

Ferrocene und Ferrocenophane mit dipolaren Strukturelementen

Karsten Pagel, Andreas Werner und Willy Friedrichsen

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, D-24018 Kiel (Deutschland)

(Eingegangen am 13. Januar 1994)

Abstract

The synthesis of ferrocenyl substituted pyrazoles (**3**, **7**, **14** and **15**) and the subsequent reaction of these compounds with reactive malonic acid derivatives yielding dipolaric pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olates (**4**, **8**, **16** and **17**) is described.

Zusammenfassung

Es werden die Synthesen von ferrocenylsubstituierten Pyrazolen (**3**, **7**, **14** und **15**) und der daraus mit reaktiven Malonsäurederivaten zugänglichen dipolaren Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olate (**4**, **8**, **16** und **17**) beschrieben.

Key words: Iron; Ferrocene; Heterocycles; Ferrocenophane; Lilium; Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoolates

1. Einleitung

Seit der Entdeckung des Ferrocens und der [3]Ferrocenophane sind eine sehr große Zahl substituierter Vertreter dargestellt worden [1,2]. Bemerkenswerterweise wurden bislang keine Verbindungen beschrieben, die an einer Alkylkette 4-substituierte Pyrazole tragen (**3**, **7**, **14** und **15**). Da Pyrazole die Grundkörper einer Vielzahl von kondensierten—sowohl von neutralen als auch von dipolaren—Heterocyclen darstellen [3–6,17–19], sind Verbindungen dieses Typs ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für die Synthese von ferrocenylsubstituierten Heterocycle. In dieser Arbeit wird über die Darstellung von **3**, **7**, **14** und **15** und der daraus zugänglichen dipolaren Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olate (**4**, **8**, **16** und **17**) berichtet [20], die möglicherweise als Grundkörper bzw. Dopanden für neuartige flüssigkristalline Systeme von Interesse sind [21].

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Ferrocene vom Typ **4**, **8**, **16** und **17**

Das für die Darstellung des Pyrazolomethylferrocens **3** benötigte Ferrocenylmethylacetylaceton (**2**)

wurde durch Umsetzung des aus Ferrocen (**1a**) über **1b** zugänglichen Trimethylammoniumsalzes [23] **1c** mit Natriumacetylacetonat erhalten [24,25] (Schema 1). Die Bis- β -dicarbonylverbindungen **6**, **12** und **13** wurden aus Ferrocen bzw. aus [3]Ferrocenophan hergestellt (Schemata 2 und 3). Durch Lithiierung–Carboxylierung, Veresterung mit Diazomethan und Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ließen sich die Bis-hydroxymethylferrocene **5c** [26], **10c** [27] und **11c** [27] gewinnen (Schema 3). Während die Bisfunktionalisierung des Ferrocenophans **9** mit *n*-Butyllithium–Kohlendioxid zu annähernd gleichen Teilen 2,2'- und 3,3'-Dicarbonsäure liefert, wurde nach einer von Ropic *et al.* [28] angewandten Methode (2-Chlorbenzoylchlorid–Aluminiumchlorid) ein Gemisch von 2,3'- und 3,4'-disubstituierten Produkten erhalten (siehe Anhang A). Die Verbindungen **5c**, **10c** und **11c** wurden mit Acetylaceton in Gegenwart von Tetrafluorborsäure nach einem von Boev *et al.* [29] beschriebenen Verfahren zu den Verbindungen **6**, **12** und **13** umgesetzt.

Aus den β -Dicarbonylverbindungen **2**, **6**, **12** und **13** konnten nun nach Standardverfahren (Hydrazinhydrat–Ethanol) die Pyrazole **3**, **7**, **14** und **15** gewonnen werden. Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumolate werden im allgemeinen aus 1H-Pyrazolen bzw. *N*-silylierten Vertretern [12] und reaktiven Malonsäurederivaten herge-

Correspondence to: Dr. W. Friedrichsen.

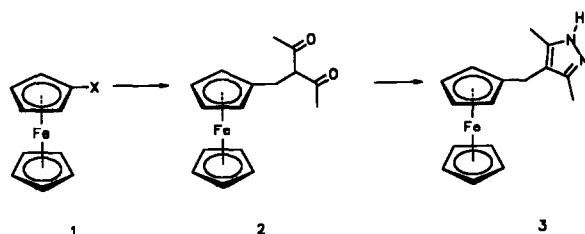
stellt [6]. In den vorliegenden Fällen wurden die dipolaren Ferrocenylverbindungen **4**, **8**, **16** und **17** aus den Pyrazolen **3**, **7**, **14** und **15** durch Umsetzung mit den entsprechenden Malonylchloriden (bzw. Chlorcarbonylketenen) (zur Darstellung der bislang nicht beschriebenen Malonsäuren siehe Anhang B) als orangefarbene kristalline Verbindungen erhalten; die angegebenen Strukturen gehen eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor.

Von besonderem Interesse sind die mit langkettigen Resten substituierten Verbindungen **4d**, **4f**, **8c**, **16a**, **16b**, **17a** und **17b**. Obwohl—wie auch Modellrechnungen belegen (siehe theoretische Untersuchungen)—diese Moleküle eine für kalamitische Flüssigkristalle geeignete Form [30] annehmen können, gehen die genannten Verbindungen beim Aufheizen direkt in die isotrope Phase über.

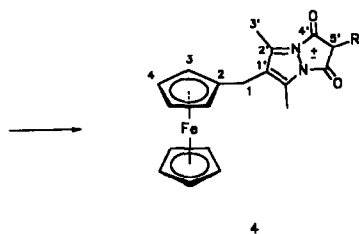
Es ist jedoch gelungen, ein mit anderen Strukturelementen versehenes 3,3'-Ferrocenophan herzustellen, welches in einem weiten Temperaturbereich flüssigkristalline Eigenschaften aufweist [31].

2.2. Theoretische Untersuchungen

Die Verbindungen **8**, **16** und **17** können naturgemäß in vielen verschiedenen Konformationen vorliegen.

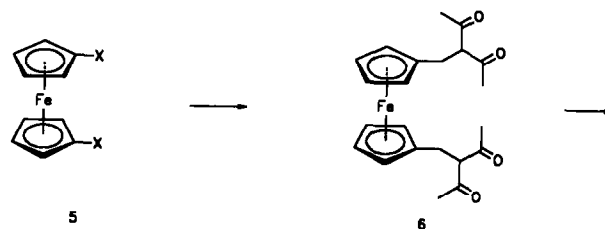


1a: X = H; 1b: X = CH₂N(CH₃)₂
1c: X = CH₂N(CH₃)₂I

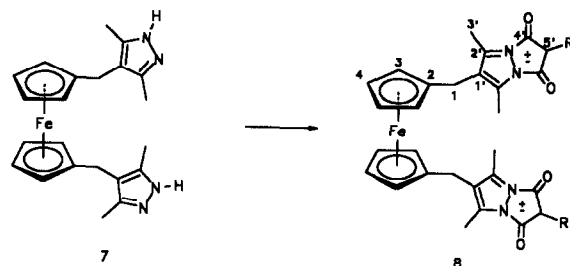


4	R
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	C ₆ H ₁₃
d	C ₁₂ H ₂₅
e	C ₆ H ₅ CH ₂
f	<i>trans</i> -C ₈ H ₁₀ -4- <i>n</i> -OC ₈ H ₁₇

Schema 1.



5a: X = COOH; 5b: X = CO₂CH₃
5c: X = CH₂OH



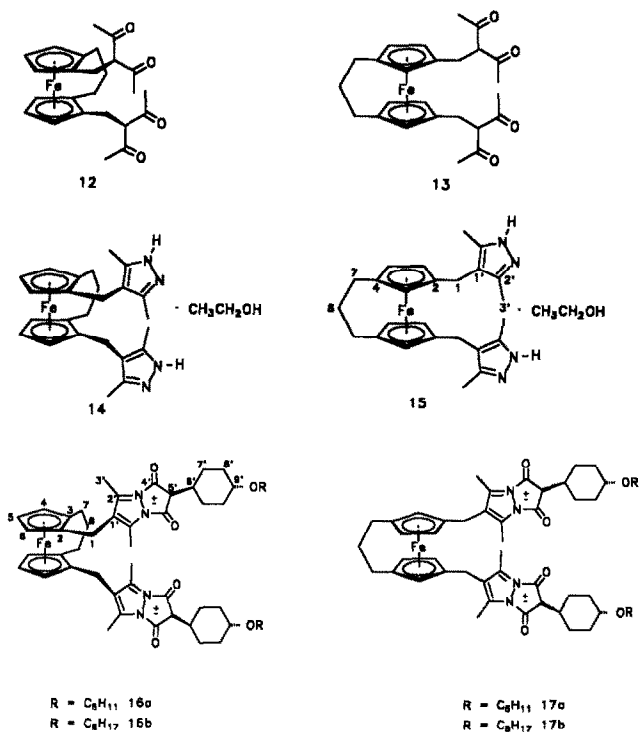
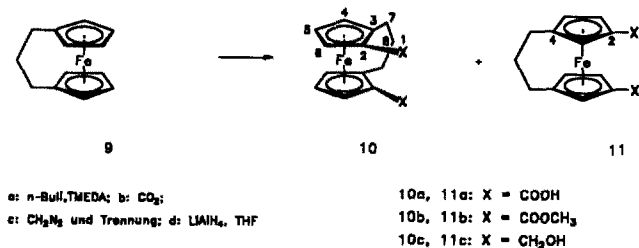
8a	C ₈ H ₁₂
8b	CH ₂ C ₆ H ₅
8c	C ₆ H ₁₀ OC ₈ H ₁₇

32

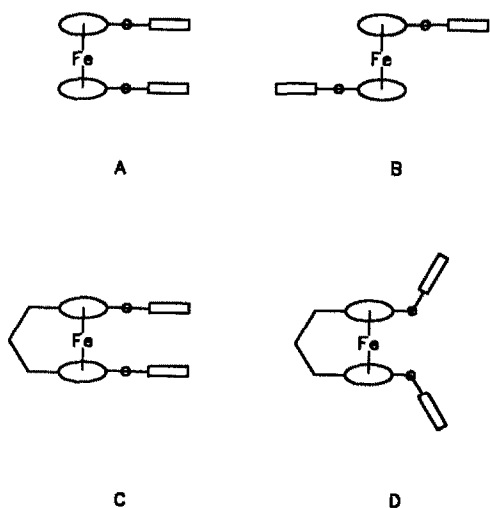
Schema 2.

Während in den nicht überbrückten Ferrocenen **8** die dipolaren Strukturelemente sowohl eine *syn*- (**A**) als auch eine *anti*-Stellung (**B**) einnehmen können, ist dies bei den Verbindungen **16** und **17** nicht möglich (Schema 4). Da die Vorzugskonformationen weder in Lösung noch im Kristall bekannt sind [32], wurden theoretische Methoden herangezogen, um einen Einblick in die Raumstruktur der genannten Verbindungen zu erhalten. Semiempirische quantenmechanische Verfahren (MNDO [33,34], AM1 [33,34], PM3 [33,34]) sind dafür zur Zeit noch ungeeignet; für genaue *ab-initio*-Rechnungen vom HF-Typ [35–37] sind selbst Modellmoleküle zu groß [38]. Aus diesem Grunde wurden orientierende molekularmechanische Rechnungen durchgeführt [41]. Ferrocene und [3]Ferrocenophane werden durch diese Verfahren korrekt beschrieben [42]. Das dipolare Fragment in **8**, **16** und **17**, ein Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat, ist bislang offenbar theoretisch noch nicht eingehend untersucht worden [43].

Wie wir fanden, führt eine MM2-Rechnung [45] am Grundkörper zu einer Geometrie (Tabelle 1), die besonders für die formale Amidbindung (N–CO, [d]) von Röntgenstrukturdaten für 2-Phenylpyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat [46] abweicht. Auch semiempirische Verfahren (MNDO, AM1 und PM3) [47] liefern keine

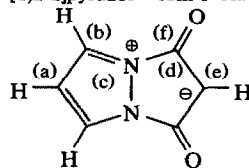


Schema 3.



Schema 4.

TABELLE 1. Berechnete Bindungslängen (in Å) für das Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat

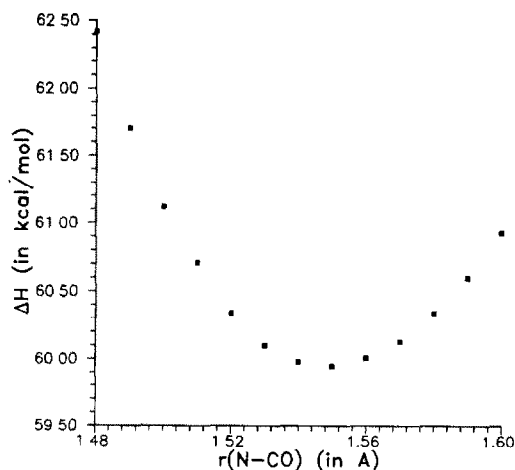


Methode	Bindung (Å)					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
MM2	1.411	1.348	1.410	1.388	1.436	1.235
AM1	1.427	1.370	1.366	1.548	1.419	1.223
PM3	1.408	1.371	1.396	1.578	1.411	1.203
MNDO	1.418	1.376	1.351	1.555	1.418	1.209
3-21G	1.394	1.325	1.350	1.541	1.396	1.201
4-31G	1.392	1.323	1.335	1.506	1.397	1.209
D95	1.403	1.330	1.342	1.511	1.409	1.218
Exp ^a	1.38	1.34	1.34	1.49	1.41	1.22

^a Für das 2-Phenylpyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat [46]; gemittelte Werte.

zufriedenstellenden Ergebnisse; allerdings ist die Potentialhyperfläche für die Variation der N-CO-Bindung ($\Delta H_f = \Delta H_f(r[\text{N-CO}])$) recht flach (Abb. 1–3). *Ab-initio*-Rechnungen mit 3-21G-, 4-31- und D95-Basissätzen [49,50] führten insbesondere mit der letzten Methode zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden [51,52].

Molekularmechanische Rechnungen an dem Modellsystem **8** (R = C₅H₁₁) haben nun zu dem Ergebnis geführt, daß die *cisoiden* Konformation A (Abb. 4) gegenüber der *transoiden* Form B (Abb. 5) energetisch bevorzugt ist. Vergleicht man für das entsprechende [3]Ferrocenophan **27** die denkbaren Konformationen C

Abb. 1. $\Delta H_f = \Delta H_f(r[\text{N-CO}(d)])$ für das Pyrazolium[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat; AM1-Rechnung.

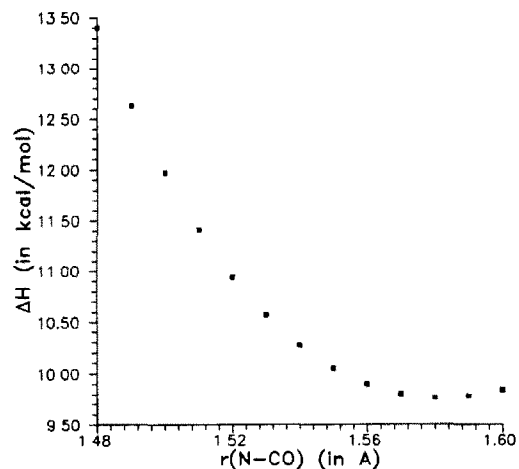


Abb. 2. $\Delta H_f = \Delta H_f(r(\text{N-CO})(d))$ für das Pyrazolium[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat; PM3-Rechnung.

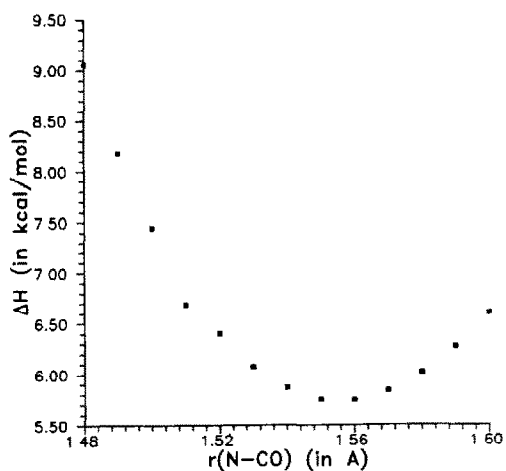


Abb. 3. $\Delta H_f = \Delta H_f(r(\text{N-CO})(d))$ für das Pyrazolium[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat; MNDO-Rechnung.

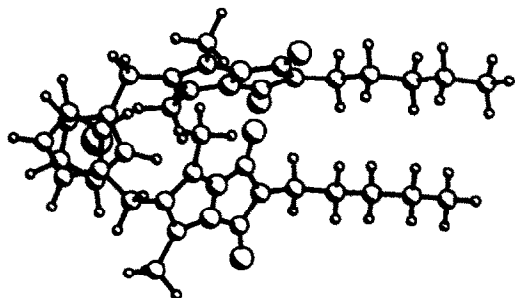
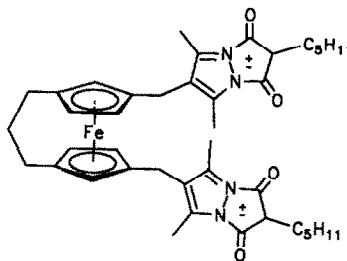


Abb. 4. Cisoide Konformation von 8; MM2-Rechnung.

(Abb. 6) und D (Abb. 7), so findet man eine Bevorzugung derjenigen Konformation, bei der die dipolaren Strukturelemente eine nahezu parallele Stellung ein-

nehmen (C). Diese Ergebnisse stehen mit Röntgenstrukturdaten im Einklang [22i].



27

2.3. Anhang A

Wie Ropic *et al.* [28] berichteten, führt die Monoacylierung von 9 mit 2-Chlorbenzoylchlorid-Aluminiumchlorid zu den 2- und 3-substituierten 2-Chlorbenzoyl[3]ferrocenophanen, die sich chromatographisch trennen lassen und die mit Kalium-tert-butylat zu den entsprechenden Monocarbonsäuren gespalten werden können. Wie wir zeigen konnten, erhält man mit zwei Äquivalenten 2-Chlorbenzoylchlorid zwei heteroannular bissubstituierte Ferrocenophane, die aufgrund ihrer

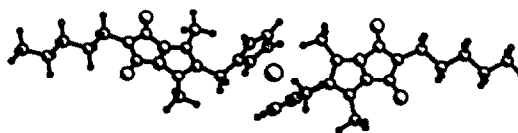


Abb. 5. Transoide Konformation von 8; MM2-Rechnung.

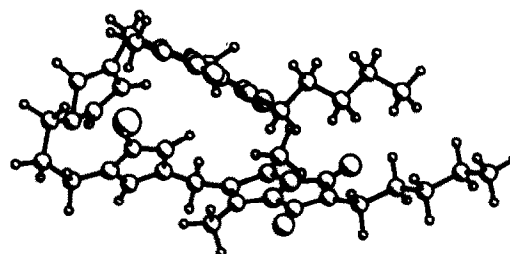


Abb. 6. Syn-Konformation von 27; MM2-Rechnung.

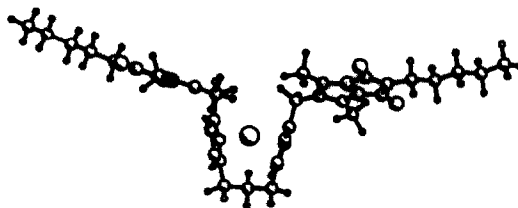
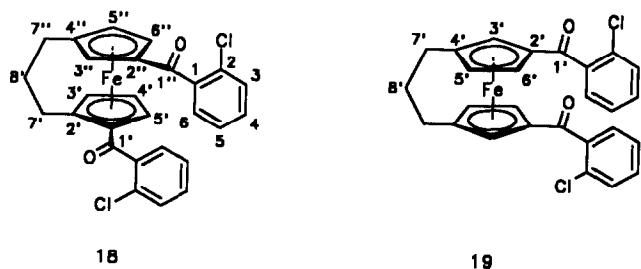


Abb. 7. Anti-Konformation von 27; MM2-Rechnung.



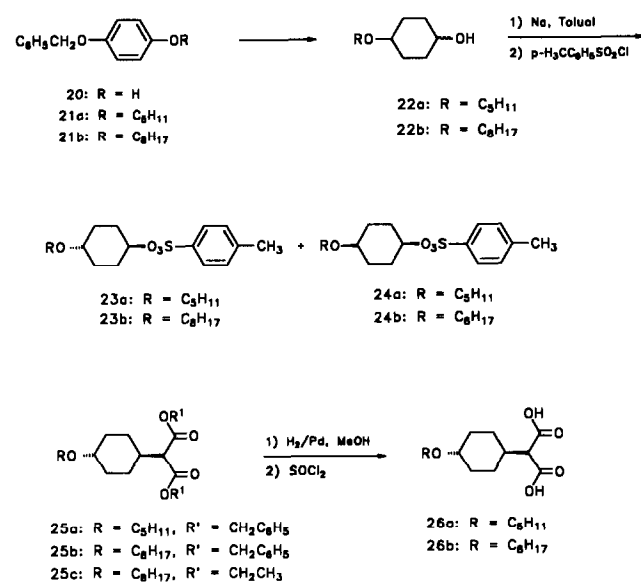
Schema 5.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren als die in 2,3'- und 3,4'-Position substituierten Verbindungen **18** und **19** identifiziert wurden (Schema 5): Benachbarte Protonen im Fünfring des Ferrocens weisen eine 3J -Kopplung von ungefähr 2.5 Hz auf; die 4J -Kopplung beträgt etwa 1.5 Hz. Man beobachtet daher bei diesen heteroannular bissubstituierten, überbrückten Ferrocenen jeweils insgesamt sechs doppelte Dubletts der Cyclopentadienylringprotonen.

2.4. Anhang B

2.4.1. Synthese der 4-Alkoxy-cyclohexylmalonsäuren **26a** und **26b**

Für die Darstellung der Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olate **4f**, **8c**, **16a**, **16b**, **17a** und **17b** wurden die Malonsäuren **26a** und **26b** benötigt. Sie wurden auf folgendem Wege hergestellt (Schema 6). Die Alkylierung des Hydrochinonmonobenzylethers (**20**) mit 1-Brompentan bzw. 1-Bromoctan lieferte die Ether **21a**



Schema 6.

und **21b**, die sich mit Raney-Nickel zu den 4-Alkoxy-cyclohexanolen **22a** und **22b** (jeweils *cis-trans*-Gemische) hydrieren ließen. Die Trennung der Stereoisomeren gelang nach einem bekannten Verfahren über die Tosylate [53]; dabei kristallisierten nur die benötigten *trans*-Verbindungen **23a** bzw. **24a** aus dem Reaktionsgemisch aus. Die Umsetzung mit Malonsäuredibenzylester-Natriumhydrid führte unter Retention [53,54] zu den Estern **25a** und **25b**, die sich hydrogenolytisch zu den Malonsäuren **26a** und **26b** spalten ließen. Die Verbindung **26b** wurde auch aus **24a** mit Malonsäurediethylester/Natriummethylat und anschließender Verseifung erhalten.

3. Experimenteller Teil

NMR: AC 200 und AM 300 der Fa. Bruker; interner Standard, Tetramethylsilan. IR: Spektrometer 238 B der Fa. Perkin-Elmer. UV: Spektralphotometer DMR 10 (C. Zeiss, Oberkochen). Massenspektren (MS): MAT 8230 der Fa. Finnigan. Elementaranalysen: Fa. I. Beetz, Kronach, und Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel. Schmelzpunkte (Schmp.) nicht korrigiert. Radialchromatographie: Chromatotron (Harrison Research, Palo Alto, CA).

Tetrahydrofuran wurde nach Filtration über basisches Aluminiumoxid jeweils frisch von Lithiumaluminiumhydrid-Triphenylmethan abdestilliert; Diethylether und Toluol wurden von Natrium-Benzophenon, Pyridin von Kaliumhydroxid, Methanol von Magnesium und Dichlormethan von Kaliumcarbonat abdestilliert.

Alle Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt.

3.1. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Bis-(carbomethoxy)ferrocenen mit Diazomethan

Eine Suspension von Ferrocendicarbonsäure in wasserfreiem Methanol wurde bei 0°C unter Rühren mit 4.4 Äquivalenten einer gekühlten Lösung von Diazomethan in Ether tropfenweise versetzt, nach beendeter Zugabe noch 0.5 h bei dieser Temperatur gehalten, langsam auf Raumtemp. erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Essigester aufgenommen, die erhaltene Lösung mit je 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff mit Cyclohexan/Essigester (1/1) über eine kurze Kieselsäule filtriert. Aus der Natriumhydrogencarbonatlösung konnte durch Ansäuern Ferrocendicarbonsäure zurückgewonnen werden.

3.1.1. 1,1'-Bis(carbomethoxy)ferrocen (**5b**)

1.62 g (5.9 mmol) **5a** wurden mit 80 ml (26 mmol) einer 0.16 molaren Diazomethanolösung umgesetzt. Ausbeute, 730 mg (40%; 49% bezogen auf umgesetzte Säure) rotbraune Kristalle von Schmp. 113–114°C (Literatur [26], 113–115°C).

3.1.2. Bis(carbomethoxy)-1,1'-[3]ferrocenophane (**10b** und **11b**)

3.00 g (9.60 mmol) eines Isomergemisches von **10a** und **11a** wurden mit 103 ml (29.0 mmol) einer 0.28 molaren Diazomethanolösung umgesetzt. Die entstandenen isomeren Ester wurden radialchromatographisch getrennt (Laufmittel: Pentan/Ether, 5/1). Ausbeute, 1.43 g (39%) orangebraune Prismen vom Schmp. 143°C (Lit. [55], 145–146°C), R_f (Pentan/Ether, 1/1) = 0.48, **10b**, und 0.62 g (21%) orangebraune glänzende Kristalle vom Schmp. 163°C (Lit. [55], 162–163°C), R_f (Pentan/Ether 1/1) = 0.35, **11b**.

3.2. Allgemeine Vorschrift zur Reduktion von Bis(carbomethoxy)ferrocenen

Zu einer Suspension von 1.5 Äquivalenten Lithiumaluminiumhydrid in wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) wurde eine Lösung von einem Äquivalent Bis(carbomethoxy)ferrocen in THF tropfenweise in der Siedehitze zugegeben, 2 h unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, mit ungefähr 5 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ hydrolysiert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und das Rohprodukt durch Kristallisation aus Cyclohexan-Aceton gereinigt.

3.2.1. 1,1'-Bis(hydroxymethyl)ferrocen (**5c**)

270 mg (7.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden mit 1.4 g (4.6 mmol) **5b** umgesetzt. Ausbeute, 560 mg (49%) orangebraune Blättchen vom Schmp. 108.5–109.5°C (Lit. [26], 108°C).

3.2.2. 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-1,1'-[3]ferrocenophan (**10c**)

1.9 (6.3 mmol) **10b** wurden mit 760 mg (20.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Ausbeute, 870 mg (49%) orangebraune Blättchen vom Schmp. 182–184°C (Literatur [27], keine Angabe). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3450–3040 (OH), 2930, 1270, 1045. $^1\text{H-NMR}$ (Dimethylsulphoxid (DMSO)- d_6): δ 1.59–2.24 (m, 6H, 7,8-H), 3.97–4.13 (m, 4H, 1-H), 3.99 (dd, 4H, 4,6-H), 4.73 (t, 2H, 5-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 21.15 (t, C-7), 34.24 (t, C-8), 56.83 (t, C-1), 66.76 (d, C-5), 68.10 (d, C-4), 68.65 (d, C-6); 83.09 (s, C-3), 88.27 (s, C-2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Fe}$. Gef.: 268.0685 (MS). Ber.: 268.0670.

3.2.3. 3,3'-Bis(hydroxymethyl)-1,1'-[3]ferrocenophan (**11c**)

1.38 g (6.30 mmol) **11b** wurden mit 530 mg (14.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt. Ausbeute, 524 mg (41%) orangebraune Blättchen vom Schmp. 161–161.5°C (Lit. [27], keine Angabe). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3330–3060 (OH), 2920, 1314, 1039. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 1.81–1.96 (m, 6H, 7,8-H), 3.96 (dd, 4H, 5,6-H), 4.00–4.40 (m, 4H, 1-H), 5.03 (t, 2H, 3-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ 24.08 (t, C-7), 34.59 (t, C-8), 58.35 (t, C-1), 66.93 (d, C-5), 68.55 (d, C-3), 68.67 (d, C-6), 84.91 (s, C-3), 89.23 (s, C-2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Fe}$. Gef.: 268.0690 (MS). Ber.: 268.0670.

3.3. Pentan-2,5-diono-3-methylferrocen (**2**)

Eine Suspension von 6.72 g (55.0 mmol) Natriumacetylacetonat in 100 ml Toluol wurde mit einer heißen Lösung von 19.3 g (50.0 mmol) **1c** versetzt und die Mischung noch 3.5 h zum Rückfluß erhitzt. Man ließ langsam abkühlen und entfernte das bei der Reaktion freigesetzte Triethylamin ab ungefähr 80°C im Luftstrom. Nach Kühlung auf ungefähr 10°C wurde der Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure, Wasser, verdünnter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens im Vakuum abgezogen. Es wurden 12.2 g (82%) dunkelbraunes Öl erhalten, welches ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde.

3.4. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Bis(hydroxymethyl)ferrocene mit Acetylaceton

Zu einer Lösung von 1.0 Äquivalenten Bis(hydroxymethyl)ferrocen und 2.0 Äquivalenten Acetylaceton in Dichlormethan wurde 35% wäßrige Tetrafluorborsäure gegeben, 30 min bei Raumtemperatur gerührt, mit dem dreifachen Volumen an Ether verdünnt, zweimal mit je 5–20 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, mit Cyclohexan/Aceton (1/1) über eine kurze Schicht Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.

3.4.1. 1,1'-Bis(pentan-2,5-diono-3-methyl)ferrocen (**6**)

300 mg (1.0 mmol) **5c**, 0.2 ml (2.0 mmol) Acetylaceton und 0.2 ml Tetrafluorborsäure wurden umgesetzt. Ausbeute, 400 mg (98%) eines dunkelbraunen zähflüssigen Öls. IR (Film): ν (cm^{-1}) 3070, 3005 (w, Aryl-H), 2920, 2845 (s, Alkyl-H), 1720, 1695 (s, C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.56 (s (b), 2 H, OH), 2.12 (s, 6H, CH_3), 2.18 (s, 6H, CH_3), 2.87 (d, ungefähr 3H, 1-H), 3.35 (s, ungefähr 1H, 1-H), 3.76 (t, 2 H, CH), 3.96 (dd, 4H, 4-H), 4.02 (dd, 4H, 3-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ

23.48 (q, C-3'), 27.42 (t, C-1), 28.81 (t, C-1), 29.76 (q, C-3'), 68.83 (d, C-4), 69.20 (s, C-2), 69.31 (d, C-3), 70.69 (d, C-1'), 85.21 (s, C-1'), 191.03 (s, C-2'), 203.48 (s, C-2').

$C_{22}H_{26}O_4Fe$. Gef.: 410.1172 (MS). Ber.: 410.1176.

3.4.2. 2,2'-Bis(pentan-2,5-diono-3-methyl)-1,1'-[3]ferrocenophan (12)

670 mg (2.3 mmol) **10c** und 0.47 ml (4.6 mmol) Acetylaceton in 10 ml Dichlormethan wurden mit 0.4 ml Tetrafluorborsäure umgesetzt. Da abweichend von den anderen Versuchen nach dünnschichtchromatographischer Kontrolle ein Produktgemisch entstanden war, wurde der Rückstand durch Radialchromatographie (Pentan/Ether, 3/1) getrennt. Ausbeute, 100 mg (16%) orangebraune Rhomben vom Schmp. 166–170°C (Pentan-Ether), R_f (Cyclohexan/Aceton, 2/1) = 0.68. Bei dieser Substanz handelte es sich nach Literaturvergleich [27] der 1H -NMR- und MS um 1,1'-(β -Oxatri-methylen)-2,2'-[3]ferrocenophan. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3075 (w, Aryl-H), 2900, 2840 (s, Alkyl-H), 1240, 1191, 1038 (s, COC). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.50–2.68 (m, 6H, 7,8-H), 3.29 (d, 2H, 1-H), 3.80–4.19 (m, 6H, 4,5,6-H), 4.30 (d, 2H, 1-H); $^2J_{1,1'} = 13.2$ Hz. MS: m/z (%) 268 (100) [M^+], 240 (14), 239 (11), 134 (10), 91 (13).

480 mg (46%) dunkelbraunes zähflüssiges Öl, R_f (Cyclohexan/Aceton, 2/1) = 0.27. IR (Film): ν (cm^{-1}) 3600–3300 (b, OH), 3070 (w, Aryl-H), 2920, 2840 (s, Alkyl-H), 1720, 1695 (s, C=O). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.50–2.48 (m, 6H, 7,8-H), 2.06 (s, 12H, 3'-H), 2.59 (dd, 4H, 1-H), 3.66 (t, 2H, 1'-H), 3.88 (s (b), 4H, 4,6-H), 5.29 (s (b), 2H, 5-H); $^3J_{1,1'} = 6.6$ Hz, $^2J_{1,1'} = 14.7$ Hz. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 21.77 (t, C-7); 26.22 (t, C-1), 29.83 (q, C-3'); 29.99 (q, C-3'), 34.82 (t, C-8), 67.48 (d, C-5), 68.45 (d, C-4*), 68.99 (d, C-1'), 69.98 (d, C-6*), 83.28 (s, C-3), 85.28 (s, C-2), 203.44 (s, C-2').

$C_{25}H_{30}O_4Fe$. Gef.: 450.1485 (MS). Ber.: 450.1489.

3.4.3. 3,3'-Bis(pentan-2,5-diono-3-methyl)-1,1'-[3]ferrocenophan (13)

440 mg (1.5 mmol) **11c** und 0.32 ml (3.0 mmol) Acetylaceton wurden mit 0.3 ml Tetrafluorborsäure umgesetzt. Ausbeute, 640 mg (95%) dunkelbraunes dickflüssiges Öl. IR (Film): ν (cm^{-1}) 3070, 3000 (w, Aryl-H), 2920, 2845 (s, Alkyl-H), 1720, 1695 (s, C=O). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.86 (s, 6H, 7,8-H), 2.11 (s, 12H, 3'-H), 2.63 (d, 4H, 1-H), 3.72 (t, 2H, 1'-H), 4.11 (s, 6H, 3,5,6-H). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 24.43 (t, C-7), 27.77 (t, C-1), 29.74 (q, C-3'), 35.11 (t, C-8), 68.61 (d, C-5*), 69.35 (d, C-6*), 70.16 (d, C-3*), 70.58 (d, C-1'), 84.65 (s, C-1'), 85.73 (s, C-2), 203.37 (s, C-2').

$C_{25}H_{30}O_4Fe$. Gef.: 450.1521 (MS). Ber.: 450.1507.

3.5. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3,5-Dimethylpyrazolo-4-methylferrocene:

Eine Lösung von 1.0 Äquivalenten Ferrocenverbindung (**2**, **6**, **12** bzw. **13**) wurde mit der Lösung von ungefähr 3 Äquivalenten (6 Äquivalente bei den Bis-Verbindungen) Hydrazintydrat in Ethanol 1 h zum Rückfluß erhitzt, etwas abgekühlt, das Ethanol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand ohne weitere Reinigung für die weiteren Umsetzungen verwendet.

3.5.1. 3,5-Dimethylpyrazolo-4-methylferrocen (3)

12.18 g (40.0 mmol) **2** wurden mit 6.15 g (123 mmol) Hydrazinhydrat umgesetzt. Ausbeute, 6.92 g (59%) orangebraune Blättchen vom Schmp. 154–155°C (Ethanol absolut). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3180 (b, NH), 2900, 1300. UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) (log ϵ) 203 (4.72), 325 (3.82), 437 (2.03). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.20 (s, 6H, 3'-H), 3.40 (s, 2H, 1-H), 4.00–4.11 (m, 9H, CH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 11.06 (q, C-3'), 23.52 (t, C-1), 67.06 (d, C-3*), 68.39 (d, C-4*), 68.52 (d, C-5*), 88.65 (s, C-2), 115.27 (s, C-1'), 141.73 (s, C-2').

$C_{16}H_{18}N_2Fe$. Gef.: 294.0850 (MS). Ber.: 294.0835.

$C_{16}H_{18}N_2Fe$. Gef.: C, 65.35; H, 6.14. Ber.: C, 65.33; H, 6.17%.

3.5.2. 1,1'-Bis(3,5-dimethylpyrazolo-4-methyl)ferrocen (7)

260 mg (0.6 mmol) **6** wurden mit 0.2 ml (4.0 mmol) Hydrazinhydrat umgesetzt. Ausbeute, 200 mg (83%) orangegelbes Pulver vom Schmp. 160°C (Zersetzung). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3300–2800 (b, NH), 1583, 1468. UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) (log ϵ) 205 (4.60), 250 (3.54). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.20 (s, 12H, 3'-H), 3.40 (s, 4H, 1-H), 3.98 (t, 4H, 3-H*), 4.02 (t, 4H, 4-H*); $^3J_{3,4} = 1.7$ Hz. ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$): δ 10.69 (q, C-3'), 22.81 (t, C-1), 67.47 (d, C-4), 68.72 (d, C-3), 88.82 (s, C-2), 114.82 (s, C-1'), 140.05 (s, C-2').

$C_{22}H_{26}N_4Fe$. Gef.: 402.1463 (MS). Ber.: 402.1485.

3.5.3. 2,2'-Bis(4-methyl-3,5-dimethylpyrazolo)-1,1'-[3]ferrocenophan (14)

340 mg (0.75 mmol) **12** wurden mit 0.16 ml (3.2 mmol) Hydrazinhydrat umgesetzt. Ausbeute, 143 mg (43%) gelboranges Pulver vom Schmp. grösser als 230°C (Zersetzung). IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3200 (s, NH), 3140, 3080 (w, Aryl-H), 2960, 2915, 2870, 2840 (s, Alkyl-H), 1586, 1439. UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) (log ϵ) 204 (4.66), 258 (3.55). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.24 (t, 3H, CH_3CH_2OH), 1.75–2.46 (m, 6H, 7,8-H), 2.15 (s, 12H, C3'-H), 3.17 (d, 2H, 1-H), 3.29 (d, 2H, 1-H), 3.72 (q, 2H, CH_3CH_2OH), 3.89 (dd, 2H, 4-H), 3.96 (t, 2H, 5-H), 4.02 (dd, 2H, 6-H); $^3J_{4,5} = 2.5$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.5$ Hz, $^2J_{1,1'} = 15.2$ Hz. ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$): δ 10.92 (q, C-3'), 18.48 (q, CH_3CH_2OH), 20.04 (t, C-7), 22.03 (t,

C-1), 34.30 (t, C-8); 56.02 (t, CH₃CH₂OH), 66.01 (d, C-5), 67.38 (d, C-4), 69.04 (d, C-6), 82.60 (s, C-3); 88.20 (s, C-2), 114.52 (s, C-1'), 140.20 (s, C-2').

C₂₅H₃₀FeN₄. Gef.: 442.1819 (MS). Ber.: 442.1819.

3.5.4. 3,3'-Bis(4-methyl-3,5-dimethylpyrazolo)-1,1'-[3]ferrocenophan (15)

560 mg (1.2 mmol) **13** wurden mit 0.36 ml (7.5 mmol) Hydrazinhydrat umgesetzt. Ausbeute, 275 mg (52%) gelboranges Pulver vom Schmp. 150°C (Ethanol). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3200 (s, NH), 3150, 3080 (w, Aryl-H), 2970, 2920, 2900, 2840 (s, Alkyl-H), 1590 (w, δ -NH), 1470, 1435. UV (CH₃CN): λ_{\max} (nm) (log ϵ) 204 (4.67), 260 (3.61), 424 (2.68). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.24 (t, 3H, CH₃CH₂OH), 1.88 (s, 6H, 7,8-H), 2.22 (s, 12H, 3'-H), 3.26 (s, 4H, 1-H), 3.72 (q, 2H, CH₃CH₂OH), 3.83 (dd, 2H, 5-H), 3.97 (t, 2H, 3-H), 4.00 (dd, 2H, 6-H); ⁴J_{3,5} = ⁴J_{3,6} = 1.4 Hz, ³J_{5,6} = 2.3 Hz. ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ 10.69 (q, C-3'), 18.51 (q, CH₃CH₂OH), 21.72 (t, C-7), 24.15 (t, C-1), 34.51 (t, C-8), 56.05 (t, CH₃CH₂OH), 68.14 (d, C-6), 68.36 (d, C-5), 69.72 (d, C-3), 84.46 (s, C-4), 88.29 (s, C-2), 115.13 (s, C-1'), 140.20 (s, C-2').

C₂₅H₃₀N₄Fe. Gef.: 442.1819 (MS). Ber.: 442.1819.

3.6. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung des Pyrazols 3 mit substituierten Malonsäuredichloriden

1.0 Äquivalente **3** und 2.0 Äquivalente Triethylamin wurden in Dichlormethan gelöst, unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1.01 Äquivalenten Alkylmalonsäuredichlorid in Dichlormethan versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Mischung wurde Wasser hinzugefügt und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Cyclohexan–Essigester) und/oder aus Cyclohexan–Essigester umkristallisiert.

3.6.1. 2,5,7-Trimethylpyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methylferrocen (4a)

1.47 g (5.00 mmol) **3** wurden mit 1.4 ml (10 mmol) Triethylamin und 790 mg (5.05 mmol) Methylmalonsäuredichlorid umgesetzt. Ausbeute, 730 mg (37%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 219–222°C (Zersetzung). IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3600–3200 (b), 2920 (s, Alkyl-H), 1690 (s, C=O). UV (CH₃CN): λ_{\max} (nm) (log ϵ) 204 (4.84), 255 (4.19), 405 (3.16). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.65 (s, 3H, 6'-H), 2.51 (s, 6H, 3'-H), 3.45 (s, 2H, 1-H); 4.00–4.23 (m, 9H, 3,4,5-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 5.26 (q, C-6'), 9.65 (q, C-3'), 22.88 (t, C-1), 68.06 (d, C-5*), 68.26 (d, C-4*), 68.88 (d, C-3*), 75.53 (s, C-2), 122.91 (s, C-1'), 140.31 (s, C-2'), 161.78 (s, C-4').

C₂₀H₂₀N₂O₂Fe. Gef.: 376.0872 (MS). Ber.: 376.0873.

C₂₀H₂₀N₂O₂Fe. Gef.: C, 63.64; H, 5.31. Ber.: C, 63.85; H, 5.36%.

3.6.2. 5,7-Dimethyl-2-ethylpyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methylferrocen (4b)

1.68 g (5.70 mmol) **3** wurden mit 1.6 ml (11 mmol) Triethylamin und 1.06 g (6.30 mmol) Ethylmalonsäuredichlorid umgesetzt. Ausbeute, 299 mg (13%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 133–135°C. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3600–3300 (b), 2910 (s, Alkyl-H), 1690, 1680 (s, C=O). UV (CH₃CN): λ_{\max} (nm) (log ϵ) 204 (4.84), 255 (4.19), 400 (3.17). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.10 (t, 3H, 7'-H), 2.15 (q, 2H, 6'-H), 2.50 (s, 6H, 3'-H), 3.45 (s, 2H, 1-H), 4.00–4.23 (m, 9H, 3,4,5-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.58 (q, C-3'), 13.60 (q, C-7'), 14.40 (t, C-6'), 22.82 (t, C-1), 68.00 (d, C-5*), 68.22 (d, C-4*), 68.83 (d, C-3*), 81.95 (s, C-5'), 85.02 (s, C-2), 122.92 (s, C-1'), 140.11 (s, C-2'), 161.48 (s, C-4').

C₂₁H₂₂N₂O₂Fe. Gef.: 390.1021 (MS). Ber.: 390.1026.

3.6.3. 5,7-Dimethyl-2-*n*-hexylpyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methylferrocen (4c)

3.44 g (11.5 mmol) **3** wurden mit 3.3 ml (23 mmol) Triethylamin und 2.91 g (13.0 mmol) *n*-Hexylmalonsäuredichlorid umgesetzt. Ausbeute, 1.27 g (25%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 119–121°C. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3090, 2910 (s, Alkyl-H), 1670 (s, C=O). UV (CH₃CN): λ_{\max} (nm) (log ϵ) 204 (4.80), 255 (4.14), 401 (3.13). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.70–1.10 (m, 3H, 11'-H), 1.0–1.61 (m, 8H, CH₂), 2.01–2.22 (m, 2H, 6'-H), 2.50 (s, 6H, 3'-H), 3.50 (s, 2H, 1-H), 4.00–4.21 (m, 9H, 3,4,5-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.59 (q, C-3'), 14.13 (q, C-11'), 20.97 (t, CH₂), 22.64 (t, CH₂), 22.83 (t, C-1), (t, CH₂), 28.93 (t, CH₂), 31.74 (t, C-6'), 68.01 (d, C-3*), 68.23 (d, C-4*), 68.85 (d, C-5*), 80.59 (s, C-5'), 85.05 (s, C-2), 122.93 (s, C-1'), 140.08 (s, C-2'), 161.66 (s, C-4').

C₂₅H₃₀N₂O₂Fe. Gef.: 446.1661 (MS). Ber.: 446.1659.

3.6.4. 5,7-Dimethyl-2-*n*-dodecylpyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methylferrocen (4d)

880 mg (3.0 mmol) **3** wurden mit 0.9 ml (6 mmol) Triethylamin und 650 mg (3.0 mmol) *n*-Dodecylmalonsäuredichlorid umgesetzt. Ausbeute, 715 mg (45%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 116–118°C. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 2910 (s, Alkyl-H), 1680 (s, C=O). UV (CH₃CN): λ_{\max} (nm) (log ϵ) 204 (4.88), 255 (4.23), 400 (3.19). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.70–1.02 (m, 3H, 17'-H), 1.0–1.73 (m, 20H, CH₂), 2.01–2.25 (m, 2H, 6'-H), 2.51 (s, 6H, 3'-H), 3.45 (s, 2H, 1-H), 4.00–4.21 (m, 9H, 3,4,5-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.57 (q, C-3'), 14.07 (q, C-17'), 20.99 (t, CH₂), 22.65 (t, CH₂), 22.84 (t, C-1), 28.97 (t, CH₂), 29.30 (t, CH₂), 29.52 (t, CH₂), 29.66 (t, CH₂), 31.89 (t, C-6'), 67.96 (d, C-4*), 68.20 (d, C-3*),

68.80 (d, C-5*), 80.49 (s, C-5'), 84.99 (s, C-2), 122.83 (s, C-1'), 139.96 (s, C-2'), 161.52 (s, C-4').

C₃₁H₄₂N₂O₂Fe. Gef.: 530.2589 (MS). Ber.: 530.2592.

3.6.5. 5,7-Dimethyl-2-benzylpyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methylferrocen (4e)

519 mg (2.00 mmol) **3** wurden mit 0.6 ml (4 mmol) Triethylamin und 500 mg (2.05 mmol) Benzylmalonsäuredichlorid umgesetzt. Ausbeute, 623 mg (37%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 152–153°C. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3110–3020 (b), 2900 (m, Alkyl-H), 1615 (s, C=O). UV (CH₃CN): λ_{\max} (log ϵ) 204 (4.81), 256 (4.11), 398 (3.01). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.42 (s, 6H, 3'-H), 3.45 (s, 2H, 1-H*), 3.50 (s, 2H, 6'-H*), 3.90–4.21 (m, 9H, 3,4,5-H), 7.0–7.5 (m, 5H, Aryl-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.51 (q, C-3'), 22.66 (t, C-1), 26.99 (t, C-6'), 67.92 (d, CH), 68.13 (d, CH), 68.74 (d, CH), 80.47 (s, C-5'), 84.84 (s, C-2), 122.98 (s, C-1'), 125.64 (s, CH), 128.14 (s, CH), 128.26 (s, CH), 140.21 (s, C-2'), 141.42 (s, C-7'), 161.18 (s, C-4').

C₂₆H₂₄N₂O₂Fe. Gef.: 452.1155 (MS). Ber.: 452.1171.

C₂₆H₂₄N₂O₂Fe. Gef.: C, 69.13; H, 5.34. Ber.: C, 69.04; H, 5.35%.

3.7. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Pyrazolen mit substituierten Malonsäuredichloriden

1 mmol Malonsäure wurde mit 2 ml frisch dest. Thionylchlorid 2 h zum Rückfluß erhitzt, überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum verdampft, der Rückstand in ungefähr 10 ml wasserfreiem THF aufgenommen und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung der äquimolaren Menge Pyrazol in 10 ml THF versetzt. Nach 1 bis 2 h wurde der Mischung eine Lösung von 2.0 Äquivalenten wasserfreiem Triethylamin in THF hinzugefügt und noch 14 h bei Raumtemp. gerührt. Zum Abtrennen des ausgefallenen Triethylaminhydrochlorids wurde die Reaktionsmischung über eine kurze Schicht Kieselgel filtriert, mit Cyclohexan/Aceton 2/1 nachgespült, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft und entweder radialchromatographisch oder durch Kristallisation aus Pentan-Ether gereinigt.

3.7.1. 5,7-Dimethyl-2-(trans-4-n-octyloxycyclohexyl)pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methylferrocen (4f)

310 mg (1.0 mmol) **26b** wurden mit 3 ml Thionylchlorid, 290 mg (1.0 mmol) **3** und 0.31 ml (2.2 mmol) Triethylamin umgesetzt. Das Produkt wurde radialchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Aceton, 4/1). Ausbeute, 300 mg (52%) orangefarbene Prismen vom Schmp. 80°C, R_f (Kieselgel; Pentan/Ether, 1/1) = 0.64. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3080 (w, Aryl-H), 2920,

2855 (s, Alkyl-H), 1790–1760 (s, C=O), 1230, 1100 (s, COC). UV (CH₃CN): λ_{\max} (nm) (log ϵ) 204 (4.75), 256 (4.08), 402 (2.98). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.85 (t, 3H, 17'-H), 1.19–1.42 (m, 10H, Alkyl-H), 1.51–1.57 (m, 4H, Alkyl-H), 1.72–1.84 (m, 4H, Alkyl-H), 2.03–2.09 (m, 4H, Alkyl-H), 2.29 (tt, 1H, 6'-H axial), 2.55 (s, 6H, 3'-H), 3.23 (tt, 1H, 9'-H axial), 3.43 (t, 2H, 10'-H), 3.48 (s, 2H, 5-H), 4.06 (t, 2H, 4-H), 4.11 (t, 2H, 3-H), 4.16 (s, 5H, 5'-H); ³J_{3,4} = 1.8 Hz, ³J_{6,7} = 10 Hz (aa), 4 Hz (ae), ³J_{8,9} = 10.9 Hz (aa), 4.0 Hz (ae), ³J_{10',11'} = 6.8 Hz, ³J_{16',17'} = 6.8 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.53 (q, C-3'), 14.04 (q, C-17'), 22.63 (t, CH₂), 22.87 (t, CH₂), 26.24 (t, CH₂), 29.25 (t, CH₂), 29.37 (t, CH₂), 29.46 (t, CH₂), 30.27 (t, CH₂), 31.81 (d, C-6), 32.77 (t, C-1), 67.99 (d, C-4), 68.09 (t, C-10'), 68.20 (d, C-3), 68.82 (d, C-5), 77.70 (d, C-6'), 84.09 (s, C-2), 84.98 (s, C-5'), 122.91 (s, C-1'), 139.93 (s, C-2'), 160.85 (s, C-4').

C₃₃H₄₄N₂O₃Fe. Gef.: 572.2695 (MS). Ber.: 572.2698.

3.7.2. 1,1'-Bis-(n-2-hexyl-5,7-dimethylpyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl)ferrocen (8a)

700 mg (1.7 mmol) **7** wurden mit 0.63 ml (4.5 mmol) Triethylamin und 760 mg (3.4 mmol) Hexylmalonsäuredichlorid umgesetzt. Die Substanz wurde radialchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Aceton, 4/1). Ausbeute, 171 mg (14%) hellorangefarbenes Pulver vom Schmp. 178°C (Pentan-Ether), R_f (Kieselgel; Cyclohexan/Aceton, 1/1) = 0.62. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3095, 3080 (w, Aryl-H), 2955, 2920, 2850 (s, Alkyl-H), 1675, 1652 (s, C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.86 (t, 6H, 15-H), 1.22–1.56 (m, 16H, Alkyl-H), 2.14 (t, 4H, 6-H), 2.56 (s, 12H, 3-H), 3.48 (s, 4H, 1'-H), 4.07–4.12 (m, 8H, 3',4'-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.54 (q, C-3'), 14.05 (q, C-11), 20.91 (t, CH₂), 22.57 (t, CH₂), 22.64 (t, CH₂), 28.87 (t, CH₂), 31.67 (t, C-1), 68.97 (t, C-4'), 69.29 (t, C-3'), 80.49 (s, C-2'), 85.48 (s, C-5), 122.53 (s, C-1), 139.88 (s, C-2).

C₃₁H₃₈N₄O₂Fe. Gef.: 554.2364 (MS). Ber.: 554.2354.

3.7.3. 1,1'-Bis-(n-2-benzyl-5,7-dimethylpyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl)ferrocen (8b)

820 mg (3.6 mmol) Benzylmalonsäuredichlorid wurden mit 700 mg (1.7 mmol) **7** umgesetzt und durch Radialchromatographie (Cyclohexan/Aceton, 5/1) gereinigt. Ausbeute, 876 mg (72%) orangefarbenes Pulver vom Schmp. 200–201°C (Essigester), R_f (Kieselgel, Cyclohexan/Aceton 1/1) = 0.57. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3080, 3025 (w, Aryl-H), 2930, 2885 (s, Alkyl-H), 1685, 1675 (s, C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 2.50 (s, 12H, 3'-H), 3.42 (s, 8H, 1,6'-H), 4.03 (s, 8H, 3,4-H), 7.08–7.41 (m, 10H, Aryl-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 9.61 (q, C-3'), 22.66 (t, C-1), 27.08 (t, C-6'), 69.00 (d, C-3), 69.36 (d, C-4), 80.65 (s, C-2), 85.41 (s, C-5'), 122.70 (s, C-1'), 125.79 (d, C-8'), 128.25 (d, C-9*), 128.36 (d, C-10*), 140.23 (s, C-2'), 141.44 (s, C-7'), 161.24 (s, C-4').

3.7.4. 1,1'-Bis-(5,7-dimethyl-2-(trans-4'-n-octyloxycyclohexyl)pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl)-ferrocen (**8c**)

350 mg (1.1 mmol) **26b**, wurden mit 2 ml Thionylchlorid, 200 mg (0.50 mmol) **7** und 0.31 ml (2.2 mmol) Triethylamin umgesetzt und radialchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Aceton, 2/1). Ausbeute, 66 mg (14%) kleine hellorangefarbene Kristalle vom Schmp. 156–160°C (Pentan-Dichlormethan), R_f (Kieselgel; Cyclohexan/Aceton, 1/1) = 0.71. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3070 (w, Aryl-H), 2930, 2850 (s, Alkyl-H), 1682, 1675 (s, C=O), 1225, 1100 (s, COC). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 210 (4.84), 255 (4.31), 400 (3.25). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.88 (t, 6H, 17'-H), 1.21–1.36 (m, 22H, Alkyl-H), 1.52–1.82 (m, 14H, Alkyl-H), 2.01–2.12 (m, 4H, Alkyl-H), 2.29 (tt, 2H, 10'-H axial), 2.55 (s, 12H, 3'-H), 3.23 (tt, 2H, 6'-H axial), 3.43 (t, 4H, 6'-H), 3.47 (s, 4H, 1-H), 4.08 (dd, 4H, 3-H*), 4.10 (dd, 4H, 4-H*); $^3J_{3,4} = 1.9$ Hz, $^4J_{3,4} = 1.6$ Hz, $^3J_{6',7'} = 13$ Hz (aa), $^3J_{6',7'} = 4.9$ Hz (ae), $^3J_{8',9'} = 10.9$ Hz (aa), $^3J_{8',9'} = 4.0$ Hz (ae), $^3J_{10',11'} = 6.9$ Hz, $^3J_{16',17'} = 6.7$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.57 (q, C-3'), 14.07 (q, C-17'), 22.66 (t, CH_2), 22.71 (t, CH_2), 26.25 (t, CH_2), 29.29 (t, CH_2), 29.36 (t, CH_2), 29.49 (t, CH_2), 30.28 (t, CH_2), 31.76 (d, C-6), 31.85 (t, CH_2), 32.76 (t, C-1), 68.15 (t, C-10), 69.03 (d, C-3*), 69.38 (d, C-4*), 77.71 (d, C-6'), 84.14 (s, C-2), 85.55 (s, C-5'), 122.65 (s, C-1'), 139.86 (s, C-2'), 160.90 (s, C-4'). $\text{C}_{56}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6\text{Fe}$. Gef.: 958.5274 (MS). Ber.: 958.5273.

3.7.5. 2,2'-Bis-[-5,7-dimethyl-2-(trans-4-n-pentyloxycyclohexyl)-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl]-1,1'-[3]-ferrocenophan (**16a**)

61 mg (0.26 mmol) **26b** wurden mit 0.5 ml Thionylchlorid, 54 mg (0.12 mmol) **14** und 0.07 ml (0.53 mmol) Triethylamin umgesetzt. Das Rohprodukt wurde radialchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Aceton, 2/1). Ausbeute, 47 mg (43%) orangebraune feste Substanz vom Schmp. ungefähr 75°C, R_f (Kieselgel, Cyclohexan/Aceton 2/1) = 0.64. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3070 (Aryl-H), 2920, 2860, 1688–1655 (C=O), 1222, 1208 (COC). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 213 (4.82), 257 (4.42), 390 (3.53). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.90 (t, 6H, 14'-H), 1.13–2.46 (m, 36H, Alkyl-H), 2.52 (s, 12H, 3'-H), 3.18 (d, 2H, 1-H), 3.28 (d, 2H, 1-H), 3.36 (t, 4H, 10'-H), 3.50 (m, 2H, 9'-H), 4.02 (dd, 2H, 4-H*), 4.04 (dd, 2H, 6-H*), 4.08 (t, 2H, 5-H); $^3J_{4,5} = ^3J_{5,6} = 2.6$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.4$ Hz, $^2J_{1,1} = 15.4$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.67 (q, C-3'), 14.05 (q, C-14'), 20.12 (t, CH_2), 22.57 (t, CH_2), 22.70 (t, CH_2), 25.52 (t, CH_2), 28.47 (t, CH_2), 29.89 (t, CH_2), 30.25 (t, CH_2), 32.09 (d, C-6'), 35.00 (t, C-8), 67.73 (t, C-10'), 67.95 (d, C-5), 69.07 (d, C-4*), 69.66 (t, C-6*), 72.77 (d, C-9'), 83.02 (s, C-3), 84.64 (s, C-2), 85.05 (s, C-5'), 122.16 (s, C-1'), 139.59 (s, C-2'), 161.01 (s, C-4').

3.7.6. 3,3'-Bis-[-5,7-dimethyl-2-(trans-4-n-pentyloxycyclohexyl)-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl]-1,1'-[3]-ferrocenophan (**17a**)

200 mg (0.83 mmol) **26a** wurden mit 0.5 ml Thionylchlorid, 170 mg (0.39 mmol) **15** und 0.24 ml (1.7 mmol) Triethylamin umgesetzt. Das Produkt wurde radialchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Aceton, 2/1). Ausbeute, 134 mg (38%) orangebraune feste Substanz vom Schmp. 85–87°C, R_f (Kieselgel; Cyclohexan/Aceton, 2/1) = 0.61. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3070 (w, Aryl-H), 2925, 2855 (s, Alkyl-H), 1688–1655 (s, C=O), 1105 (s, COC). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 212 (4.79), 255 (4.39), 397 (3.57). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.90 (t, 6H, 14'-H), 1.23–1.67 (m, 20H, Alkyl-H), 1.72–2.19 (m, 14H, Alkyl-H), 2.33 (tt, 2H, 6'-H axial), 2.57 (s, 12H, 3'-H), 3.22 (d, 2H, 1-H), 3.31 (d, 2H, 1-H), 3.36 (t, 4H, 10'-H), 3.49 (m, 2H, 9'-H), 3.95 (dd, 2H, 4-H*), 3.97 (t, 2H, 3-H), 4.01 (dd, 2H, 5-H*); $^2J_{1,1} = 14.9$ Hz, $^3J_{6',7'} = 11.7$ Hz (aa), 3.5 Hz (ae), $^4J_{3,5} = ^4J_{3,6} = 1.4$ Hz, $^3J_{5,6} = 2.4$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.40 (q, C-3'), 13.91 (q, C-14), 21.61 (t, CH_2), 22.42 (t, CH_2), 24.05 (t, CH_2), 25.38 (t, CH_2), 28.31 (t, CH_2), 29.74 (t, CH_2), 30.11 (t, CH_2), 31.93 (d, C-6'), 35.02 (t, C-8), 67.56 (t, C-10'), 68.54 (d, C-3*), 69.64 (d, C-5*), 69.80 (d, C-6*), 72.59 (d, C-9'), 84.44 (s, C-4), 84.80 (s, C-2), 86.34 (s, C-5'), 122.75 (s, C-1'), 139.37 (s, C-2'), 160.80 (s, C-4'). $\text{C}_{53}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_6\text{Fe}$. Gef.: 914.4645 (MS). Ber.: 914.4645.

3.7.7. 2,2'-Bis-[-5,7-dimethyl-2-(trans-4-n-octyloxycyclohexyl)-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl]-1,1'-[3]-ferrocenophan (**16b**)

210 mg (0.66 mmol) **26b** wurden mit 0.4 ml Thionylchlorid, 106 mg (0.24 mmol) **14** und 0.18 ml (1.3 mmol) Triethylamin umgesetzt; das Rohprodukt wurde durch Radialchromatographie (Cyclohexan/Aceton, 2/1) gereinigt. Ausbeute, 141 mg (59%) orangebraune feste Substanz vom Schmp. 58–75°C, R_f (Kieselgel; Cyclohexan/Aceton, 2/1) = 0.64. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3075 (w, Aryl-H), 2925, 2850 (s, Alkyl-H), 1685, 1674 (s, C=O), 1221, 1099 (COC). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) 212 (4.884), 256 (4.356), 400 (3.622). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.88 (t, 6H, 17'-H), 1.19–1.32 (m, 24H, Alkyl-H), 1.51–1.99 (m, 15H, Alkyl-H), 2.06 (dq, 4H, 8'-H äquatorial), 2.13–2.44 (m, 5H, Alkyl-H), 2.53 (s, 12H, 3'-H), 3.19 (d, 2H, 1-H), 3.23 (tt, 2H, 9'-H axial), 3.27 (d, 2H, 1-H), 3.44 (t, 4H, 10'-H), 4.03 (dd, 2H, 4-H*), 4.05 (dd, 2H, 6-H*), 4.08 (t, 2H, 5-H); $^3J_{4,5} = ^3J_{5,6} = 2.5$ Hz, $^4J_{4,6} = 1.3$ Hz, $^2J_{1,1} = 15.5$ Hz, $^3J_{8',9'} = 10.7$ Hz (aa), 3.9 Hz (ae), $^3J_{10',11'} = 6.8$ Hz, $^3J_{16',17'} = 6.8$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 9.72 (q, C-3'), 14.08 (q, C-17'), 20.16 (t, CH_2), 22.66 (t, CH_2), 22.74 (t, CH_2), 26.25 (t, CH_2), 26.95 (t, C-7), 29.28 (t, CH_2), 29.35 (t, CH_2), 29.49 (t, CH_2), 30.27 (d, C-1), 31.78 (t, CH_2), 31.85 (t, CH_2), 32.76 (t, CH_2), 35.04 (t, C-8), 68.04 (d, C-5),

68.16 (t, C-10'), 69.14 (d, C-4*), 69.70 (d, C-6*), 77.70 (d, C-9'), 83.06 (s, C-3), 84.10 (s, C-5'), 85.05 (s, C-2), 122.29 (s, C-1'), 139.81 (s, C-2'), 160.91 (s, C-4').

$C_{59}H_{82}N_4O_6Fe$. Gef.: 998.5579 (MS). Ber.: 998.5581.

3.7.8. 3,3'-Bis-[-5,7-dimethyl-2-(trans-4-n-octylcyclohexyl)-pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olat-6-methyl]-1,1'-[3]-ferrocenophan (17b)

350 mg (1.1 mmol) **26b** wurden mit 0.6 ml Thionylchlorid, 220 mg (0.5 mmol) **15** und 0.31 ml (2.2 mmol) Triethylamin umgesetzt und radialchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Aceton, 2/1). Ausbeute, 276 mg (56%) orangebraune feste Substanz vom Schmp. 68°C, R_f (Kieselgel; Cyclohexan/Aceton, 2/1) = 0.61. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3070 (w, Aryl-H), 2920, 2850 (s, Alkyl-H), 1685, 1675 (s, C=O), 1221, 1100 (s, COC). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) (log ϵ) 211 (4.99), 254 (4.48), 400 (3.48). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 0.87 (t, 6H, 17-H), 1.23–1.48 (m, 24H, Alkyl-H), 1.55 (dq, 4H, 8'-H axial), 1.65–1.83 (m, 8H, Alkyl-H), 1.90 (s, 6H, 7,8-H), 2.05 (dt, 4H, 8'-H äquatorial), 2.28 (tt, 2H, 6-H' axial), 2.57 (s, 12H, 3'-H), 3.24 (d, 2H, 1-H), 3.26 (tt, 2H, 9'-H axial), 3.31 (d, 2H, 1-H), 3.43 (t, 4H, 10'-H), 3.95 (dd, 2H, 5-H*), 3.97 (t, 2H, 3-H), 4.01 (dd, 2H, 6-H*); $^4J_{3,5} = ^4J_{3,6} = 2.0$ Hz, $^3J_{5,6} = 1.7$ Hz, $^2J_{1,1} = 15.1$ Hz, $^3J_{6,7} = 10.7$ Hz (aa), 4.5 Hz (ae), $^2J_{7,7'} = ^2J_{8,8'} = 12$ Hz, $^3J_{8,9} = 10.7$ Hz (aa), 4.0 Hz (ae), $^3J_{10,11} = 6.8$ Hz, $^3J_{16,17} = 6.8$ Hz. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 9.56 (q, C-3'), 14.03 (q, C-17'), 21.78 (t, CH_2), 22.60 (t, CH_2), 24.18 (t, CH_2), 26.20 (t, CH_2), 29.22 (t, CH_2), 29.30 (t, CH_2), 29.42 (t, CH_2), 30.22 (t, CH_2), 31.72 (d, C-1), 31.79 (t, CH_2), 32.71 (t, CH_2), 35.15 (t, C-8), 68.07 (t, C-10'), 68.65 (d, C-5), 69.78 (d, C-3*), 69.90 (d, C-6*), 77.62 (d, C-9'), 84.02 (s, C-4), 84.82 (s, C-2), 86.51 (s, C-5'), 122.83 (s, C-1'), 139.58 (s, C-2'), 160.75 (s, C-4').

$C_{59}H_{82}N_4O_6Fe$. Gef.: 998.5579 (MS). Ber.: 998.5581.

3.8. 2,3'- und 3,4'-Bis(2-chlorbenzoyl)-1,1'-[3]ferrocenophan (18 und 19)

Eine Suspension von 4.65 g (35 mmol) Aluminiumchlorid in 50 ml Dichlormethan wurde mit 4.5 ml (36 mmol) frisch dest. 2-Chlorbenzoylchlorid und einer Lösung von 2.0 g (8.8 mmol) 1,1'-[3]Ferrocenophan in 20 ml Dichlormethan versetzt, 30 min zum Rückfluß erhitzt, abgekühlt und auf Eis-Wasser gegeben. Die Phasen wurden getrennt; die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, der organische Extrakt mit Wasser und verd. Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das Produktgemisch wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel; Pentan/Dichlormethan, 1/5) aufgetrennt. Ausbeute, 305 mg (11%) dunkelrote glänzende Nadeln vom Schmp. 203–205°C, R_f (Cyclo-

hexan/Essigester, 7/1) = 0.28, **18**. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3080 (m, Aryl-H), 2910 (m, Alkyl-H), 1654, 1632 (s, C=O). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) (log ϵ) 207 (4.54), 260 (4.07), 330 (3.36), 470 (3.02). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 1.94–2.28 (m, 4H, CH_2), 2.32–2.50 (m, 1H, CH_2), 2.79–2.92 (m, 1H, CH_2), 4.30 (dd, 1H, 4-H*), 4.31 (dd, 1H, 5''-H*), 4.37 (dd, 1H, 6'-H), 4.44 (t, 1H, 5'-H), 4.52 (dd, 1H, 6''-H), 4.78 (t, 1H, 3''-H), 7.18–7.40 (m, 7H, Aryl-H), 7.47–7.54 (m, 1H, Aryl-H); $^3J_{3,4} = 2.6$ Hz, $^3J_{3,5} = 1.4$ Hz, $^3J_{4,5} = 2.6$ Hz, $^4J_{7,9} = ^4J_{7,10} = 1.4$ Hz, $^3J_{9,10} = 2.6$ Hz. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 21.97 (t, C-7'), 23.71 (t, C-7''), 35.26 (t, C-8'), 71.78 (d, C-6''), 72.48 (d, C-6'), 74.17 (d, C-4'), 75.51 (d, C-3''), 75.74 (d, C-5''), 77.17 (d, C-5'), 79.25 (s, C-3'), 80.77 (s, C-4''), 90.70 (s, C-2'), 93.05 (s, C-2''), 126.21 (d, CH), 127.05 (d, CH), 128.72 (d, CH), 129.53 (d, CH), 129.80 (d, CH), 130.44 (d, CH), 130.69 (s, C-1), 130.78 (d, CH), 130.87 (d, CH), 131.12 (s, C-1), 139.22 (s, C-2), 139.81 (s, C-2), 197.25 (s, C-1''), 200.76 (s, C-1'').

$C_{27}H_{20}O_2Cl_2Fe$. Gef.: 502.0191 (MS). Ber.: 502.0190.

$C_{27}H_{20}O_2Cl_2Fe$. Gef.: C, 64.36; H, 3.94. Ber.: C, 64.45; H, 4.01%

500 mg (19%) dunkelrote glänzende Kristalle vom Schmp. 193°C, R_f (Cyclohexan/Essigester, 7/1) = 0.15, **19**. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3075 (m, Aryl-H), 2920 (m, Alkyl-H), 1650, 1640 (s, C=O). UV (CH_3CN): λ_{max} (nm) (log ϵ) 208 nm (4.63), 232 (4.30), 282 (3.96), 490 (2.92). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.00 (s, 6H, CH_2), 4.56 (dd, 2H, 6'-H), 4.60 (t, 2H, 3'-H), 4.76 (dd, 2H, 5'-H), 7.27–7.45 (m, 8H, Aryl-H); $^4J_{2,4} = ^4J_{2,5} = 1.4$ Hz, $^3J_{4,5} = 2.7$ Hz. ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ 24.04 (t, C-7'), 34.45 (t, C-8'), 71.94 (d, C-3'), 74.91 (d, C-6'), 75.22 (d, C-5'), 80.68 (s, C-1), 92.15 (s, C-2'), 126.64 (d, CH), 129.03 (d, CH), 130.34 (d, CH), 130.69 (s, C-1), 130.92 (d, CH), 138.90 (s, C-2), 197.47 (s, C-1').

$C_{27}H_{20}O_2Cl_2Fe$. Gef.: 502.0191 (MS). Ber.: 502.0190.

$C_{27}H_{20}O_2Cl_2Fe$. Gef.: C, 64.53; H, 3.89. Ber.: C, 64.45; H, 4.76.

3.9. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 1-Benzyl-oxy-4-alkoxybenzolen

Zu einer aus 4.4 g (0.19 mol) Natrium und 200 ml Ethanol absolut hergestellten Natriumethanolatlösung wurden eine Spatelspitze wasserfreies Kaliumiodid und eine Lösung von 30 g (0.15 mol) Hydrochinonmonobenzylether in wenig Ethanol gegeben, 0.155 mol *n*-Bromalkan zugefügt und die Mischung 5 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Produkt in farblosen Blättchen aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Lösung auf 0°C gekühlt, abgesaugt, die Mutterlauge eingeeengt und erneut zur Kristallisation gebracht. Zur Rückgewinnung von nicht um-

gesetztem Hydrochinonmonobenzylether wurde die Mutterlauge mit 2 N Natronlauge versetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase angesäuert, dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, der Ether im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan/Ether (1/1) umkristallisiert.

3.9.1. 1-Benzylxy-4-pentylxybenzol (21a)

19.2 ml (0.155 mol) 1-Brompentan wurden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausbeute, 30.4 g (75%) farblose Blättchen vom Schmp. 61–62°C. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3095–3035 (w, Aryl-H), 2960–2860 (s, Alkyl-H), 1286, 1238 (s, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.90 (t, 3 H, CH₃), 1.10–1.96 (m, 6H, Alkyl-H), 3.86 (t, 2H, OCH₂CH₂), 4.97 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.71–6.98 (m, 4H, Aryl-H), 7.20–7.49 (m, 5H, Aryl-H). 5.6 g (19%) Hydrochinonmonobenzylether vom Schmp. 121°C (Lit. [56], 122–122.5°C (H₂O)).

3.9.2. 1-Benzylxy-4-octylxybenzol (21b)

27 ml (0.155 mol) 1-Bromoctan wurden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausbeute, 33.3 g (71%) farblose Blättchen vom Schmp. 68–69°C. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3070–3030 (w, Aryl-H), 2960–2840 (s, Alkyl-H), 1285, 1239 (m, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.85 (t, 3H, CH₃), 0.99–1.89 (m, 12H, Alkyl-H), 3.82 (t, 2H, OCH₂CH₂), 4.93 (s, 2H, OCH₂Bn), 6.69–6.96 (m, 4H, Aryl-H), 7.17–7.48 (m, 5H, Aryl-H). 5.3 g (18%) Hydrochinonmonobenzylether vom Schmp. 120°C (Lit. [56], 122–122.5°C (H₂O)).

3.9.3. 4-Pentylxycyclohexanol (22a)

30.2 g (0.11 mol) 21a wurden in 450 ml Ethanol gelöst, mit ungefähr 3 g hochaktivem Raney-Nickel versetzt und bei 180 atm und 160°C 7 h hydriert. Nach dem Abkühlen wurde vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und die Substanz ohne weitere Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet. Ausbeute, 20.31 g (98%) schwach rosa gefärbtes Öl. IR (Film): ν (cm⁻¹) 3500–3200 (b, OH), 2935, 2860 (Alkyl-H), 1446, 1374, 1103, 1080 (b, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H, CH₃), 1.02–2.06 (m, 14H, Alkyl-H), 2.06 (s, 1H, OH), 3.10–3.35 (m, 1H, CHOCH₂), 3.38 (t, 2H, OCH₂), 3.45–3.80 (m, 1H, CHOH).

3.9.4. 4-Octylxycyclohexanol (22b)

33 g (0.11 mol) 21b wurden ebenso wie 21a umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute, 23.4 g (93%) schwach rosa gefärbtes Öl. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3500–3200 (b, OH), 2960, 2855 (Alkyl-H), 1110–1060 (b, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.89 (t, 3H, CH₃), 1.08–

2.04 (m, 20H, Alkyl-H), 3.38 (t, 2H, OCH₂), 3.41–3.83 (m, 2H, OCH).

3.10. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4-n-Alkoxycyclohexyl-4'-toluol sulfonaten

Zu einer Suspension von 1.5 Äquivalenten Natriumhydrid (80% Dispersion in Mineralöl, zweimal mit Toluol gewaschen) in 100 ml wasserfreiem Toluol wurde unter Rühren 1.0 Äquivalent 4-n-Alkoxycyclohexanol zugetropft und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Nach Kühlung auf 0°C wurde eine Lösung von 1.2 Äquivalenten 4-Toluolsulfonsäurechlorid in 50 ml Toluol hinzugegeben, 2 h zum Rückfluß erhitzt, etwas abgekühlt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen, mehrmals mit Eiswasser gewaschen, bis dieses neutral reagierte, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand aus Pentan/Ether (2/1) umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde einer Flashchromatographie an 400 g Kieselgel (< 0.08; Laufmittel; Pentan/Ether, 9/1) unterzogen.

3.10.1. 4-n-Pentylxycyclohexyl-4-toluolsulfonat (23a und 23b)

2.25 g (75 mmol) Natriumhydrid, 9.3 g (50 mmol) 22a und 11.4 g (60 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid wurden umgesetzt. Ausbeute 4.70 g (28%) farblose Blättchen vom Schmp. 74–76°C, *R_f* (Pentan/Ether, 9/1) = 0.39. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H, 9-H), 1.21–1.98 (m, 10H, CH₂), 2.45 (s, 3H, Aryl-CH₃), 3.29 (tt, 1H, 4-H), 3.36 (t, 2H, 5-H), 4.53 (tt, 1H, 1-H), 7.33 (dd, 2H, 2'-H), 7.79 (dd, 2H, 3'-H); ³J_{1,2} = 7.6 Hz, 3.2 Hz, ³J_{3,4} = 7.6 Hz, 3.0 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 14.02 (q, C-9), 21.59 (q, Aryl-CH₃), 22.53 (t, CH₂), 27.44 (t, CH₂), 27.62 (t, CH₂), 28.18 (t, CH₂), 29.84 (t, CH₂), 68.36 (t, C-5), 74.37 (d, C-4), 80.54 (d, C-1), 127.63 (d, C-2'), 129.79 (d, C-3'), 134.76 (s, C-5'), 144.42 (s, C-1').

3.10.2. 4-n-Octylxycyclohexyl-4-toluolsulfonat (23b und 24b)

2.25 g (75 mmol) Natriumhydrid, 11.4 g (50 mmol) 22b und 11.4 g (60 mmol) 4-Toluolsulfonsäurechlorid wurden umgesetzt. Ausbeute, 4.29 g (27%) farblose Blättchen vom Schmp. 66–68°C (Pentan–Ether), *R_f* (Pentan/Ether, 9/1) = 0.17, 23b. IR (KBr): ν (cm⁻¹) 3100–3020 (w, Aryl-H), 2970, 2920, 2850 (s, Alkyl-H), 1189, 1176 (s, COC), 1081 (s, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H, 12-H), 1.24–1.37 (m, 10H, CH₂), 1.45–1.97 (m, 10H, CH₂), 2.43 (s, 3H, Aryl-CH₃), 3.29 (tt, 1H, 4-H axial), 3.36 (t, 2H, 5-H), 4.59 (tt, 1H, 1-H axial), 7.33 (dd, 2H, 2'-H), 7.80 (dd, 2H, 3'-H); ³J_{1,2} = 10.3 Hz (aa), 3.4 Hz (ae), ³J_{3,4} = 10.2 Hz (aa), 3.3 Hz (ae). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 14.07 (q, C-12), 21.59 (t,

CH₂), 22.66 (q, Aryl-CH₃), 26.29 (t, CH₂), 27.45 (t, CH₂), 28.18 (t, CH₂), 29.28 (t, CH₂), 29.47 (t, CH₂), 30.16 (t, CH₂), 31.87 (t, CH₂), 68.02 (t, C-5), 73.45 (d, C-4), 79.90 (d, C-1), 127.59 (d, C-2'), 129.75 (d, C-3'), 135.01 (s, C-4'), 144.34 (s, C-1').

C₂₁H₃₅O₄S. Gef.: 383.2228 (MS). Ber., 383.2242.

Ausbeute, 1.77 g (11%) farbloses Öl, R_f (Pentan/Ether, 9/1) = 0.14, **24b**. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.87 (t, 3H, 12-H), 1.21–1.59 (m, 20H, CH₂), 1.84–1.95 (m, 3H, Alkyl-H), 2.45 (s, 3H, Aryl-CH₃), 3.30 (tt, 1H, 4-H), 3.37 (t, 2H, 5-H), 4.53 (tt, 1H, 1-H), 7.35 (dd, 2H, 2'-H), 7.80 (dd, 2H, 3'-H); ³J_{1,2} = 8.2 Hz (aa), 3.3 Hz (ae), ³J_{3,4} = 7.6 Hz (aa), 3.1 Hz (ae).

3.11. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2-(4-n-Alkoxy-cyclohexyl)-malonaten

Zu einer Suspension von 1.7 Äquivalenten Natriumhydrid (80% Dispersion in Mineralöl, zweimal mit Toluol gewaschen) in 40 ml wasserfreiem Toluol wurden 1.4 Äquivalente Dibenzylmalonat und ungefähr 20 mg 18-Krone-6 gegeben und bis zur klaren Lösung erwärmt. Innerhalb von 0.5–1 h wurde eine Lösung von 1.0 Äquivalenten Cyclohexyl-4-toluolsulfonat in 20 ml Toluol zugetropft, 20 h zum Rückfluß erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt, mit 50 ml Ether verdünnt, dreimal mit je 5 ml 2 N Salzsäure gewaschen, mit 15 ml ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und dreimal je 10 ml Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, ein orangefarbenes Öl, durch Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Pentan/Ether, 9/1) gereinigt.

3.11.1. Dibenzyl-2-(trans-4-n-pentyloxy-cyclohexyl)-malonat (25a)

730 mg (24.0 mmol) Natriumhydrid, 5.40 g (18.9 mmol) Dibenzylmalonat und 4.60 g (13.5 mmol) **23a** wurden umgesetzt. Ausbeute, 3.41 g (56%) farbloses Öl, R_f (Pentan/Ether, 9/1) = 0.24, **25a**. IR (Film): ν (cm⁻¹) 3085, 3060, 3030 (w, Aryl-H), 2950, 2930, 2860 (s, Alkyl-H), 1750, 1730 (s, C=O), 1101 (s, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.89 (t, 3H, 11-H), 1.20–1.59 (m, 14H, CH₂), 1.78–1.86 (m, 1H, 3-H), 2.13–2.21 (m, 1H, 2-H), 3.33 (t, 2H, 7-H), 3.46 (tt, 1H, 6-H), 5.13 (s, 4H, 1'-H), 7.29–7.38 (m, 10H, Aryl-H); ³J_{5,6} = 3.8 Hz, ³J_{5,6} = 2.85 Hz, ³J_{7,8} = 6.7 Hz, ³J_{10,11} = 6.7 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 14.02 (q, C-11), 22.52 (t, CH₂), 24.98 (t, CH₂), 28.47 (t, CH₂), 29.28 (t, CH₂), 29.84 (t, CH₂), 37.13 (d, C-3), 57.72 (d, C-2), 66.84 (t, C-1'), 72.71 (d, C-6), 128.07 (d, C-3'), 128.20 (d, C-5'), 128.47 (d, C-4'), 135.52 (s, C-2'), 168.37 (s, C-1).

C₂₈H₃₇O₅. Gef.: 453.2639 (MS). Ber.: 453.2640.

Ausbeute, 380 mg (8%) farbloses Pulver, R_f (Pentan/Ether, 9/1) = 0.15, **23a**.

3.11.2. Dibenzyl-2-(trans-4-n-octyloxy-cyclohexyl)-malonat (25b)

370 mg (12.1 mmol) Natriumhydrid, 2.84 g (10.0 mmol) Dibenzylmalonat und 2.73 g (7.10 mmol) **23b** wurden umgesetzt. Ausbeute, 430 mg (16%) farblose Kristalle vom Schmp. 66–68°C, R_f (Pentan/Ether, 9/1) = 0.17, **23b**; 1.45 g (42%, 49% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial) farbloses Öl, R_f (Pentan/Ether, 9/1) = 0.13, **25b**. IR (Film): ν (cm⁻¹) 3090, 3065, 3035 (w, Aryl-H), 2930, 2855 (s, Alkyl-H), 1752, 1735 (s, C=O), 1160, 1109 (s, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H, 14-H), 0.95–1.62 (m, 17H, Alkyl-H), 1.67–2.17 (m, 3H, Alkyl-H), 3.10 (tt, 1H, 6-H axial), 3.24 (d, 1H, 2-H), 3.40 (t, 2H, 7-H), 5.14 (s, 4H, 15-H), 7.27–7.38 (m, 10H, Aryl-H); ³J_{2,3} = 8.7 Hz, ³J_{5,6} = 10.3 Hz (aa), ³J_{5,6} = 3.9 Hz (ae), ³J_{7,8} = 6.7 Hz, ³J_{13,14} = 6.5 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 14.08 (q, C-14), 22.66 (t, CH₂), 26.24 (t, CH₂), 28.71 (t, CH₂), 29.28 (t, CH₂), 29.47 (t, CH₂), 30.22 (t, CH₂), 31.84 (t, CH₂), 37.34 (d, C-3), 57.59 (d, C-2), 66.95 (t, C-1'), 68.23 (t, C-7), 76.43 (d, C-6), 128.18 (d, CH), 128.32 (d, CH), 128.54 (d, CH), 135.48 (s, C-5'), 168.25 (s, C-1).

C₃₁H₄₂O₅. Gef.: 494.3028 (MS). Ber.: 494.3030.

3.12. Diethyl-2-(4-n-octyloxy-cyclohexyl)-malonat (25c)

Zu einer aus 470 mg (20.0 mmol) Natrium und 20 ml wasserfreiem Ethanol hergestellten Natriumethanolatlösung wurden 6.1 ml (40.0 mmol) Diethylmalonat tropfenweise zugegeben. Nach Abklingen der Reaktion wurden 2.6 g (6.8 mmol) **23b** hinzugefügt. Die Mischung wurde 10 h zum Rückfluß erhitzt, danach etwas abgekühlt, das Ethanol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 50 ml Ether versetzt, die Etherphase mit Eiswasser neutral gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert. Ausbeute, 3.0 g (47%) Diethylmalonat; Siedepunkt (Sdp.), 35–37°C (0.002 Torr) (Lit. [57], 199°C (760 Torr)); 1.72 g (68%) farbloses Öl; Sdp., 155–165°C (0.002 Torr), **25c**. IR (Film): ν (cm⁻¹) 2980, 2930, 2855 (s, Alkyl-H), 1750, 1730 (s, C=O), 1105 (m, COC). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.88 (t, 3H, 14-H), 1.05–2.10 (m, 21H, Alkyl-H), 1.27 (t, 6H, 1'-H), 3.08–3.15 (m, 1H, 3-H), 3.12 (d, 1H, 2-H), 3.42 (t, 2H, 7-H), 3.46 (tt, 1H, 6-H axial), 4.19 (q, 4H, 2'-H); ³J_{2,3} = 8.8 Hz, ³J_{5,6} = 10.8 Hz (aa), ³J_{5,6} = 3.8 Hz (ae), ³J_{7,8} = 6.7 Hz, ³J_{13,14} = 6.6 Hz, ³J_{1',2'} = 7.1 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 14.08 (q, C-14), 14.14 (q, C-2'), 22.69 (t, CH₂), 26.29 (t, CH₂), 28.82 (t, CH₂), 29.32 (t, CH₂), 29.51 (t, CH₂), 30.28 (t, CH₂), 31.89 (t, CH₂), 31.94 (t, CH₂), 37.22 (d, C-3), 57.72 (d, C-2), 61.16 (t, C-1'), 68.25 (t, C-7), 77.55 (d, C-6), 168.60 (s, C-1).

C₂₁H₃₉O₅. Gef.: 371.2794 (MS). Ber.: 371.2796.

3.13. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(4-n-Alkoxy-cyclohexyl)malonsäuren

Eine Lösung des Dibenzylmalonates in 50 ml Methanol wurde mit 1 g Palladiumschwarz versetzt und bei Raumtemperatur ungefähr 3 h hydriert. Nach beendeter Hydrierung wurde die überstehende Flüssigkeit abdekantiert, 15 ml Methanol zugegeben, gerührt, erneut dekantiert und dieser Vorgang noch fünfmal wiederholt. Die vereinigten methanolischen Lösungen wurden im Vakuum zur Trockne eingengt; der Rückstand wurde aus Pentan-Ether umkristallisiert.

3.13.1. (4-n-Pentyl-oxycyclohexyl)malonsäure (26a)

2.76 g (6.1 mmol) **25a** wurden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausbeute, 1.23 g (85%) feines farbloses Pulver vom Schmp. 96–98°C. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3600–2500 (b, OH), 2930, 2860 (s, Alkyl-H), 1746, 1700 (s, C=O), 1160, 1055 (m, COC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.90 (t, 3H, 11-H), 1.10–1.58 (m, 12H, Alkyl-H), 1.86–1.93 (m, 2H, Alkyl-H), 2.07–2.18 (m, 1H, 3-H), 3.30 (d, 1H, 2-H), 3.39 (t, 2H, 7-H), 3.50–3.54 (m, 1H, 6-H); $^3J_{2,3} = 9.3$ Hz, $^3J_{7,8} = 6.7$ Hz, $^3J_{10,11} = 6.7$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 14.07 (q, C-11), 22.53 (t, CH_2), 24.86 (t, CH_2), 28.40 (t, CH_2), 29.19 (t, CH_2), 29.59 (t, CH_2), 37.24 (d, C-3), 57.30 (d, C-2), 68.02 (t, C-7), 73.02 (d, C-6), 173.73 (s, C-1).

3.13.2. (4-n-Octyl-oxycyclohexyl)-malonsäure (26b)

1.30 g (2.6 mmol) **25b** wurden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. 0.60 g (73%) feine farblose Kristalle vom Schmp. 114–115°C. IR (KBr): ν (cm^{-1}) 3580–3000 (b, OH), 2950, 2925, 2855 (s, Alkyl-H), 1787, 1709, 1689 (s, C=O), 1184, 1084 (s, COC). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.87 (t, 3H, 14-H), 1.17–1.44 (m, 14H, Alkyl-H), 1.46–1.60 (m, 2H, 2,3-H), 1.79–2.11 (m, 6H, Alkyl-H), 3.12–3.27 (m, 1H, 6-H), 3.46 (t, 2H, 7-H); $^3J_{7,8} = 6.7$ Hz, $^3J_{13,14} = 6.5$ Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 13.84 (q, C-14), 22.02 (t, CH_2), 25.71 (t, CH_2), 28.09 (t, CH_2), 28.64 (t, CH_2), 28.80 (t, CH_2), 29.68 (t, CH_2), 31.21 (t, CH_2), 31.61 (t, CH_2), 36.38 (d, C-3), 57.34 (d, C-2), 67.10 (t, C-7), 76.82 (d, C-6), 169.91 (s, C-1).

3.14. Alkalische Verseifung von Diethyl-2-(4-n-Octyl-oxycyclohexyl)-malonat (25c)

760 mg (2.0 mmol) **25c** wurden mit 500 mg Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol und 1 ml Wasser 4 h zum Rückfluß erhitzt; die Mischung wurde etwas abgekühlt, das Ethanol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand bis zur Lösung mit Wasser versetzt und unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure auf pH 1 angesäuert. Die wäßrige Lösung wurde viermal mit je 20 ml Ether extrahiert, die etherischen Phasen mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Pentan-Ether umkristallisiert.

Ausbeute, 480 mg (78%) farblose feine Kristalle vom Schmp. 115°C. Die Substanz ist mit der durch Hydrogenolyse gewonnenen Malonsäure **26b** identisch.

Literatur und Anmerkungen

- (a) A.J. Deeming, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Ebel (eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, S. 377, Pergamon, Oxford 1982; (b) P.L. Pauson, in J. Falke (ed.), *Methoden der Organischen Chemie*, E 18, Teil 1, Thieme, Stuttgart 1986.
- (a) C.R. Hauser und J.K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1246; (b) C.E. Cain, T.A. Mashburn, Jr., und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 1030; (c) B.V. Polyakov, V.P. Tverdoklebov, I.V. Tselinskii, N.M. Bakstova und G.M. Frolova, *J. Org. Chem. USSR*, 53 (1983) 1847.
- A.R. Katritzky und C.W. Rees (eds.), *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4–6, Pergamon, Oxford, 1984.
- G.P. Ellis, in E.C. Taylor (ed.), *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 47, *Synthesis of Fused Heterocycles*, Parts 1 und 2, Wiley, New York, 1987, 1992.
- M.H. Elnagdi, M. Rifaat, H. Elmoghayer und K.U. Sadek, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 48 (1990) 223.
- Pyrazolo[1,2-a]pyrazol-4-ium-3-olate [7–16].
- S. Kanemasa, K.T. Potts und G. Zvilichovski, *Abstr. 7th Int. Symp. Heterocyclic Chem., Tampa, FL, 1979*, 1979, p. 56.
- K.T. Potts, S. Kanemasa, G. Zvilichovski, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3971.
- K.T. Potts und P. Murphy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 144.
- G. Zvilichovski und M. David, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 295.
- G. Zvilichovski und M. David, *Synthesis*, (1986) 239.
- A. Böttcher, T. Debaerdemaeker, J.G. Radziszewski und W. Friedrichsen, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 895.
- K.T. Potts, P.M. Murphy und W.R. Kuehnlung, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 2889.
- T. Kappe und C. Kos, *Synthesis*, (1989) 629.
- W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.*, 35b (1980) 1002.
- B. Künkemeier-Schröder, A.-C. Koch, G. Pelzl und W. Friedrichsen, *Liq. Cryst.*, 15 (1993) 559.
- A. Böttcher, T. Debaerdemaeker und W. Friedrichsen, *Heterocycles*, 20 (1983) 23.
- A. Böttcher, T. Debaerdemaeker und W. Friedrichsen, *Heterocycles*, 20 (1983) 845.
- A. Böttcher, T. Debaerdemaeker und W. Friedrichsen, *Heterocycles*, 20 (1983) 1271.
- Bislang ist nur ein ferrocenylsubstituiertes, gekreuzt konjugiertes mesomeres Betain—und zwar vom Pyrimidiniumolattyp—beschrieben worden: T. Debaerdemaeker und W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.*, 37b (1982) 217.
- Flüssigkristalline Ferrocene sind seit längerem bekannt; sie enthalten die bekannten mesogenen Einheiten [22].
- (a) J.C. Bhatt, B.M. Fung, K.M. Nicholas und C.-D. Poon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 1439; (b) M.A. Khan, J.C. Bhatt, B.M. Fung und K.M. Nicholas, *Liq. Cryst.*, 5 (1989) 285; (c) J.C. Bhatt, B.M. Fung und K.M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 263; (d) R. Deschenaux und J.-L. Marendaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 909; (e) P. Singh, M.D. Rausch und R.W. Lenz, *Polym. Bull. (Berlin)*, 22 (1989) 247; (f) P. Singh, M.D. Rausch und R.W. Lenz, *Liq. Cryst.*, 9 (1991) 19; (g) J.C. Bhatt, B.M. Fung und K.M. Nicholas, *Liq. Cryst.*, 12 (1992) 263; (h) K.P. Reddy und T.D. Brown, *Liq. Cryst.*, 12 (1992) 369; (i) Y.G. Galyametdinov, O.N. Kadkin und I.V. Ovchinnikov,

- Bull. Russ. Acad. Sci.—Chem. Sci.*, 41 (1992) 316; (j) G.K. Johri und D. Saxena, *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, 31 (1993) 156; (k) R. Deschenaux, J.-L. Marendaz und J. Santiago, *Helv. Chim. Acta*, 76 (1993) 865; (l) R. Deschenaux, M. Rama und J. Santiago, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1993) 3293; (m) R. Deschenaux, I. Kosztics, J.L. Marendaz und H. Stoeckli-evans, *Chimia*, 47 (1993) 206; (n) N.J. Thompson, J.W. Goodby und K.J. Toyne, *Liq. Cryst.*, 13 (1993) 381; (o) Metallomesogene mit Ruthenoceneinheiten: R. Deschenaux und J. Santiago, *J. Mater. Chem.*, 3 (1993) 219
- 23 D. Lednicer und C.R. Hauser, *Org. Synth., Coll.*, 5 (1973) 434.
- 24 J. Decombe, A. Dormond und J.P. Ravoux, *C.R. Acad. Sci.*, 259 (1964) 4289.
- 25 Weitere Beispiele: (a) C.R. Hauser und J.K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 1246; (b) J. Decombe, A. Dormond und J.P. Ravoux, *C.R. Acad. Sci.*, 258 (1964) 2348; (c) B. Gautheron und J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci.*, 258 (1964) 6443; (d) A. Dormond und J. Decombe, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9 (1968), 3673.
- 26 K.L. Rinehart, Jr., A.K. Frerichs, P.A. Kittle, L.F. Westman, D.H. Gustafson, R.L. Pruett und J.E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4111.
- 27 M. Hillman und J.D. Austin, *Organometallics*, 6 (1987) 1737.
- 28 V. Ropic, K. Schlögl und B. Steinitz, *J. Organomet., Chem.*, 94 (1975) 87.
- 29 V.I. Boev und A.V. Dombrovskii, *J. Org. Chem. USSR*, 54 (1984) 1660; *Chem. Abstr.*, 101 (1984) 211402z.
- 30 S. z.B. a) D. Demus, H. Demus und H. Zschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974; (b) D. Demus und H. Zschke, *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984.
- 31 A. Werner, W. Friedrichsen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994) 365.
- 32 In diesem Zusammenhang sei auf die kürzlich publizierte Röntgenstrukturanalyse eines flüssigkristallinen Ferrocens hingewiesen [22i].
- 33 J.J.P. Stewart, in K.B. Lipkowitz und D.B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1, VCH, New York, 1990.
- 34 M.C. Zerner, in K.B. Lipkowitz und D.B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2, VCH, New York, 1991.
- 35 Ab-initio-Rechnungen an Ferrocenen: H.P. Lüthi, J.A. Ammeter, J. Almlöf und H. Faegri, *J. Chem. Phys.*, 77 (1982) 2002.
- 36 R.F. Hout, W.J. Pietro und W.J. Hehre, *A Pictorial Approach to Molecular Structure and Reactivity*, Wiley, New York, 1984.
- 37 Ein ernüchterndes Bild zeichnet D.B. Cook, *Int. J. Quant. Chem.*, 43 (1992) 197.
- 38 Dichtefunktionalverfahren [39,40] sind bislang auf Moleküle dieses und ähnlichen Typs offensichtlich noch nicht angewendet worden.
- 39 R.M. Dreizler und E.K.U. Gross, *Density Functional Theory. An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer, Berlin, 1990.
- 40 S. dazu auch K. Jankowski, in S. Wilson (ed.), *Methods in Computational Chemistry*, Vol. 1, *Electron Correlation in Atoms and Molecules* Plenum, New York, 1987.
- 41 S. z.B. J.P. Bowen, in K.B. Lipkowitz und D.B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol 2, VCH, New York, 1991.
- 42 J.M. Rudzinski und E. Osawa, *J. Phys. Org. Chem.*, 5 (1992) 382; dort Hinweise auf frühere Arbeiten.
- 43 MINDO/3, STO-3G und 3-21G-Rechnungen am Grundkörper findet man in [44].
- 44 K.T. Potts, P.M. Murphy, M.R. DeLuca und W.R. Kuehning, *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 2898.
- 45 Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem PCMODEL (V 4.0) Serena Software, Bloomington, IN, durchgeführt.
- 46 C.L. Raston und A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) 2577.
- 47 Es wurde das Programmsystem MOPAC (Version 6.0) verwendet (QCPE 455) [48].
- 48 *QCPE Bull.*, 10 (1990) 86.
- 49 W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- 50 S. dazu: M.J. Frisch, *Gaussian 92 User's Guide and Programmer's Reference*, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1992.
- 51 Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem GAUSSIAN 92 durchgeführt [52].
- 52 M.J. Frisch, G.W. Trucks, M. Head-Gordon, P.M.W. Gill, M.W. Wong, J.B. Foresman, B.G. Johnson, H.B. Schlegel, M.A. Robb, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzales, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart und J.A. Pople, GAUSSIAN 92, Revision E.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- 53 P. Ruggli, O. Leupin und A. Businger, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1941) 339.
- 54 Siehe dazu auch: T. Obikawa, Ikukawa, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03,141,274 [91,141,274]*, June 17, 1991; *Chem. Abstr.*, 115 (1991) 291395 b.
- 55 M. Hillman, L. Matyevich, E. Fujita, U. Jagwani und J. McGowan, *Organometallics*, 1 (1982) 1226.
- 56 H. Schiff, G. Pellizzari, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 221 (1883) 365.
- 57 A. Wien, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 253 (1889) 289.