), 95 (27), 91 (18), 85 (57), 84 (18), 83 (38), 82 (16), 81 (27), 71 (75), 70 (22), 69 (40), 67 (16), 57 (100), 56 (17), 55 (36), 43 (43), 41 (20). Anal. ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Fe}_2$  (534,375): C 71,93, H 7,17, Fe 20,90; gef.: C 71,67, H 7,26, Fe 20,51.

*Daten von 20:* UV/VIS (Cyclohexan): 455 (470), 274 (13600). IR ( $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3105w, 2987w–m, 1635w, 913m–s, 830w–m, 742s.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 5,04 (s, 1 H); 4,78 (s, 1 H); 4,26 (m, 2 H); 4,09 (m, 2 H); 3,93 (s, 4 H); 3,91 (m, 2 H); 3,88 (m, 2 H); 3,71 (d, 4 H); 2,58 (m, 1 H); 2,00 (s, 3 H); 1,15 (s, 12 H); 1,12 (d, 6 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 141,5 (s); 108,0 (t); 99,0 (s); 98,1 (s); 96,3 (s); 86,0 (s); 69,6 (d); 69,4 (d); 68,9 (d); 68,0 (d); 67,6 (d); 66,6 (d); 66,3 (d); 66,1 (d); 39,7 (s); 27,7 (d); 24,7 (q); 23,7 (q); 21,6 (q). MS: 536 (1,  $M^{+}$ ), 269 (33), 268 (100), 267 (12), 266 (10), 255 (38), 253 (16), 238 (12), 224 (10), 134 (12), 122 (10), 121 (33), 56 (17).

**4. Versuche zur Synthese des Poly([2.2](1,3)ferrocenophans) 3.** – 4.1. 2,2,3,3,8,8,9,9-Octamethyltricyclo[8.2.1.1<sup>4,7</sup>]tetradecatetraen (**22**). S. [1].

4.2. Versuche zur Synthese des Poly([2,2](1,3)ferrocenophanes) 3. Zu einer Lsg. von 540 mg (1,82 mmol) **22** in 50 ml THF werden unter Rühren mit einer Spritze bei RT. 2,8 ml (4,4 mmol) 1,56M BuLi in Hexan getropft.

Nach 1 h Rühren werden zur gelb-orangen Lsg. in einem Guss 650 mg (2,4 mmol) (FeCl<sub>2</sub> · 2 THF)-Komplex [43] als THF Aufschlämmung zugegeben, wobei eine sofortige Dunkelfärbung eintritt. Nach 2 h Rühren bei RT. und 12 h Kochen unter Rückfluss versetzt man die Lsg. erneut mit 1,4 ml (2,2 mmol) 1,56M BuLi in Hexan, rührt 2 h bei RT. und kocht unter Rückfluss 12 h. Diese Prozedur wird noch 2-mal wiederholt. Anschliessend wird bei RT./1 Torr i. RV. eingeengt und der Rückstand mit 3-mal 20 ml Pentan extrahiert. Die rostrote Pentan-Phase wird erneut bei RT./1 Torr eingeengt und in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Durch tropfenweises Einspritzen in 100 ml MeOH fallen 512 mg (80%) blassrosa bis rostrote Polymere aus, die nach der Zentrifugation 6 h bei RT./10<sup>-5</sup> Torr getrocknet werden. UV/VIS (Cyclohexan): 476 (Sch. mit Ausläufer bis 600 nm, 1,8 mg/ml), 250 (460 mg/ml). IR (CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>): 3100w, 2980m-s, 2940m-s, 2880w-m, 1660w, 1629w, 1471w-m, 1455w-m, 1393w-m, 1371m, 1283w, 1204w, 1148w-m, 1058w, 932w, 874w, 842w, 824w. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>, 60°)<sup>23</sup>): 4,20, 3,4 (6 H); 1,2 (24 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>, 60°)<sup>23</sup>): 97,0, 69,0, 40-50; 28; 24,5.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Fischer, P. Bönzli, B. Stofer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *81*, 1509.
- [2] M. Fischer, Dissertation, Universität Bern, 1987.
- [3] B. Aebi, Diplomarbeit, Universität Bern, 1989.
- [4] S. Grillo, Diplomarbeit, Universität Bern, 1987.
- [5] E. P. Goodings, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, 95.
- [6] G. Wegner, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 352.
- [7] M. Hanack, *Chimia* **1983**, *37*, 238.
- [8] H. Sixl, *Umschau* **1983**, 474.
- [9] H. Münstedt, *Umschau* **1985**, 683.
- [10] G. Wegner, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1986**, *1*, 151.
- [11] K. Menke, S. Roth, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 1, 33.
- [12] H. J. Mair, S. Roth, 'Elektrisch leitende Kunststoffe', 2. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Carl Hansen Verlag, München, 1989.
- [13] F. Garnier, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 529.
- [14] H. C. Wolf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1989**, *37*, 350.
- [15] F. Benière, *Adv. Solid-State Chem.* **1989**, *1*, 65.
- [16] C. R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 61.
- [17] J. R. Reynolds, M. Pomerantz, *Electroresponsive Mol. Polym. Syst.* **1991**, *2*, 187.
- [18] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [19] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098; C. K. Chiang, M. A. Drury, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
- [20] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 854.
- [21] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 639, A. F. Diaz, J. I. Castillo, *ibid.* **1980**, 397.
- [22] G. A. Thomas, *Phys. Rev.* **1976**, *B13*, 5105.
- [23] M. Hanack, G. Pawlowski, *Naturwissenschaften* **1982**, *69*, 266.
- [24] C. W. Dirk, E. A. Mintz, K. F. Schoch, T. J. Marks, *J. Macromol. Chem.* **1981**, *A16*, 275.
- [25] H. J. Lorkowski, *Fortschr. Chem. Forschung* **1967**, *912*, 207.
- [26] N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polymer Sci.* **1981**, *41*, 149.
- [27] A. Togni, T. Hayashi (Ed.) 'Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science', VCH Weinheim, New York, 1996.
- [28] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712.
- [29] J. E. Sheats, *J. Macromol. Chem.* **1981**, *A15*, 1173; C. U. Pitman Jr., *Organomet. Reactions and Synthesis* **1977**, *6*, 1; F. S. Reed, W. E. Hill, *J. Polym. Sci.* **1972**, *10*, 337.
- [30] A. S. Chishti, C. R. Jablonski, *Macromol. Chem.* **1983**, *184*, 1837.
- [31] G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. IV*, **1961**, 4610.
- [32] J. Hine, D. B. Knight, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3946.
- [33] D. B. Knight, R. L. Hartless, D. A. Jarvis, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 688.



- [34] P. J. Kronig, Dissertation, Universität Bern, 1980.
- [35] C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer, M. Neuenschwander, *Macromol. Chem.* **1980**, *181*, 19.
- [36] I. Omar, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 31.
- [37] M. Hillman, J. D. Austin, A. Krick, *Organometallics* **1985**, *4*, 316; M. Hillman, J. D. Austin, *ibid.* **1987**, *6*, 1737.
- [38] P. Yates in 'Advances in Alicyclic Chemistry', Eds. H. Hart and G. J. Karabatsos, Academic Press, New York, 1968, Vol. 2, p. 59–184.
- [39] D. M. Fenton, M. J. Hurwitz, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1646.
- [40] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- [41] K. L. Rinehart Jr., A. K. Frederichs, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4111.
- [42] C. Elschenbroich, R. Möckel, V. Zenneck, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 560.
- [43] U. T. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3181.
- [44] P. Eilbracht, E. Henkes, W. Trozauer, A. Landres, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, *15*, 717.

*Eingegangen am 24. Juni 1999*