

Neue Alkynylferrocene mit schwefelhaltigen Endgruppen

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades**

**Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

von

Sinem-Fatma Schmiel, geb. Taşdelen, M. Sc.

2019

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön
Korreferent: Prof. Dr. A. Kirschning
Tag der Promotion: 10.07.2019

Wow.
Owen Wilson

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von November 2015 bis Januar 2019 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, wie auch für das interessante, anspruchsvolle Thema und die freundliche Unterstützung, die ich während des Verlaufs der Arbeit erhalten durfte.

Herrn Prof. Dr. Andreas Kirschning danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. Franz Renz danke ich für die Übernahme des Amts des Drittprüfers.

Des Weiteren danke ich den ehemaligen und jetzigen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre: M. Sc. Geanne Boston, Dr. Wojciech Dziechciejweski, M. Sc. Robert Gathy, M. Sc. Lauren Heinisch, Dr. Stefan Schmitz, Dr. Thea Schubach, Dr. Oliver Sowada, M. Sc. Wing-Yin Tsang, Dr. Regina Weber und Dr. Irina Werner. Ein Dank geht auch an Ahmad Shamoun und Nils Bode, unsere fleißigen Helfer. Auch will ich meinen Praktikanten und B. Sc. Christina Schrand für die sehr gute Zusammenarbeit danken. Ein Dank geht auch an die internationalen Gastwissenschaftler, die unseren Arbeitskreis bereicherten, wie auch an die Mitglieder des AK Plettenburg.

Ein großer Dank geht an die Mitglieder der NMR- und MS-Abteilung für schnelle Messungen, Hilfestellungen und tolle Zusammenarbeit. Der Dank geht vor allem an Dr. Jörg Fohrer, Dagmar Körtje, Roswitha Reichel, Anne Schulz und Monika Rettstadt, wie auch Dr. Gerald Dräger und Andreas Schaate, die zusätzlich noch Kristallstrukturanalysen gemessen hatten.

Außerdem danke ich auch: Christine Bartetzko, Monika Griese, Annette Kandil, Ines-Britta Roloff und Mihail Astratov.

Mein größter Dank gilt meinen Freunden, meinen Eltern, Schwestern und meiner ganzen Familie. Ganz besonders danke ich aber meinem Mann David. Danke für deine Geduld, deine Unterstützung und deine Liebe, mit der du mir zu jeder Zeit beigestanden hast

Kurzfassung

Neue Alkinylferrocene mit schwefelhaltigen Endgruppen

Die Integration von Ferrocenyl-Einheiten in Oligophenyleneethynylene (OPE) durch den Ersatz von 1,4-Phenyl-Bausteinen führte in den letzten Jahren zur Herstellung neuartiger molekularer Drähte, welche potentiell interessante elektronische Eigenschaften aufweisen und näher untersucht werden müssen. Die Synthese dieser Moleküle konnte in der Vergangenheit mithilfe unterschiedlicher Kreuzkupplungsreaktionen erzielt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden molekulare Drähte hergestellt, bei denen es sich um 1,1'-disubstituierte Ferrocen-Verbindungen mit Dithiocarboxyl-Gruppen als Kontaktstellen handelt. Ferrocen-Derivate mit Dithiocarboxyl-Gruppen sind nur wenig erforscht. Außerdem weisen diese funktionellen Gruppen im Vergleich zu anderen Gruppen eine hohe Leitfähigkeit auf und sind daher von besonderem Interesse.

Die Synthese solcher Dithiocarboxyl-substituierter Ferrocen-Derivate mittels Kreuzkupplungsreaktionen erwies sich als schwierig, sodass eine andere Synthesesequenz erarbeitet wurde, welche die Dithiocarboxyl-Gruppe erst im letzten Schritt aufbaut. Die Schlüsselschritte umfassen die Bildung eines Carboxylats, welches nach der Umwandlung in ein entsprechendes Säurechlorid mit einem Thiol zum Thioester umgesetzt wurde. Der Thioester wurde abschließend mit dem LAWESSON-Reagenz in einen gewünschten Dithioester überführt. Zwei der Verbindungen konnten erfolgreich mit Goldsalzen komplexiert werden.

Außerdem wurde [2.2]-Ferrocenophan-1,13-diin erfolgreich in einer deutlich verbesserten Ausbeute von 40% hergestellt. Folgereaktionen wurden an der Verbindung getestet.

Die Darstellung von Push-Pull-Verbindungen mit Trifluormethyl-substituierten Ferrocen-Verbindungen wurde durchgeführt. Eine eingeführte Aldehyd-Gruppe kann anschließend in verschiedene, elektronenschiebende funktionelle Gruppen umgewandelt werden.

Ferrocen-Derivate, Kreuzkupplungsreaktionen, Molekulare Drähte, [2.2]-Ferrocenophan-1,13-diin, Push-Pull-Verbindungen

Abstract

New Alkynyl-Ferrocenes with Sulphurous Anchoring Groups

In the last years the integration of ferrocenyl-units in oligophenyleneethynylenes (OPE) via replacement of 1,4-phenylene units led to the synthesis of novel molecular wires, which require further investigation for their electronic properties. Cross-coupling reactions are conducted to synthesize these molecules.

In this research project several new molecular wires were synthesized. The general motif for these compounds are 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives with dithiocarboxylate groups as anchoring groups. Ferrocene derivatives with dithiocarboxylate groups have hardly been investigated. These groups show high conductivity in comparison to other common functional groups for molecular wires. Therefore it is highly desirable to synthesize such compounds.

The syntheses of dithiocarboxylate substituted ferrocene derivatives via cross-coupling reactions have proved to be inefficient. A different synthetic approach was performed, in which the dithiocarboxylate group was generated in the last step. The key steps involve the incorporation of a carboxylate group that is transformed via the respective acid chloride and a thiol to a thioester. The thioester was transformed to a dithioester with LAWESSON reagent. Two compounds were successfully transformed to gold complexes.

Furthermore [2.2]-ferrocenophane-1,13-diyne was synthesized with an improved yield of 40%. Consecutive reactions were tested.

Push-pull compounds with trifluoromethyl-substituted ferrocene derivatives were synthesized. An aldehyde group was introduced which can be transformed to several electron-donating functional groups.

Ferrocene derivatives, cross-coupling reactions, molecular wires, [2.2]-ferrocenophane-1,13-diyne, Push-Pull compounds

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
AuNP	Gold-Nanopartikel
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit (NMR und IR)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
¹³ C-NMR	¹³ C-kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
d	Dublett (NMR)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
DIPA	Diisopropylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
δ	Chemische Verschiebung
EE	Essigsäureethylester
EDG	Elektronschiebende Gruppe (<i>electron donating group</i>)
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
fc	1,1'-Ferrocenyl
¹⁹ F-NMR	¹⁹ F-kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
FTP	Gefrieren-Pumpen-Auftauen (<i>Freeze-Pump-Thaw</i>)

gef.	gefunden
ges.	gesättigt
¹ H-NMR	¹ H-kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
HOMO	Energiereichstes besetztes Molekülorbital (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
JohnPhos	[(2-Biphenyl)di- <i>tert</i> -butylphosphin]
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
M	Molar (mol/L)
m	Multipllett (NMR)
m	mittel (IR)
MCBJ	Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte (<i>mechanically controllable break junction</i>)
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
μW	Mikrowelle
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
n.b.	nicht bestimmt
NLO	Nicht-lineare Optik
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)
OPE	Oligophenylenethinylen
OTE	Oligothiophenethinylen
PE	Petrolether
ppm	Teile von einer Million (<i>parts per million</i>)
³¹ P-NMR	³¹ P-kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
s	Singulett (NMR)
s	stark (IR)
SAM	Selbstorganisierende Monoschicht (<i>self-assembled monolayer</i>)

Smp	Schmelzpunkt
t	Triplett (NMR)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAP	Tetrabutylammoniumbromid
TCNE	Tetracyanoethylen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMSE	Trimethylsilylethin
w	schwach (IR)
wss.	wässrig
Zers.	Zersetzung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Molekulare Elektronik	2
1.2. Molekulare Drähte	2
1.3. Alkinylferrocen- und Ferrocenophanverbindungen.....	6
1.4. Push-Pull-Verbindungen ausgedehnter π -Systeme	11
1.5. Zielsetzung.....	14
2. Ergebnisse und Diskussion	15
2.1. Synthese Ferrocenyl-substituierter Molekularer Drähte	15
2.1.1. Einleitung.....	15
2.1.2. Dithiocarboxyl-Endgruppen	18
2.1.3. Kreuzkupplungsreaktionen	22
2.1.4. Synthese von Molekularen Drähten	27
MCBJ-Verfahren	49
Cyclovoltammetrie	54
2.1.5. Kristallstrukturanalysen	57
2.1.6. Synthese des [2.2]-Ferrocenophan-1,13-diins (91).....	59
2.1.7. Synthese von Push-Pull-Verbindungen	63
3. Zusammenfassung und Ausblick	70
4. Experimenteller Teil	78
4.1. Allgemeines	78
4.2. Synthese von Molekularen Drähten	81
4.3. Synthese zu Push-Pull Verbindungen.....	116
5. Literaturverzeichnis	124
6. Spektrenanhang	128
7. Lebenslauf	159

1. Einleitung

Eines der wichtigsten Ziele der Elektronikindustrie ist die Miniaturisierung elektronischer Bauteile, um so die Herstellung immer kleinerer und leistungstärkerer Computer ermöglichen zu können.^[1] Gordon MOORE, Mitbegründer der Intel Cooperation, sagte bereits 1965 voraus, dass sich die Anzahl der Transistoren auf einem Silikonchip alle 18-24 Monate verdoppelt, was sich prinzipiell bewahrheitet hat (Abbildung 1).^[2]

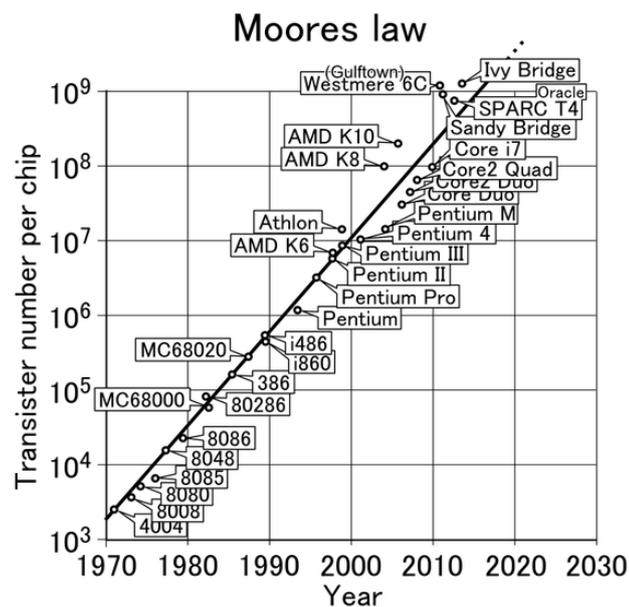


Abbildung 1: Moores Gesetz: Zeitliche Entwicklung (1970-2020) der Transistorenanzahl auf einem Silikonchip, Darstellung ausgewählter Prozessortypen.^[3]

In den letzten 50 Jahren schritt diese Entwicklung rasant voran, so dass nicht nur Vorteile wie höhere Prozessorgeschwindigkeiten oder niedrigerer Energieverbrauch, sondern auch Nachteile auftraten. Obwohl der Preis pro Transistor sinkt, steigen die Produktionskosten entsprechend zur Leistungsfähigkeit der Computerchips, so dass die Herstellung ab einem gewissen Zeitpunkt nicht mehr rentabel ist.^[4] Die Limitierung der Miniaturisierung ist aber nicht nur wirtschaftlich sondern auch physikalisch bedingt. Durch die steigende Anzahl der möglichen Rechenoperationen wird eine große Wärmemenge erzeugt, die abtransportiert werden muss, um die elektronischen Bauteile zu schonen. Daneben schaden hohe Stromdichten den Computerchips, da sie zu Rissen und Löchern in den Leiterbahnen führen kann.^[5] Aus diesen Gründen wird intensiv nach Alternativen für noch kleinere Bauelemente geforscht.

1.1. Molekulare Elektronik

Aufgrund der in Kapitel 1 erwähnten physikalischen Limitierungen ist die endlose Miniaturisierung von Computerchips selbst durch fortschreitend komplexere Technik nicht möglich. Hieraus entwickelte der Physik-Nobelpreisträger FEYNMAN bereits 1959 eine visionäre Idee, um die damals riesigen Computer in kleinerem Maßstab zu bauen. Er schlug ein neuartiges Konzept vor, Schaltkreise in der Größenordnung von 10 bis 100 Atomen herzustellen. Im Jahr 1974 stellten AVIRAM und RATNER die Donor-Acceptor-Spezies **1** mit Gleichrichtereffekt her und leisteten damit den ersten Beitrag zur Untersuchung elektronischer Eigenschaften auf molekularer Ebene. Seitdem befindet sich die molekulare Elektronik in der Grundlagenforschung und wird intensiv untersucht.^[6,7] Sie umfasst nicht nur einzelne Moleküle, sondern auch kleinere Molekülgruppen, Kohlenstoff-Nanotubes sowie metallische und halbleitende Drähte im Nanobereich. Die elektronischen Eigenschaften solcher Verbindungen wurden untersucht und auf ihre Tauglichkeit zur Anwendung für die Herstellung elektronischer Bauteile geprüft. Analog zur klassischen Gruppierung einzelner elektronischer Bauelemente kann in der molekularen Elektronik bspw. zwischen Gleichrichter, Schalter, Datenspeicher und Draht unterteilt werden.^[6] Auf einzelne Moleküle, welche als molekulare Drähte eingesetzt werden sollen, wird im folgenden Abschnitt eingegangen.

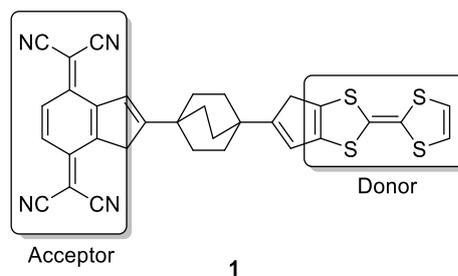


Abbildung 2: Donor-Acceptor-Spezies von AVIRAM und RATNER.^[7]

1.2. Molekulare Drähte

Eine der wichtigsten Voraussetzungen für molekulare Drähte ist die Gewährleistung des Elektronentransports, damit die einzelnen molekularen „Bauteile“ miteinander kommunizieren können. In Analogie zur makroskopischen Ebene sind hierfür molekulare Drähte erforderlich.

Aus diesem Grund wurden lineare, konjugierte Oligomere am intensivsten untersucht, da in diesen Verbindungen ein delokalisiertes π -System vorliegt.^[6]

In frühen Publikationen zu potentiellen molekularen Drähten wurden vor allem Synthesen und Studien zu physikalischen Eigenschaften von Oligomeren mit Porphyrin- und Thiophen-Einheiten durchgeführt.^[8] Die ersten Beispiele von Oligomeren mit konjugierten Dreifachbindungen wurden 1997 von TOUR *et al.* veröffentlicht (Abbildung 3). Hierbei handelt es sich um Oligothiophenethinylene (OTE, **2**) und Oligophenyleneethinylene (OPE, **3**).^[9,10]

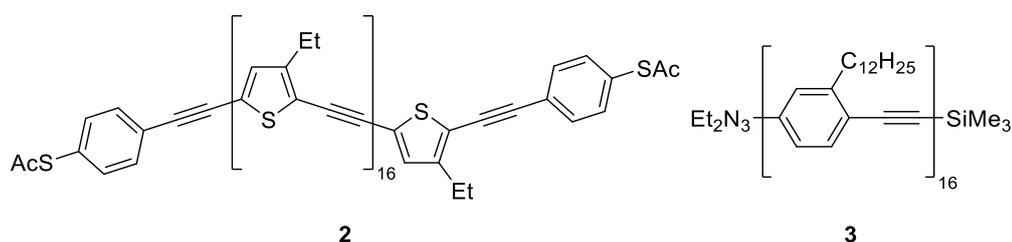


Abbildung 3: OTE **2** und OPE **3** von TOUR *et al.*^[9,10]

Eine zweite Voraussetzung für molekulare Drähte sind die Kontaktstellen (auch: *alligator clips*, *anchoring groups*). Hierbei handelt es sich um funktionelle Gruppen, die durch Adsorption den Kontakt zwischen (Gold-)Leiter und Draht herstellen. Verschiedene Beispiele sind hierfür bekannt, bspw. geschützte Thiole (Abbildung 3, links), oder aber auch Amino-, Pyridyl- und Nitril-Gruppen.^[11]

Eine Modifikation dieser Verbindungsklasse ist die Implementierung redoxaktiver Metalle wie Ruthenium in die Struktur. Ein Beispiel hierfür wurde 2018 von PATRA *et al.* gezeigt (Abbildung 4).^[12] Dies bringt den Vorteil, dass das Redoxverhalten der beiden Metallzentren u.a. mittels Cyclovoltametrie (CV) untersucht werden kann. Im Fall von **4** werden zwei reversible Ein-Elektron-Oxidationen beobachtet, die den Übergängen von $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ zu $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]$ und anschließend zu $[\text{Ru}_2^{\text{III,III}}]$ entsprechen. Ein Maß für die Bestimmung der Delokalisation ist die Differenz zwischen den reversiblen Redoxvorgängen $[\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(2) - E_{1/2}(1)]$. Die gemessenen $\Delta E_{1/2}$ -Werte von 180 mV (**4**, $n=3$) und 170 mV (**4**, $n=5$) sind hinreichend groß, um eine elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metallzentren zu bestätigen.^[12] Im Vergleich dazu weisen kurz-kettige Diruthenium(II)-Komplexe sogar einen $\Delta E_{1/2}$ -Wert von 650 mV auf. Dies weist auf

stärkere elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren hin. Vermutet wird eine stärkere elektronische Kupplung oder eine größere Coulomb-Abstoßung der Metallzentren.^[13]

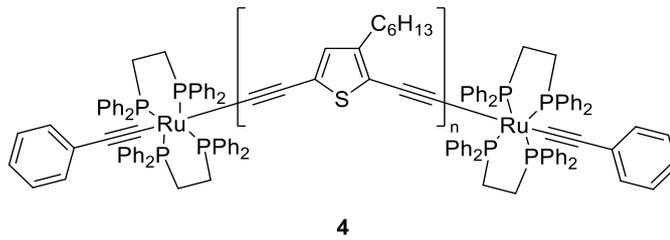


Abbildung 4: Oligomer **4** von PATRA *et al.* $n = 3, 5, 7$.^[12]

Molekulare Drähte wie die beschriebenen OPEs und OTEs haben den großen Nachteil, dass es sich bei ihnen um starre Verbindungen mit nicht flexibler Länge handelt, so dass bei festgelegtem Elektrodenabstand eine nachträgliche Anpassung des Moleküls durch Änderung der Konformation nicht möglich ist. Auch kann die Planarität der Verbindungen attraktive Wechselwirkungen zwischen den Aromaten begünstigen, das π,π -stacking. Dies führt zur Bildung von Molekülaggregaten, so dass bei elektronischen Messungen nicht ohne weiteres ermittelt werden kann, ob nur ein oder mehrere Moleküle zwischen die Elektroden adsorbiert wurden.^[14,15]

Durch die Abwesenheit von Aromaten innerhalb der Kohlenstoffketten kann der Effekt des π,π -stackings umgangen werden. Als Beispiel hierfür veröffentlichten GLADYSZ *et al.* molekulare Drähte bestehend aus terminalen Rheniumkomplexen an langen Alkinylketten mit einer Länge bis zu zehn Alkynyleinheiten (Abbildung 5). Cyclovoltammetrische Messungen zeigten, dass bei Komplexen mit kurzen Kohlenstoffketten ($n = 2$) zwei Ein-Elektron Oxidationen zu beobachten sind. Durch die Verlängerung der Alkynylkette wurde eine zunehmende Irreversibilität der Oxidation ermittelt. Die Untersuchung von Verbindung **5** mit $n = 10$ zeigte eine einzige Ein-Elektron Oxidation. Somit zeigte sich hier wie an Beispiel von PATRA *et al.* (Abbildung 4), dass eine zunehmende Kettenlänge zu einer abnehmenden Delokalisierung führte und die Metallzentren voneinander isoliert sind.^[16]

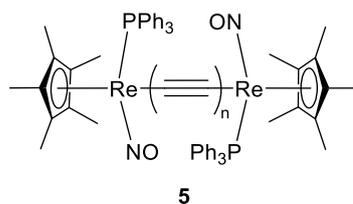


Abbildung 5: Molekularer Draht **5** von GLADYSZ *et al.* $n = 2-10$.^[16]

Um die mit steigender Kettenlänge schwächer werdende Delokalisation der π -Elektronen auszugleichen, kann zusätzlich zu den terminalen Metallzentren ein redoxaktives Metall in die Kette eingegliedert werden, so dass die elektronische Kommunikation auch bei langen Kohlenstoffketten ermöglicht ist. Dies konnten AKITA *et al.* 2018 am Polyin **6** zeigen (Abbildung 6). Bei den Liganden L handelt es sich um Trimethylphosphit-Gruppen, die zusammen mit dem Gold-Atom eine Abgangsgruppe bilden. Durch das Verlassen der Abgangsgruppe entsteht eine kovalente Bindung zwischen der Goldelektrode und der Kohlenstoffkette. Leitfähigkeitsmessungen von verschiedenen Polyin-Drähten vom Typ **6**, jedoch mit anderen Endgruppen wie Pyridyl- und Thioether-Gruppen, wiesen im Vergleich zum Polyin **6** auf niedrigere Leitfähigkeiten hin.^[17]

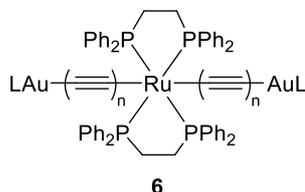
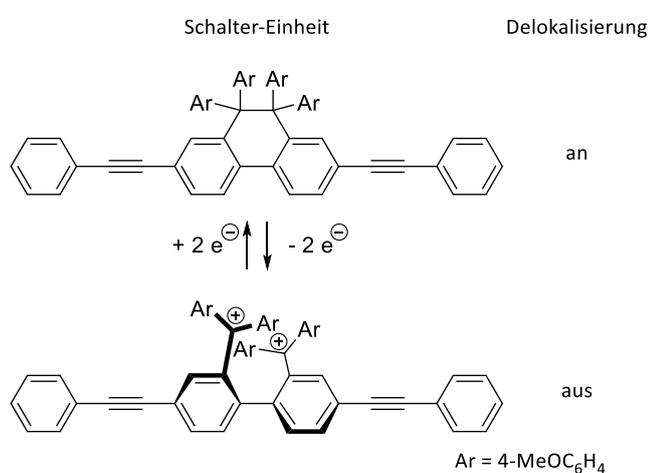


Abbildung 6: Molekularer Draht **6** von AKITA *et al.* $n = 2-4$.^[17]

Auch wenn die Polyine nicht das Problem des π,π -stackings aufweisen, sind einige dieser Moleküle dennoch aufgrund der langen Kohlenstoffketten sehr instabil und reagieren daher zu unlöslichen, nicht charakterisierten Feststoffen. Zudem wird auch von explosionsgefährlichen Polyinen berichtet.^[18] Durch sterisch anspruchsvolle Metallzentren konnte die Instabilität am Beispiel von Verbindung **6** eingedämmt werden.^[17] Dennoch bleibt weiterhin der negative Aspekt der Starrheit dieser Moleküle. Dies führt dazu, dass die Anpassung der Moleküllängen durch Änderung der Konformation an festgelegte Elektrodenabstände nicht möglich ist.^[14]

Die Arbeitsgruppen FUKUSHIMA und SUZUKI veröffentlichten 2018 molekulare Drähte, in denen Dihydrophenanthren-Einheiten integriert sind (Schema 1). Ein reversibler Zwei-Elektronen-

Transfer führt zur Ringöffnung oder -schließung des Dihydrophenanthrens. Bei einem geschlossenen Ringsystem ist das Molekül nahezu planar, so dass die Elektronen delokalisiert sind. Durch eine Oxidation findet die Ringöffnung unter Bildung eines Dikations mit stabilisierten tertiären Carbeniumionen statt (Schema 1, unten). Dies hat eine Änderung der Geometrie zur Folge: Zur Minderung der sterischen Hinderung stehen die Ringe der Biaryl-Einheit orthogonal zueinander stehen. Dadurch ist eine Delokalisierung nicht möglich und ein molekularer Draht mit integriertem Schalter liegt vor. Anhand von UV-Vis Messungen ist dieser Vorgang untersucht und bestätigt worden.^[19]



Schema 1: Molekulare Drähte mit Schaltern.^[19]

1.3. Alkynylferrocen- und Ferrocenophanverbindungen

Durch den Einsatz dreidimensionaler Moleküle, welche in ihrer Geometrie flexibel sind, könnten die negativen Eigenschaften der OPEs und OTEs, wie π,π -stacking und starre Moleküllängen, umgegangen werden.^[14] Ein Beispiel hierfür ist Ferrocen. Ferrocen ist der erste bekannte Sandwichkomplex, eine Metallkomplexverbindung welche zufällig und unabhängig durch KEALY und PAUSON,^[20] wie auch MILLER, TEBBOTH und TREMAINE^[21] in den 1950er Jahren entdeckt wurde. Ferrocen besitzt eine geringe Rotationsbarriere an der Cyclopentadienyl-Eisen-Cyclopentadienyl-Achse. Die hierdurch gegebene freie Drehbarkeit führt zur Verminderung des π,π -stackings und resultiert in einer eingeschränkten, mit einem Zollstock vergleichbaren, konformativen Flexibilität. Diese Flexibilität führt dazu, dass die Länge des Moleküls zwischen den Kontakten variiert und daher besser angepasst werden kann. Außerdem handelt es sich bei

Ferrocen um eine aromatische Verbindung, daher können Aryl-Einheiten in OPEs und OTEs durch Ferrocenyl ersetzt werden.^[14] Durch die Integration von Ferrocenyl-Einheiten in OPEs konnte auch eine gesteigerte Leitfähigkeit der so entstandenen molekularen Drähte ermittelt werden.^[22]

Das beschriebene Strukturmuster wurde 2005 von BUTENSCHÖN *et al.* zum ersten Mal publiziert (Verbindung **7**). In dem molekularen Draht befindet sich zentral ein 1,1'-substituiertes Ferrocen, welches zwei Acetyl-geschützte Thiole als Kontaktstellen aufweist (Abbildung 7).^[23] Verbindung **7** wurde über vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 18% unter Verwendung einer SONOGASHIRA- sowie einer STILLE-Kupplung erhalten.^[24] Erste Untersuchungen zu den elektronischen Eigenschaften des Moleküls wurden von der Arbeitsgruppe PFNÜR vor Kurzem begonnen.^[25]

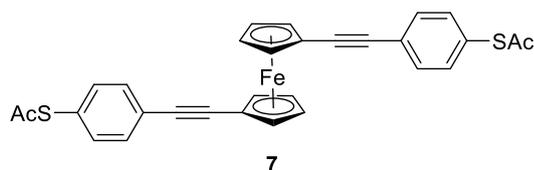
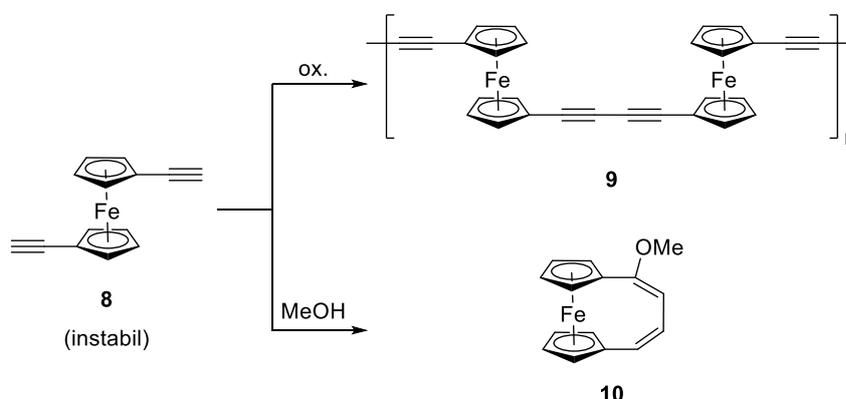


Abbildung 7: Erster molekularer Draht mit 1,1'-Ferrocenyleinheit von BUTENSCHÖN *et al.*^[23]

Die Synthese des Molekulardrahtes **7** konnte nicht durch direkte SONOGASHIRA-Kupplung von 1,1'-Diodferrocen mit *S*-(4-Ethynylphenyl)ethanthioat erfolgen, da dies nur zur Cyclo-Oligomerisierung der Alkin-Verbindung führte. Auch wurde im Vergleich zu Arylbromiden und -iodiden von einer generell niedrigeren Reaktivität des 1,1'-Diodferrocens bezüglich typischer SONOGASHIRA-Kupplungsbedingungen berichtet.^[26]

Eine Kreuzkupplung von 1,1'-Ethinylferrocen (**8**) mit Aryliodiden ist ebenfalls nicht möglich, da das 1,1'-Ethinylferrocen (**8**) instabil ist (Schema 2).^[27]



Schema 2: Spontane Polymerisation des 1,1'-Ethinylferrocens (**8**) zu Verbindung **9**^[28] oder die Umsetzung zum [n]Ferrocenophan **10**.^[29]

So finden bei der Entschützung der Vorstufe 1,1'-Bis(trimethylsilyl)ferrocen, um auf diesem Weg Verbindung **8** zu erhalten, andere Reaktionen statt. Zum einen wird vermutet, dass durch eine intermolekulare oxidative Kupplung die Bildung unlöslicher Polymere **9**^[28] möglich sei. Zum anderen entstehen in protischen Lösungsmitteln wie z.B. MeOH [n]Ferrocenophane wie z.B. **10**.^[29]

Trotz der beschriebenen Probleme zur Kupplung von Ferrocen-Derivaten konnten seit der Synthese des ersten Molekulardrahtes 2005 weitere neue Beispiele mit diesem oder ähnlichem Strukturmuster publiziert werden. So war z.B. die Durchführung von NEGISHI-Kupplungen mit 1,1'-Dibromferrocen als Startmaterial und diversen Iod-Aromaten wie 2-Iod-5-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]thiophen (vgl. Verbindung **11**) zielführend. Am Beispiel der Verbindung **11** wurde noch eine Entschützung und nachfolgend eine SONOGASHIRA-Kupplung durchgeführt.^[14,30]

Desweiteren wurden die Länge der molekularen Drähte, die eingesetzten Aromaten und ihre Anordnung, wie auch die Endgruppen variiert. Es konnten auch mehrere Ferrocenyl-Einheiten integriert werden, so dass der molekulare Draht mehr als nur eine Drehachse besitzt (Verbindungen **12-13**). Beispiele hierfür wurden von BUTENSCHÖN *et al.* publiziert (Abbildung 8), welche geschützte Thiole oder Nitrile als Endgruppen aufwiesen.^[27,30,31]

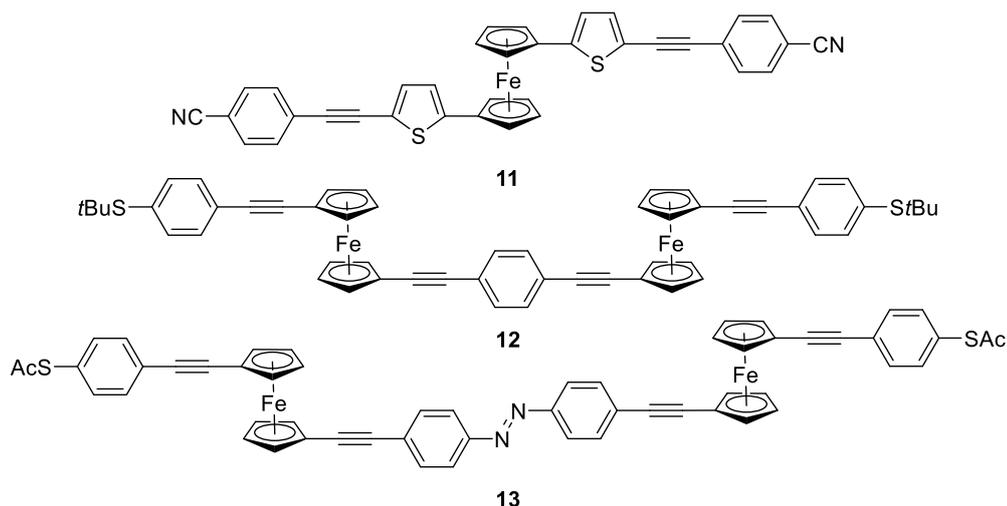


Abbildung 8: Diverse molekulare Drähte mit Ferrocenyl-Einheiten von BUTENSCHÖN *et al.*^[27,30,31]

Die Arbeitsgruppe LONG veröffentlichte 2017 lineare molekulare Drähte mit zwei miteinander verknüpften Ferrocenyl-Einheiten und Pyridin als Endgruppen (Verbindung **14**, Abbildung 9). Verbindung **14** wurde, wie auch Derivate mit Thioether-Endgruppen, cycltovoltammetrisch untersucht. Es wurde festgestellt, dass der molekulare Draht mit Pyridyl-Kontaktstellen instabil ist und während der Messung Nebenprodukte entstehen, welche sich an der Elektrode abscheiden. Dagegen wurde bei den Pyridin-freien Derivaten die beiden reversiblen Prozesse der Ferrocenyl-Einheiten beobachtet.^[32] Das Biferrocenyl-Motiv wurde auch für die Synthese cyclischer Moleküle wie **15** genutzt, welche für die Anwendung in der molekularen Elektronik untersucht werden sollen. Hierbei soll die Fähigkeit des Ferrocens genutzt werden, durch reversible Oxidation zum Ferrocenium-Ion als Redox Schalter dienen zu können.^[33]

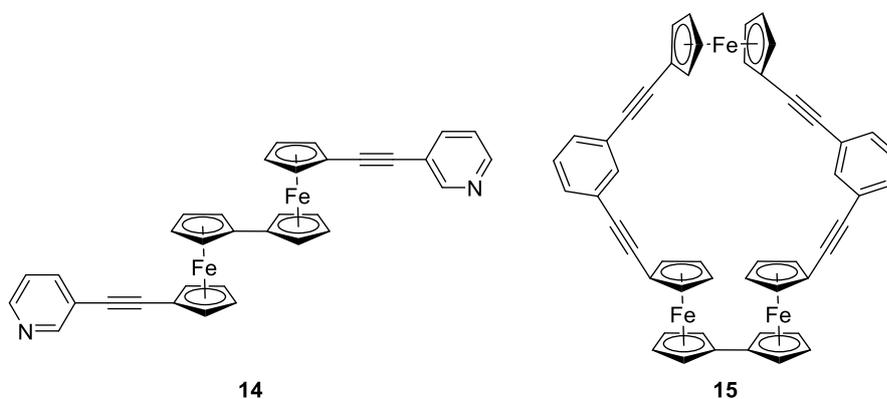


Abbildung 9: Neuartige molekulare Drähte von LONG *et al.*^[32,33]

Moleküle wie **15** gehören zur Verbindungsklasse der Ferrocenophane. Hierbei handelt es sich um Ferrocenverbindungen, deren Cyclopentadienyl-Ringe durch ein- oder mehratomige Brücken verknüpft sind. Es wird unterschieden zwischen Ferrocenophanen mit einer oder mehreren Ferrocenyl-Einheiten, so dass eine intramolekulare Verbrückung vorliegt (Verbindungen **16 – 19**, Abbildung 10). Die Verbrückungen können zwischen Cp-Ringen einer Ferrocenyl-Einheit oder zwischen Cp-Ringen mehrerer Ferrocenyl-Einheiten sein. Diese beschränken sich nicht nur auf unfunktionalisierte Kohlenstoffketten. So sind u.a. Carbonylderivate wie **20** oder auch Heteroatom-verbrückte Ferrocenophane wie **21** bekannt.^[34–36]

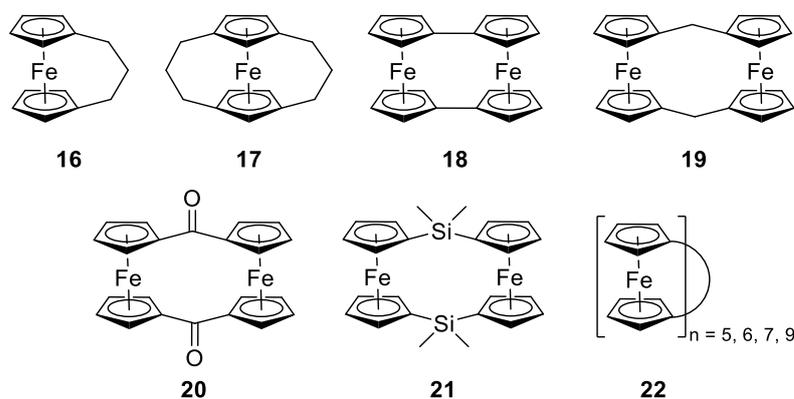
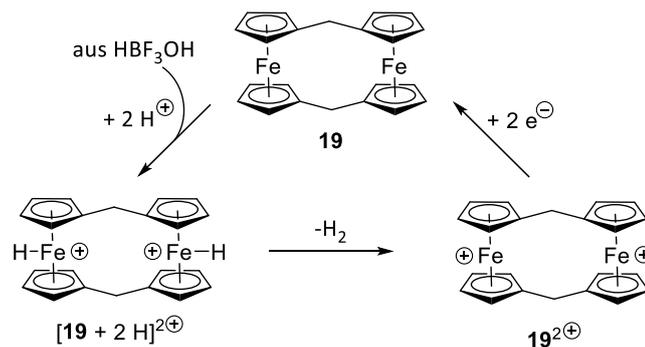


Abbildung 10: Verschiedene [n] und [n.n]Ferrocenophane.^[34,35]

Auch größere Ferrocenophane mit mehreren Ferrocenyl-Einheiten konnten synthetisiert werden. 2016 wurden Beispiele für vier Oligomere (Verbindung **22**) von LONG *et al.* publiziert, welche Ringe aus fünf, sechs, sieben oder neun Ferrocenylen bilden, die durch direkte Verknüpfung der Cp-Ringe miteinander verbunden sind.^[37]

Neben der potentiellen Nutzung der Ferrocenophane in der molekularen Elektronik zeigte vor allem Verbindung **19** interessante Eigenschaften. Wird **19** mit HBF_3OH behandelt, so findet nach einer doppelten Protonierung eine sofortige H_2 -Eliminierung statt (Schema 3). Da das hierbei entstandene Dikation leicht reduziert werden kann, besteht die Möglichkeit für einen katalytischen Prozess. Weitere katalytische Anwendungen für Ferrocenophane werden noch untersucht.^[34]



Schema 3: Katalysecyclus der H₂-Entwicklung.^[34]

1.4. Push-Pull-Verbindungen ausgedehnter π -Systeme

Eine weitere Verbindungsklasse der organischen Moleküle mit konjugierten π -Systemen sind die Push-Pull-Verbindungen. Kennzeichnend für Push-Pull-Systeme ist, dass diese mindestens einen π -Elektronendonator und einen π -Elektronenacceptor aufweisen müssen, welche über ein konjugiertes π -System verbunden sind. Durch diesen Aufbau ist ein gerichteter Elektronenfluss gewährleistet. Durch diesen intramolekularen *Charge-Transfer*-Effekt bildet sich ein neues, energetisch niedrigeres Molekülorbital mit einer zwischen HOMO und LUMO verringerten Energiedifferenz. Dadurch ist die Anregung der Elektronen des Moleküls bereits mit sichtbarem Licht möglich, dies führt dazu, dass Push-Pull-Moleküle meist farbig sind.^[38]

Im Bereich der organischen Elektronik, Optoelektronik und Photovoltaik ist die Anwendung von π -konjugierten Molekülen vielseitig. Bekannte Beispiele hierfür sind organische Feldeffekttransistoren (OFET), Leuchtdioden (OLED), photovoltaische Zellen (OPVC) und organische Farbstoffsolarzellen (DSSC). Für Push-Pull-Systeme liegt der Anwendungsbereich überwiegend in der nicht-linearen Optik (NLO). Sie finden als Chromophore mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, elektrooptische und piezochrome Materialien, photochromatische und solvatochromatische Sonden und NLO-Schalter Nutzen.^[38] Bei NLO handelt es sich um einen Effekt, der bei hohen Lichtintensitäten (bspw. beim Laser) auftritt. Die Lichteinwirkung führt bei NLO-Materialien zur Änderung ihrer optischen Eigenschaften und bewirkt die Umwandlung von Wellenlängen.^[39]

Für Elektronendonoren kommen typischerweise Substituenten mit $+I/+M$ -Effekten wie OH, NH_2 , OR, NR_2 , Heterocyclen wie Thiophen sowie Metallocene in Frage. Die meist verwendeten Acceptoren haben einen $-I/-M$ -Effekt und sind funktionelle Gruppen wie NO_2 , CN, CHO, CF_3 oder heterocyclische Gruppen wie Diazine, Benzothiazole und Imidazole. Eine Übersicht ge-läufiger Beispiele für Push-Pull-Systeme ist in Abbildung 11 dargestellt.^[38]

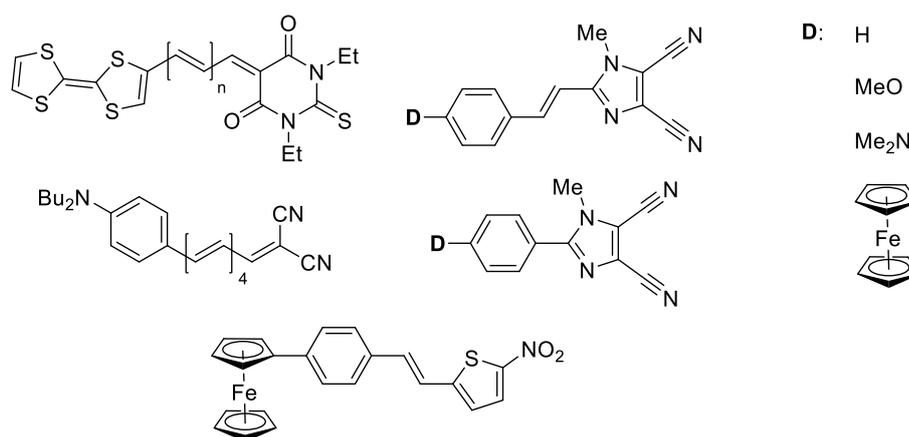


Abbildung 11: Typische Beispiele für Push-Pull Systeme.^[38]

Ferrocen übernimmt wegen seiner Redox-eigenschaften eine bedeutende Rolle als schaltbarer Elektronendonator, der zusätzlich noch eine gute Stabilität bei beiden Oxidationsstufen aufweist. Zu Metall-zu-Ligand *Charge Transfer* Verbindungen (MLCT) mit Ferrocenyl als Donor wurden bereits im Hinblick auf NLO-Materialien diverse Studien durchgeführt.^[40]

Von JANOWSKA *et al.* wurden Push-Pull-Systeme vorgestellt, welche zwei Ferrocenyl-Einheiten als Donoren, substituiert an eine Tetrazin-Gruppe, aufweisen (Abbildung 12). Tetrazin ist eine stark elektronenziehende Gruppe und dient daher als Acceptor. Cyclovoltammometrische Messungen beider Verbindungen **20** und **21** zeigten einen einzigen reversiblen Prozess für die Ferrocenyl-Einheiten. Durch die elektronenziehenden Eigenschaften des Tetrazins ist eine Delocalisierung der positiven Ladung über beide Ferrocenyl-Einheiten nicht möglich. Bei negativem Potential kann eine annähernd reversible Reduktion der Tetrazin-Einheit beobachtet werden.^[40]

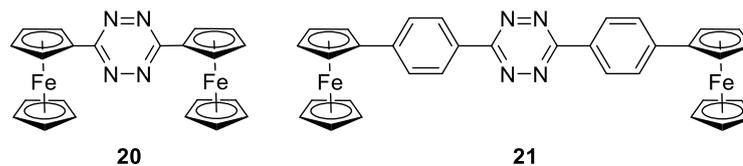


Abbildung 12: Beispiele für D-A-D Verbindungen.^[40]

Seltener sind Fälle, in der sich die Ferrocenyl-Einheit zwischen Acceptor und Donor befindet. Ein Beispiel hierfür wurde 2014 von BUTENSCHÖN *et al.* dargestellt. Zuerst wurde über eine SONOGASHIRA-Kupplung der elektronenziehende Nitroaromat eingeführt. Dies erleichterte die anschließend durchgeführte Kupplung mit 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin, so dass Verbindung **22** (Abbildung 13) erhalten wurde.^[41]

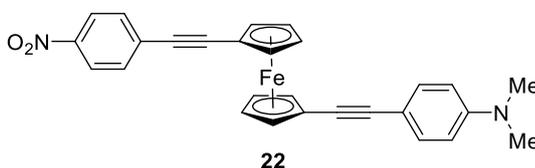


Abbildung 13: Push-Pull-System mit zentraler Ferrocenyl-Einheit von BUTENSCHÖN *et al.*^[41]

2017 wurde ein weiteres Beispiel für Push-Pull-Systeme mit einer zentralen Ferrocenyl-Einheit von den Arbeitsgruppen ITO und KATO veröffentlicht (Verbindung **23**, Abbildung 14). **23** wurde über fünf Stufen in geringen Ausbeuten von 0.2-0.6% hergestellt. Die letzte Stufe zum Endprodukt hatte Ausbeuten von nur 2-3%. Die Verbindung **23** ist als Feststoff stabil, zersetzt sich allerdings in Lösung. **23** zeigte solvatochrome Eigenschaften, lieferte aber negative Ergebnisse bei Untersuchungen zu NLO-Eigenschaften.^[42]

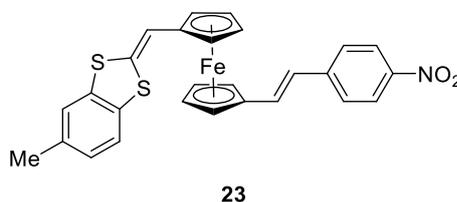


Abbildung 14: Push-Pull-System mit zentraler Ferrocenyl-Einheit von ITO und KATO *et al.*^[42]

1.5. Zielsetzung

In Kapitel 1.3. wurden die Vorteile beschrieben, die aus der Einführung von 1,1'-Ferrocenyl-Einheiten in molekulare Drähte gegenüber starren OPEs resultieren. So sind die Verbindungen nicht mehr auf zwei Dimensionen beschränkt, und negative Effekte wie das π,π -stacking werden verringert. Durch die eingeschränkte konformationelle Flexibilität, welche durch die Ferrocenyl-Einheiten gewonnen wird, können die Moleküllängen besser variiert werden. Dies führt dazu, dass weiterhin ein großes Interesse besteht, neue Moleküle dieser Verbindungsklasse zu synthetisieren.

Das Ziel ist es, auf 1,1'-disubstituierten Ferrocenyl-Einheiten basierende molekulare Drähte mit Dithiocarboxyl-Gruppen als *anchoring groups* herzustellen und zu charakterisieren. Das einfach substituierte Ferrocendithiocarboxylat ist zwar schon seit 1974 als Ligand bekannt, 1,1'-disubstituierten Derivate sind jedoch bislang nicht bekannt.^[43] Das Redoxverhalten der neuen Verbindungen soll cyclovoltammetrisch untersucht werden. Von ausgewählten Verbindungen sollen von der Arbeitsgruppe PFNÜR Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, um diese Verbindungen für einen potentiellen Einsatz als molekulare Drähte zu untersuchen.

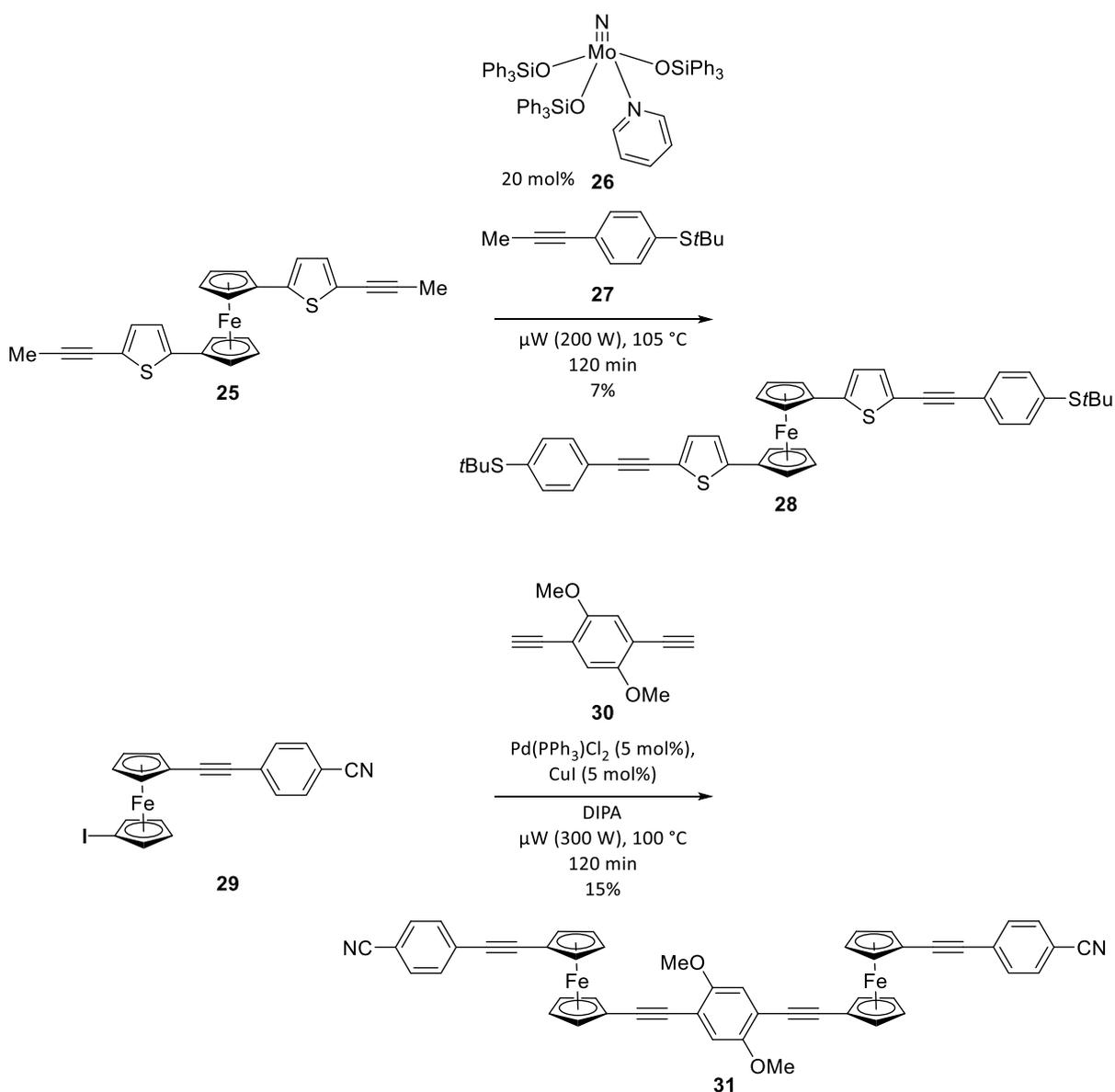
Außerdem sollen Push-Pull-Systeme mit integrierten 1,1'-Ferrocenyl-Einheiten dargestellt werden, da diese vielversprechende Eigenschaften erwarten lassen (vgl. Kapitel 1.4.). Diese Art der Push-Pull-Verbindungen sind abgesehen von den oben genannten Beispielen **22** und **23** weitestgehend unerforscht.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Synthese Ferrocenyl-substituierter Molekularer Drähte

2.1.1. Einleitung

Wie in Kapitel 1.3 bereits erwähnt, wurden ausgehend von der ersten Synthese (Verbindung **7**) eines Ferrocen-basierten molekularen Drahtes von BUTENSCHÖN *et al.* viele weitere Verbindungen dieser Klasse hergestellt. Beispiele hierfür werden in Schema 4 mit den Verbindungen **28** und **31** gezeigt.^[30,31]

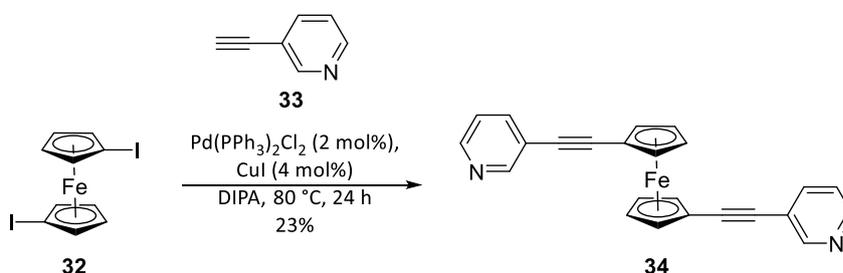


Schema 4: Syntheseroute weiterer molekularer Drähte auf Ferrocenyl-Basis von BUTENSCHÖN *et al.*^[30,31]

BUTENSCHÖN *et al.* verfolgten zur Darstellung der molekularen Drähte hauptsächlich zwei Strategien. In wenigen Beispielen wurde auf eine Alkin-Metathese als Schlüsselschritt zurückgegriffen (Schema 4, oben). Die gewünschte Verbindung **28** wurde ausgehend von **25** und 1-(*tert*-Butylsulfanyl)-4-(1-propinyl)benzol (**27**) mit dem Nitridomolybdän Komplex **26** als Katalysator in einer geringen Ausbeute von 7% hergestellt. Die niedrige Ausbeute ist auf unerwünschte Nebenreaktionen zurückzuführen. Dabei handelt es sich zum einen um die Homokupplung der Verbindung **25** (9% Ausbeute) und zum anderen um eine einfache Kupplung zwischen Verbindung **25** und **27** (29% Ausbeute). Der Nachteil der Alkin-Metathese ist, wie in diesem Beispiel dargestellt, das Auftreten von unerwünschten Produkten, weshalb diese Synthesestrategie nur in wenigen Fällen verfolgt wurde.^[31]

Die am häufigsten genutzte Synthesemethode stellt die Kreuzkupplung dar. Als Beispiel zur Herstellung der Verbindung **31** ist eine zweifache SONOGASHIRA-Kupplung mit 1-[(4-Cyanophenyl)ethinyl]-1-iodferrocen (**29**) und 1,4-Diethinyl-2,5-dimethoxybenzol (**30**) abgebildet (Schema 4, unten). Das Beispiel zeigt an dieser Stelle, dass auch Vertreter mit mehreren Ferrocenyl-Einheiten hergestellt wurden. Dies führt durch die dazu gewonnene konformationelle Flexibilität zu einer höheren Anpassungsfähigkeit in der Moleküllänge.^[30]

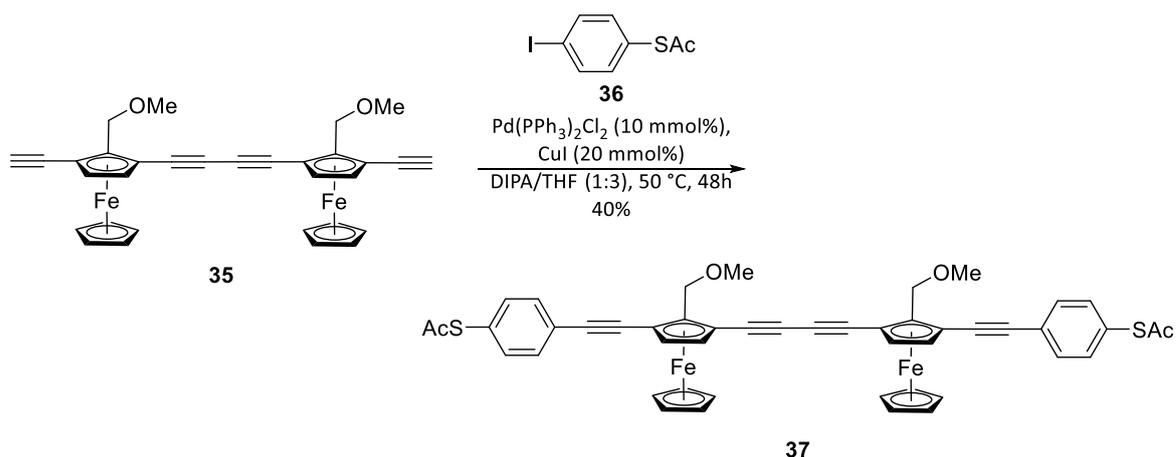
Ein weiteres Beispiel für die Synthese von molekularen Drähten über SONOGASHIRA-Kupplungen ist in Schema 5 gezeigt. LONG *et al.* starteten mit mit 1,1'-Diiodferrocen (**32**) zur Synthese eines 1,1'-disubstituierten Ferrocens. Das disubstituierte Produkt **34** wurde mit einer relativ geringen Ausbeute von 23% erhalten. Die Ausbeute kann damit erklärt werden, dass das Startmaterial **32** nicht vollständig umgesetzt und in 38% reisoliert wurde.^[44]



Schema 5: Synthese der Verbindung **34** von LONG *et al.* über eine SONOGASHIRA-Kupplung.^[44]

Abgesehen von 1,1'-disubstituierten Ferrocenyl-Einheiten sind auch Beispiele mit einem 1,2,3-Substitutionsmuster bekannt, wie YUAN *et al.* zeigen konnten (Schema 6). In diesem Fall wurde

von reduziertem intermolekularem π,π -stacking berichtet. Für die Darstellung der Verbindung **37** wurde eine vierstufige Synthese mit abschließender SONOGASHIRA-Kupplung durchgeführt. Die Kupplungsreaktion mit dem schwefelhaltigen Aromaten **36** ergab Verbindung **37** in einer Ausbeute von 40%. Mit 4-Iodpyridin wurde zwar eine höhere Ausbeute von 89% erzielt. Es zeigte sich jedoch, dass die molekularen Drähte mit Pyridyl-Endgruppen weniger stabil sind im Vergleich zu Verbindung **37** und sich in Lösung langsam zersetzen.^[45]



Schema 6: Synthese der Verbindung **37** von YUAN *et al.* über eine SONOGASHIRA-Kupplung.^[45]

Bei den oben gezeigten Verbindungen wurden unterschiedliche Endgruppen verwendet. Der Schwerpunkt lag vor allem auf der Verwendung von geschützten Thiolen oder Nitrilen als Endgruppen. In Kapitel 1.2. wurden *anchoring groups* als eine wichtige Voraussetzung für molekulare Drähte genannt. Die funktionellen Gruppen dienen zur Kontaktherstellung durch Adsorption zwischen (Gold-)Leiter und Draht. Schwefelkontakte tendieren zur Chemisorption an Gold, so dass zum Teil sogar Deformationen an den Gold-Elektroden entstehen können. Schwächere funktionelle Gruppen wie Amine gehen meist Physisorptionen ein. WANDLowski *et al.* verglichen die gängigsten *anchoring groups* durch die Synthese und Leitfähigkeitsmessung simpler Moleküle (Abbildung 15). Die Messungen ergaben eine Abnahme der Leitfähigkeit mit folgender Reihenfolge: SH > NH₂ > Py >> CN. Dabei sind die Werte der zuerst genannten Endgruppen relativ ähnlich und die Leitfähigkeit der Nitril-Gruppe mit Abstand die niedrigste.^[11]

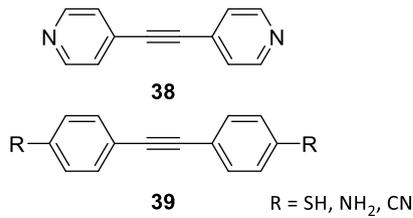


Abbildung 15: 1,2-Diphenylethin Derivate mit unterschiedlichen Endgruppen von WANDLOWSKI *et al.*^[11]

SCHÖNENBERGER *et al.* konnten anhand vergleichender Leitfähigkeitsmessungen mit dem Austausch von Thiol-Gruppen durch Dithiocarboxyl-Gruppen eine deutliche Steigerung der Leitfähigkeit feststellen. Für die Messungen wurden molekulare Drähte mit einem Benzodifuran-Kern und den beiden zu vergleichenden Endgruppen synthetisiert (Abbildung 16).^[46]

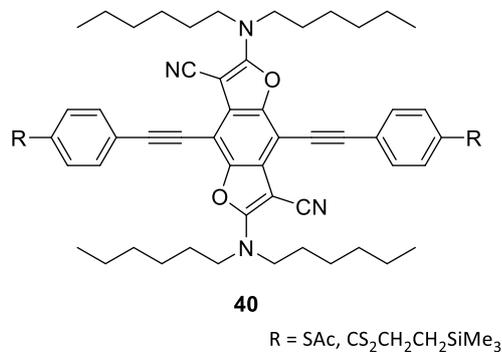


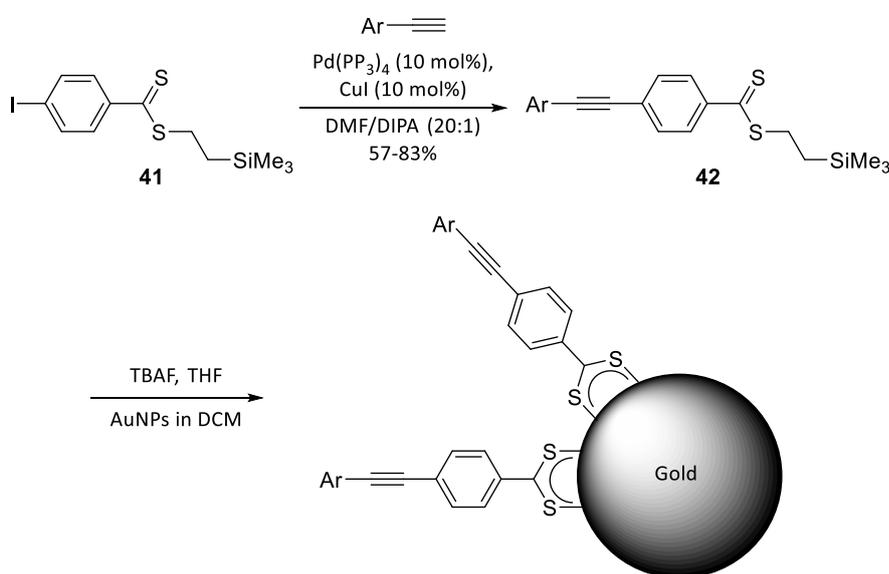
Abbildung 16: Benzodifuran Derivate mit zwei verschiedenen Schwefel-Endgruppen von SCHÖNENBERGER *et al.*^[46]

2.1.2. Dithiocarboxyl-Endgruppen

WANDLOWSKI *et al.* zeigten mit ihren Untersuchungen, dass schwefelhaltige *anchoring groups* im Vergleich zu anderen Endgruppen besser geeignet sind. Durch die vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen zwischen Thiol- und Dithiocarboxyl-Endgruppen von SCHÖNENBERGER *et al.* konnte die bessere Leitfähigkeit der Dithiocarboxyl-Gruppen festgestellt werden.^[11,46] Daher wird in dieser Arbeit der Fokus auf die Synthese 1,1'-disubstituierter Ferrocenyl-Verbindungen mit Dithiocarboxyl-Endgruppen gesetzt.

Weitere Arbeitskreise haben das Potential von Dithiocarboxyl-Endgruppen ebenfalls erkannt. 2007 publizierten THERIEN *et al.* die mehrstufige Synthese von funktionalisierten 1,2-Diphe-

nylethinen wie Verbindung **42** (Schema 7). Der abschließende Schritt erfolgte über eine SONO-GASHIRA-Kupplung von **41** und resultierte in zufriedenstellenden Ausbeuten (57-83%). *THERIEN et al.* nutzten zur Schützung der Dithiocarboxyl-Gruppe eine Trimethylsilylethyl-Schutzgruppe. Nach der Entschützung der Dithiocarboxyl-Gruppen mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) konnten die Verbindungen **42** an Gold-Nanopartikel (AuNP) adsorbieren. Mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) konnte die Funktionalisierung der Gold-Nanopartikel mit den 1,2-Diphenylethin-Derivaten bestätigt werden. Ein Nanopartikel soll demnach aus etwa 329 Gold-Atomen bestehen und schätzungsweise 81-86 Moleküle von **42** adsorbieren an einen Nanopartikel.^[47]



Schema 7: Darstellung von des 1,2-Diphenylethin-Derivates **42** und funktionalisierter Gold-Nanopartikel.^[47]

Basierend auf den vorangegangenen Resultaten konnten *THERIEN et al.* 2014 weiterführende Ergebnisse durch die Synthese des Porphyrin-Derivates **43** (Abbildung 17) erzielen. Die Porphyrin-Verbindung weist ein ähnliches Substitutionsmuster wie Verbindung **40** auf. Die Derivate der Verbindung **43** unterscheiden sich nur an den Endgruppen. So hat der molekulare Draht entweder jeweils zwei Thioacetal- oder Dithiocarboxyl-Gruppen.^[48]

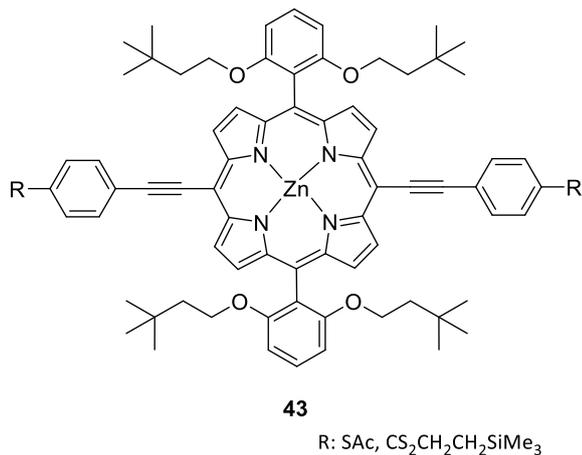


Abbildung 17: Porphyrin-Derivate **43** von THERIEN *et al.*^[48]

Anhand von MCBJ-Messungen (*mechanically controllable break junction*)^[49] wurden die Leitfähigkeiten der beiden Derivate untersucht. Die Messung des Dithiocarboxyl-Porphyrins **43** (R = CS₂CH₂CH₂SiMe₃) ergab eine zehnmal höhere Leitfähigkeit im Vergleich zum Thiol-Porphyrin. Einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat das Adsorptionsverhalten. Geringere Leitfähigkeiten treten vor allem auf, wenn die Dithiocarboxyl-Endgruppen nicht gleichmäßig bidentat, sondern bidentat/monodentat oder monodentat/monodentat, an die Gold-Oberfläche adsorbieren (Abbildung 18).^[48]

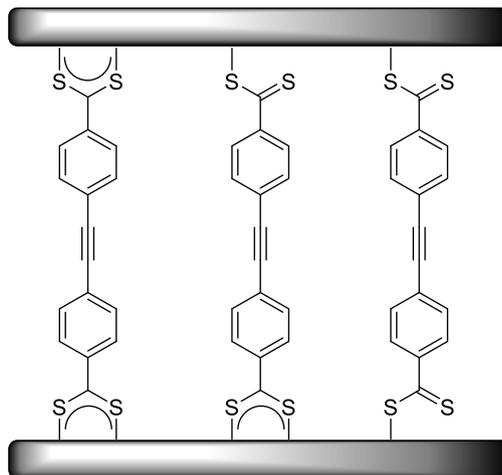
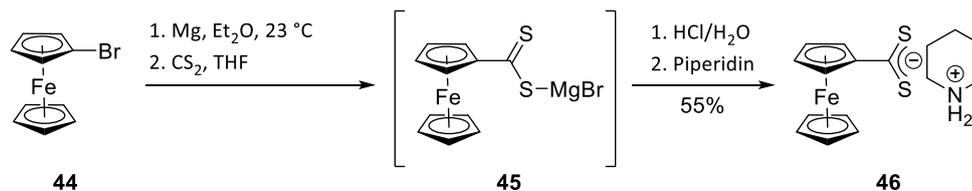


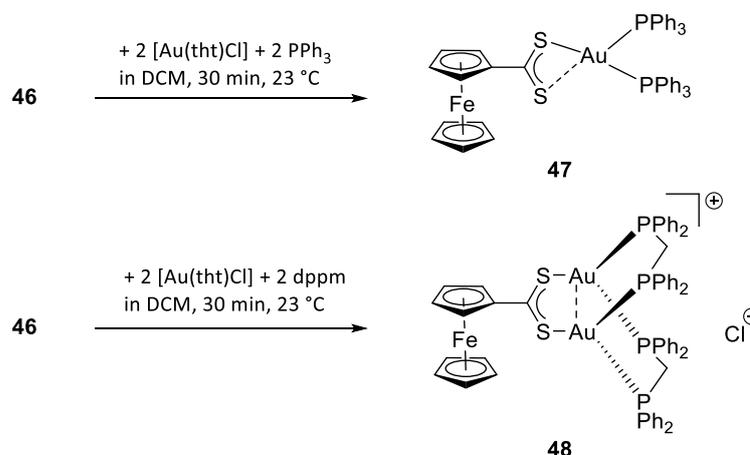
Abbildung 18: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsarten der Dithiocarboxyl-Gruppe.^[48]

Erste Arbeiten zu gold-komplexierten Ferrocendithiocarboxylaten und ihrer strukturellen Charakterisierung wurden von ROESKY *et al.* publiziert (Schema 8). Die Synthese des Ferrocendithiocarboxylats erfolgte mit Bromferrocen (**44**) über eine GRIGNARD-Reaktion. Das Produkt **46** wurde durch Ausfällen mit Piperidin als Salz erhalten.^[50]



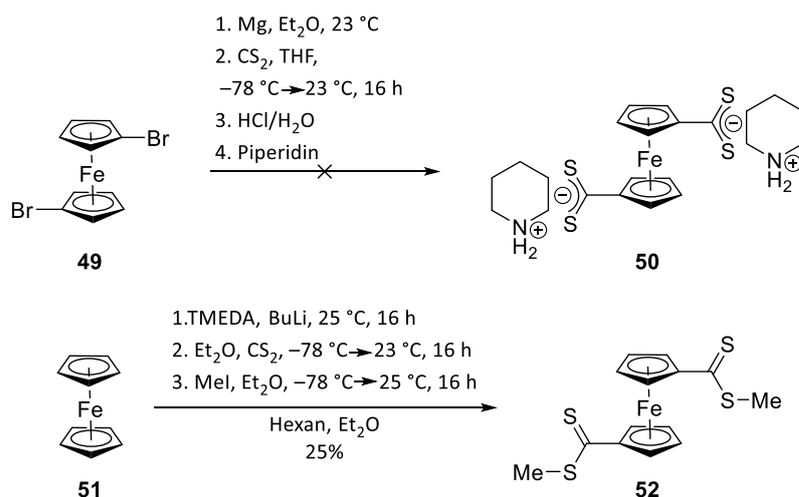
Schema 8: Synthese der Verbindung **46** über GRIGNARD-Reaktion.^[50]

Chlor(tetrahydrothiophen)gold(I) wurde zusammen mit vier verschiedenen Phosphenen eingesetzt, um so unterschiedliche Gold-Komplexe wie **47** und **48** zu erhalten (Schema 9). Die Strukturen, welche je nach Phosphin in unterschiedlichen Koordinationsverhalten resultierten, wurden über Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Zumeist sind Gold(I)-Komplexe zweifach koordiniert, in diesen Untersuchungen wurden jedoch trigonal-planare Koordinierungen ermittelt. Das Redoxverhalten wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Gold-Komplexe irreversible Oxidationsprozesse eingehen. Es wurde auch eine Kupfer(I)-Spezies vorgestellt.^[50]



Schema 9: Darstellung unterschiedlicher Goldkomplexe von ROESKY *et al.*^[50]

Die zweifache Substitution mit Dithiocarboxyl-Endgruppen an Ferrocenen ist nicht literaturbekannt. Vorbereitende Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit führten zur Synthese von Verbindung **52** (Schema 10). Dies sollte zuerst über die gleichen Reaktionsbedingungen erfolgen, die von ROESKY *et al.* (Schema 8) angewandt wurden, mit dem Unterschied, dass 1,1'-Dibromferrocen (**49**) verwendet wurde, um die disubstituierte Verbindung **50** zu erhalten. Da dies nicht zum gewünschten Produkt führte, wurde **51** dilithiiert, mit Kohlenstoffdisulfid versetzt und die Reaktion mit Iodmethan beendet, um so **52** als Alternative zu erhalten.^[24]



Schema 10: Synthese zu Verbindung **52** von TAŞDELEN.^[24]

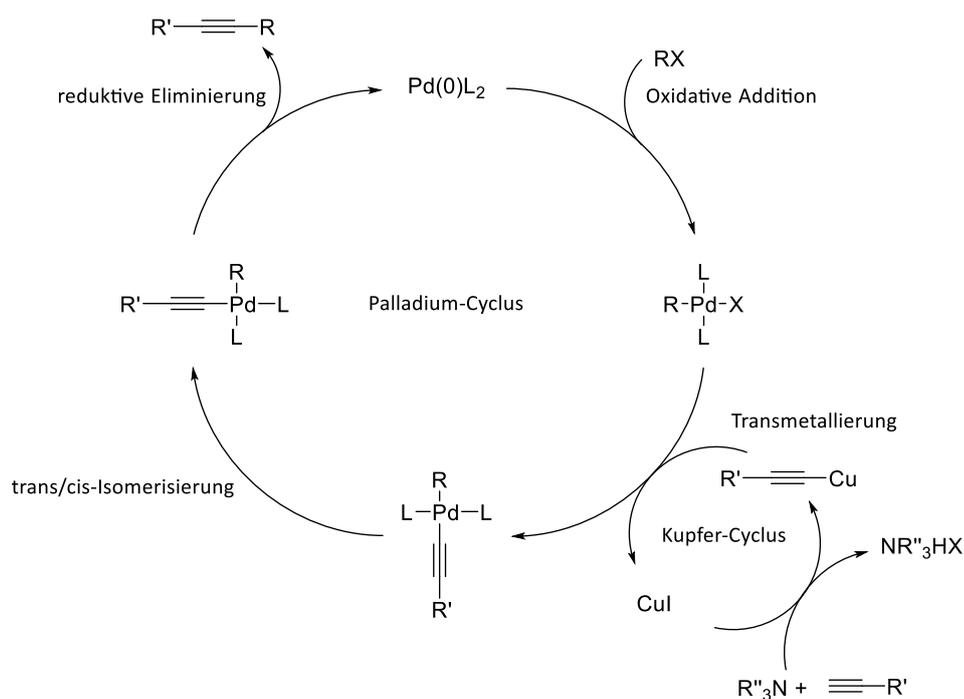
2.1.3. Kreuzkupplungsreaktionen

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Synthese verschiedener molekularer Drähte Kreuzkupplungsreaktionen durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einer der wichtigsten Methoden zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, wofür 2010 der Nobelpreis in Chemie vergeben wurde.^[51] Bei den in der Arbeit meist genutzten Vertretern handelt es sich um die SONOGASHIRA- und die NEGISHI-Kupplung, welche hier näher betrachtet werden.

Die SONOGASHIRA-Kupplung wurde 1975 publiziert und wird als die Weiterentwicklung der STEPHENS-CASTRO-Kupplung betrachtet. Es handelt sich um eine Reaktion, in der terminale Alkine und Arylhalogenide unter Palladium- sowie Kupferkatalyse miteinander gekuppelt werden.^[52] Im Gegensatz zur STEPHENS-CASTRO-Kupplung ist bei der SONOGASHIRA-Kupplung keine stöchiometrische Herstellung eines Kupferalkinyls notwendig,^[53] da diese Species *in situ* unter katalytischen Mengen eines Kupfersalzes gebildet wird.^[52]

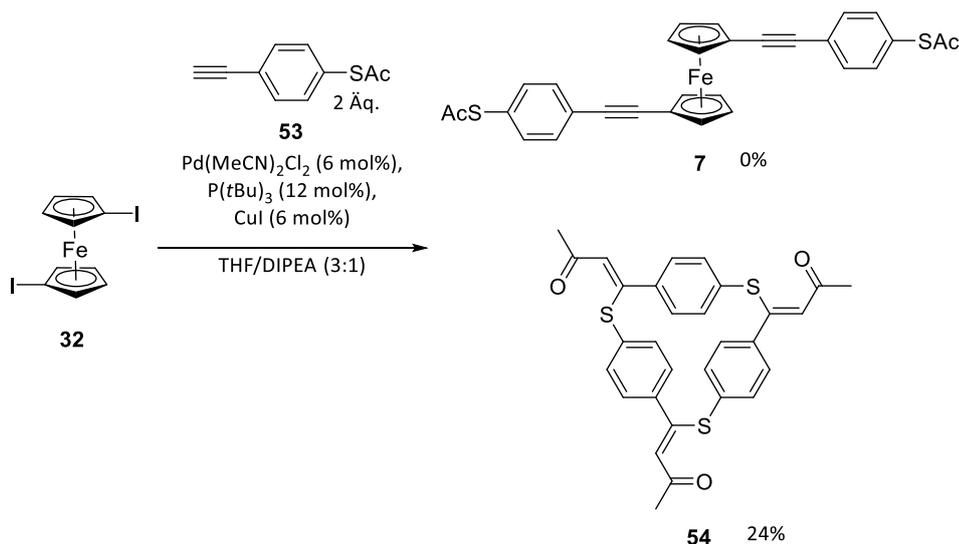
Der Katalysecyclus der Kupplungsreaktion (Schema 11) setzt sich aus zwei Cyclen zusammen: Dem Palladium- und dem Kupfer-Cyclus. Der Palladium-Cyclus startet mit der Aktivierung des Katalysators zur aktiven Spezies Pd(0)L₂. Der darauffolgende Schritt ist eine oxidative Addition des Arylhalogenids. Hierbei handelt es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, welcher vom Halogen abhängig ist. Reaktionen mit X = Iod sind schneller als mit

Chlor, da die Bindungsenergie der Iod-Kohlenstoffbindung niedriger ist. Daraufhin findet eine Transmetallierung mit dem *in situ* gebildeten Kupferalkinyl des Kupfer-Cycluses statt. Durch eine *trans/cis*-Isomerisierung stehen die Liganden in *cis*-Stellung zueinander. Mit der nachfolgenden reduktiven Eliminierung wird das Alkinyl-Kupplungsprodukt gebildet und der Katalysator freigesetzt.^[54,55]



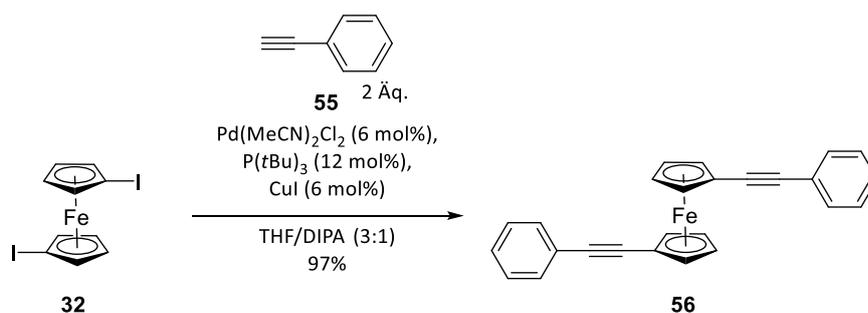
Schema 11: Mechanismus der SONOGASHIRA-Kupplung.^[54,55]

Die SONOGASHIRA-Kupplung wurde bereits an vielen Substraten angewendet,^[56] wobei Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Ferrocenen eher selten sind. In Kapitel 1.3. wurde die Synthese von Verbindung **7** beschrieben, die durch SONOGASHIRA-Kupplung an 1,1'-Diodferrocen nicht erfolgen konnte. LONG *et al.* zeigten, dass das schwefel-haltige Alkin **53** die Kupplung erschwert und stattdessen eine Cyclo-Trimerisierung eingeht (Schema 12). Der Ausgangspunkt für die unerwartete Bildung von **54** ist die oxidative Addition des Pd-Katalysators in die C-S-Bindung des Thioesters **53**. Durch die Transmetallierung und reduktive Eliminierung erfolgt anschließend die Acetyl-Alkin-Kupplung. Eine konjugierte Addition einer Schwefel-Spezies führt dann zum dargestellten Substitutionsmuster.^[26]



Schema 12: Unerwartete Reaktion des Alkins **53** zum Cyclo-Trimer **54**.^[26]

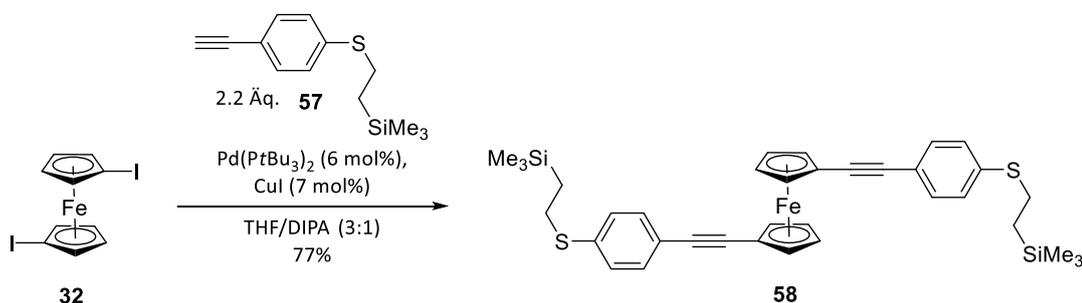
Die Anwendung derselben Reaktionsbedingungen mit Ethynylbenzol (**55**) statt *S*-(4-Ethynylphenyl)ethanthioat (**53**) führte zur erfolgreichen Synthese des 1,1'-disubstituierten Ferrocenyls **56** mit einer sehr guten Ausbeute von 97% (Schema 13). Für die Optimierung der Reaktion wurden 14 verschiedene Phosphor-Liganden eingesetzt. Die meisten führten nicht zur Umsetzung zum Produkt oder nur zu Ausbeuten von unter 5%. Tri-*tert*-butylphosphin war der einzige Ligand, der zu einem exzellenten Ergebnis führte.^[26]



Schema 13: SONOGASHIRA-Kupplung mit 1,1'-Diiodferrocen (**32**).^[26]

Ein weiteres Beispiel für eine SONOGASHIRA-Kupplung an 1,1'-Diiodferrocen lieferten ebenfalls LONG *et al.* (Schema 14). Die Reaktionsbedingungen ähneln stark dem Beispiel aus Schema 13, mit dem Unterschied, dass ein anderer Palladium-Katalysator eingesetzt wurde und kein zusätzlicher Phosphor-Ligand nötig war. Statt einer Pd(II)-Verbindung, welche zunächst *in situ* zu Pd(0) reduziert und vom eingesetzten P(*t*Bu)₃ koordiniert wird (vgl. Schema 13), wird hier direkt Pd(P(*t*Bu)₃)₂ eingesetzt, welches aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen

hinreichend stabil ist. Die Reaktionsbedingungen sind mild, es wurden keine konkurrierenden Nebenreaktionen oder Entschützungen festgestellt.^[57]



Schema 14: Weitere SONOGASHIRA-Kupplung von LONG *et al.*^[57]

Die SONOGASHIRA-Kupplung ist auch mit Alkynyl-Verbindungen mit Heteroaromaten wie 3-Ethynylpyridin möglich und lässt die Synthese unterschiedlich 1,1'-disubstituierter Ferrocenyl-Verbindungen wie **59** und **60** zu (Abbildung 19).^[57]

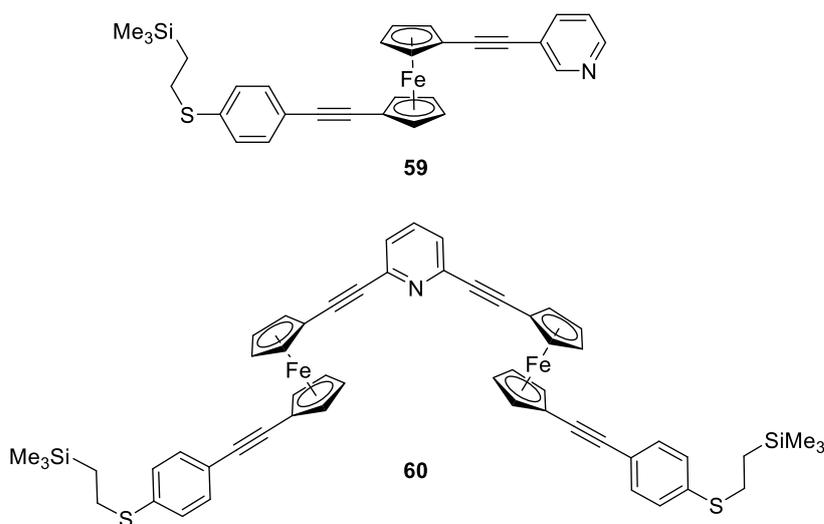
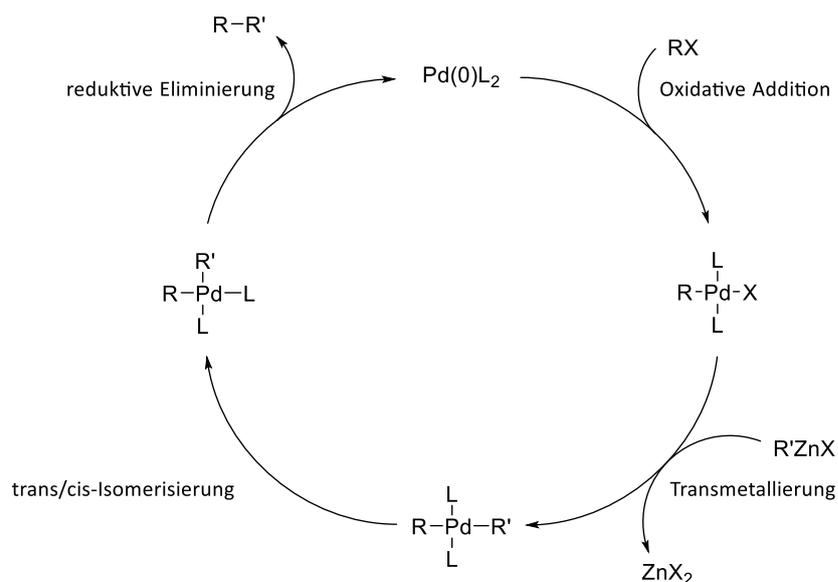


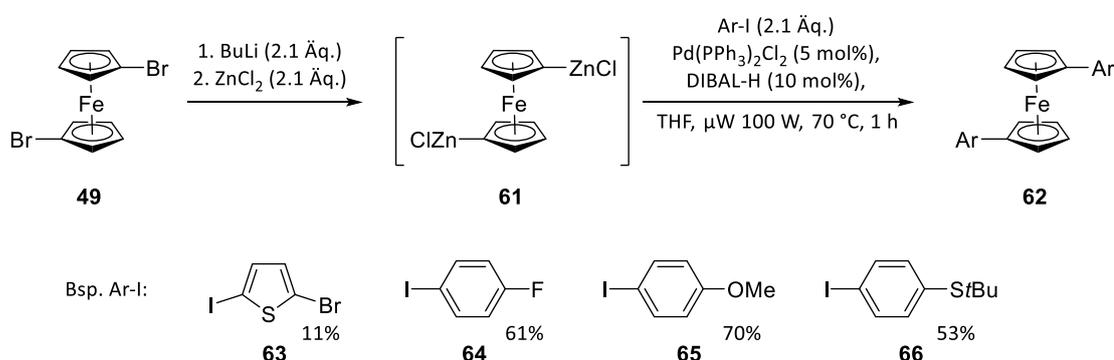
Abbildung 19: Weitere SONOGASHIRA-Produkte von LONG *et al.*^[57]

Zwei Jahre nach der erstmaligen Publikation einer SONOGASHIRA-Kupplung wurde eine weitere Variante der palladium-katalysierten Kreuzkupplung berichtet. Der Katalyse-Cyclus der NEGISHI-Kupplung (Schema 15) hat wie die SONOGASHIRA-Kupplung einen ähnlich ablaufenden Palladium-Cyclus.^[58] Der Unterschied der beiden Kupplungsreaktionen befindet sich im Transmetallierungsschritt, der bei der NEGISHI-Kupplung mit einem Zinkorganyl erfolgt. Die Produkte der Negishi-Kupplung sind Aryl-Aryl verknüpft.^[59]



Schema 15: Vereinfachte schematische Darstellung der NEGISHI-Kupplung.^[59]

Eine alternative Vorgehensweise zur Synthese von molekularen Drähten mit 1,1'-Ferrocenyl-Verbindungen wurden von BUTENSCHÖN *et al.* vorgestellt (Schema 16). Es wurden NEGISHI-Kupplungen durchgeführt, um so unterschiedliche Aryliodide (**63-66**) an 1,1'-Dibromferrocen (**49**) zu koppeln. Sowohl elektronenreiche (**65** mit OMe), elektronenarme (**64** mit F) als auch heteroaromatische Verbindungen wie **63** konnten erfolgreich eingesetzt werden. Verbindungen wie **62** konnten noch durch nachfolgende Kupplungsreaktionen erweitert werden, bspw. wenn der Aromat mit einem Halogenid funktionalisiert ist (vgl. **63**). Dieser Ansatz war neu, da bis zu dem Zeitpunkt die Synthese von Ferrocenyl-Verbindungen mit direkter Alkin-Substitution im Vordergrund stand.^[14]



Schema 16: NEGISHI-Kupplung nach BUTENSCHÖN *et al.*^[14]

2.1.4. Synthese von Molekularen Drähten

Wie in Kapitel 2.1.2. beschrieben zeigten Dithiocarboxyl-Gruppen im Vergleich zu anderen *anchoring groups* in Leitfähigkeitsmessungen bessere Resultate, und daher ist es von besonderem Interesse, diese in Ferrocen-Derivate einzuführen.

Xanthogenat-Gruppen sind als *anchoring groups* zwar literaturbekannt, aber selten untersucht worden. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung **67**, dargestellt von GOTHELF *et al.*^[60,61]

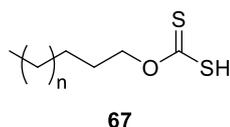
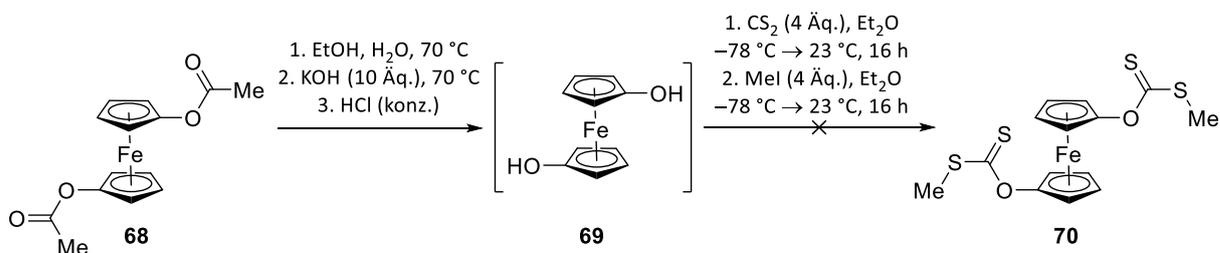


Abbildung 20: Aliphatisches Xanthogenat von GOTHELF *et al.* ($n = 4, 6, 8$).^[60,61]

Untersuchungen zum Chemisorptionsverhalten von **67** an Gold-Elektroden zeigten, dass diese leichter desorbieren als vergleichbare Thiole, was auf die geringe Stabilität der Xanthogenat-Gruppe zurückzuführen wäre.^[61] Da es jedoch keine literaturbekannten Beispiele zu 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten mit Xanthogenat-Gruppen gibt, ist es von Interesse, derartige Verbindungen zu synthetisieren. Hierzu wurde 1,1'-Diacetoxyferrocen (**68**)^[62] hergestellt, um so durch Verseifung 1,1'-Ferrocendiol (**69**) zu erhalten (Schema 17). **69** wurde aufgrund dessen Luftempfindlichkeit^[63] nicht isoliert, sondern direkt weiter verwendet. Da der Reaktionsverlauf den Beobachtungen der Literaturvorschrift entsprachen, kann davon ausgegangen werden, dass **69** hergestellt wurde. Der letzte Schritt zur Umsetzung zum Xanthogenat **70** verlief jedoch nicht erfolgreich. Vermutlich entstanden mehrere Zersetzungsprodukte von **69**, da eine komplexe Reaktionsmischung erhalten wurde.

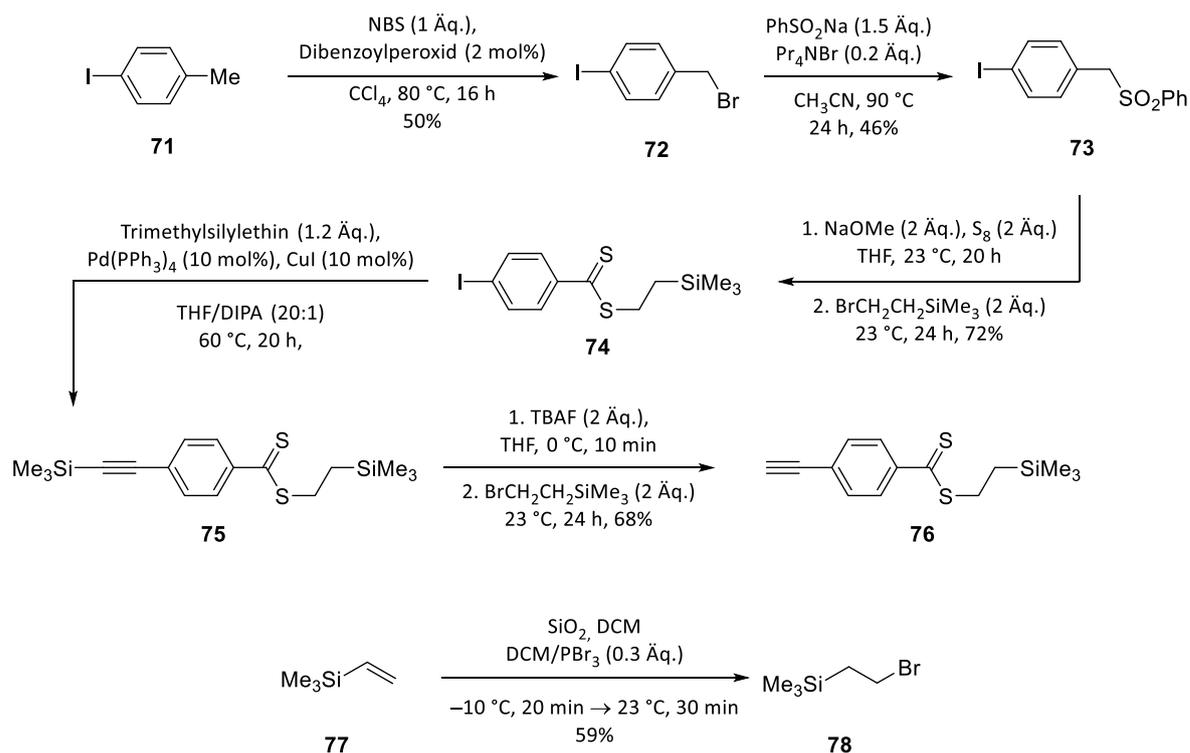


Schema 17: Syntheseroute zur Darstellung des Xanthogenats **70**.

Ein weiterer Versuch zur Synthese von **70** (nicht gezeigt) erfolgte durch Entschützung von **68** mit Butyllithium (BuLi) oder Methyllithium (MeLi) und anschließender Versetzung mit Kohlenstoffdisulfid (CS₂) und Iodmethan. Auch durch die Variation der Entschützung konnte zwar das 1,1'-Ferrocendiol (**69**), jedoch aber nicht das Xanthogenat **70** erhalten werden. In allen durchgeführten Versuchen wurden vermutlich komplexe Reaktionsmischungen von Zersetzungsprodukten erhalten.

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist die Synthese von Dithiocarboxyl-substituierten Ferrocen-Derivaten. Die Endgruppe wurde in Abschnitt 2.1.2. näher beschrieben. Die Herausforderung besteht darin, dass mit Dithiocarboxyl-Gruppen substituierte Aromaten NEGISHI-Kupplungen vergleichbar zu Schema 16 oder SONOGASHIRA-Kupplungen (vgl. Schema 14) durchgeführt werden sollten. 1,1'-disubstituierte Ferrocendiyle mit Dithiocarboxyl-Gruppen sind bisher nicht literaturbekannt, daher ist die Synthese dieser Verbindungen von besonderem Interesse.

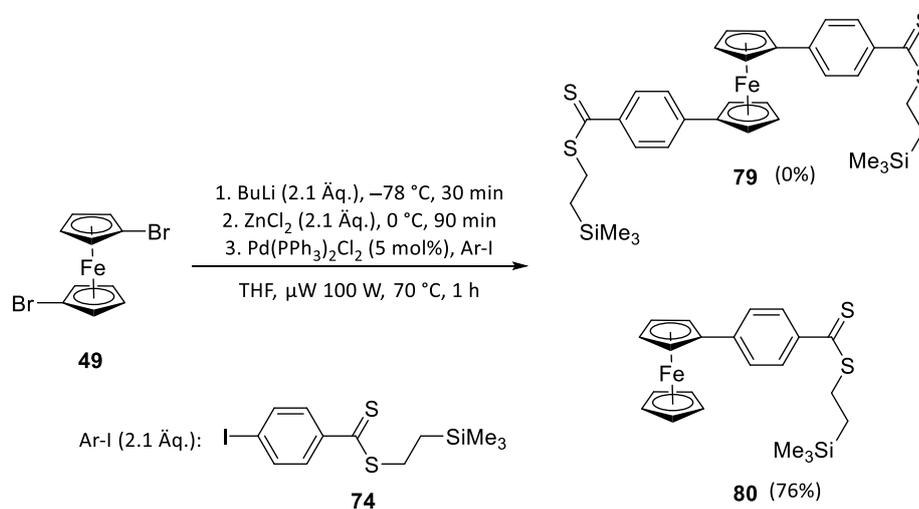
Dazu wurden die Verbindungen **74** und **76** nach THERIEN *et al.* mit leichter Modifikation der Vorschrift synthetisiert und sollten als Bausteine für nachfolgende Reaktionen dienen (vgl. Schema 18).^[47] Für die Darstellung des von THERIEN genutzten Startmaterials **72** wurde 4-Iodtoluol (**71**) mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid über eine radikalische Bromierung zu **72** umgesetzt.^[64] Der Mechanismus des nächsten Schrittes zur Synthese von **73** ist nicht vollständig aufgeklärt. Einen Vorschlag bieten MASSON *et al.* mit einem elektrophilen Angriff des elementaren Schwefels auf das im basischen Milieu gebildete Carbanion.^[65] Die Schutzgruppe **78** für den Syntheseschritt wurde nach Vorschrift von RONDEAU *et al.* hergestellt.^[66] Im Gegensatz zu THERIEN *et al.* konnte die fünfte Stufe, die Darstellung von **76**, nur unter Einsatz des doppelten Äquivalents an Schutzgruppe **78** zufriedenstellend in einer Ausbeute von 68% durchgeführt werden.



Schema 18: Synthese der Bausteine **74** und **76**^[47,64] und Darstellung der Schutzgruppe **78**.^[66]

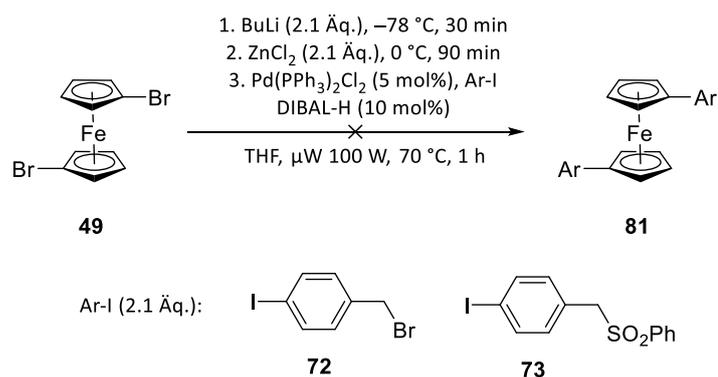
Nach der Herstellung von Verbindung **74** wurde eine NEGISHI-Kupplung nach der Vorschrift von BUTENSCHÖN *et al.* durchgeführt,^[14] um die 1,1'-disubstituierte Ferrocenyl-Verbindung **79** zu erhalten (Schema 19). Die Reaktion führte jedoch nicht zum 1,1'-disubstituierten Produkt **79**, sondern zu der monosubstituierten Verbindung **80**. Da der Brom-Substituent des 1,1'-Dibromferrocens (**49**) im Produkt **80** nicht aufzuweisen ist, muss die Insertion des Zinks vollständig stattgefunden haben. Wenn die Reaktion durch Erhitzen im Ölbad durchgeführt wurde, konnte das monosubstituierte Ferrocen **80** in einer Ausbeute von 32% erhalten werden. Unter Mikrowellenbestrahlung konnte die Ausbeute von **80** auf 76% gesteigert werden.^[67] Dies ist ein weiteres Beispiel für den positiven Einfluss von Mikrowellenstrahlung als Heizmethode auf die Ausbeute. Mithilfe der Mikrowellenbestrahlung wird das Reaktionsgemisch in wesentlich kürzerer Zeit erhitzt. Die Mikrowellen wirken direkt auf die Komponenten der Reaktionsmischung, die Wärmeleitfähigkeit des Reaktionsgefäßes ist hierbei irrelevant. Voraussetzung für die effektive Energieübertragung der Mikrowellenstrahlung ist das Vorliegen eines Dipolmoments der Lösungsmittelmoleküle.^[68]

Unter beiden Heizmethoden war keine 1,1'-disubstituierte Verbindung nachzuweisen. Dies könnte auf eine energetische Barriere der zweiten Kupplung hinweisen, die selbst mithilfe der Mikrowellentechnik nicht überwunden werden konnte.^[67]



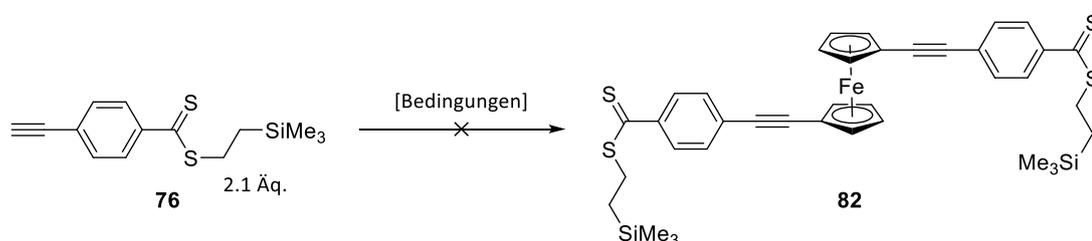
Schema 19: Synthese der Verbindung **80** über NEGISHI-Kupplung.^[67]

Da die NEGISHI-Kupplung mit **74** nicht zum gewünschten Produkt **79** führte, wurden weitere Kupplungsreaktionen mit den Vorstufen (vgl. Schema 18) nach THERIEN und mit 1,1'-Dibromferrocen (**49**) durchgeführt (Schema 20). Geplant war, **72** an Ferrocen zu koppeln, um so die Transformation vom Brom-Substituenten zur Dithiocarboxyl-Gruppe am bereits gekuppelten Molekül durchzuführen. Die Vermutung lag nah, dass die Kupplungsreaktionen wegen der Dithiocarboxyl-Gruppe erschwert sind. Die Kupplungsreaktionen mit den Aromaten **72** und **73** erzielten keine Umsetzung. Die Insertion zwischen die Kohlenstoff-Bromid-Bindung von **49** fand statt, da nach der Reaktion Ferrocen (**51**) isoliert wurde. **XB** wurde zersetzt und konnte nicht nachgewiesen werden. Der Aromat **73** hingegen wurde durch die NEGISHI-Kupplung nicht umgesetzt und konnte reisoliert werden.^[67] Somit könnten auch in diesen Beispielen elektronische Effekte die oxidative Addition an **72** und **73** erschweren und die Umsetzung zu der Zielverbindung verhindern.



Schema 20: Versuche von weiteren 1,1'-disubstituierten Ferrocenyl-Verbindungen.^[67]

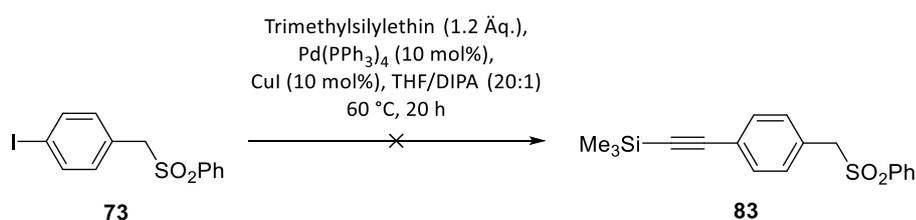
Mit dem Alkin **76** sollten SONOGASHIRA-Kupplungen zur Synthese von **82** durchgeführt werden (Schema 21). Dafür wurden zwei verschiedene Reaktionsbedingungen von NEGISHI *et al.*^[69] und LONG *et al.*^[57] angewandt (vgl. Schema 14). Bei der Reaktion von NEGISHI *et al.* handelt es sich um eine Modifikation der NEGISHI-Kupplung, mit der wie in der SONOGASHIRA-Kupplung Alkine an Aromaten gekuppelt werden können, wobei nicht Alkinylkupfer- sondern Alkinylzink-Verbindungen zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionsbedingungen der Arbeitsgruppe LONG wurde bereits erfolgreich an 1,1'-Diiodferrocen (**32**) und schwefelhaltigen Aromaten angewendet (Schema 14).



Schema 21: Versuch der Synthese von **82**. Bedingungen: a) 1,1'-Diiodferrocen (**32**, 1.0 Äq.), Pd(PtBu₃) (6 mol%), CuI (7 mol%), THF/DIPA (2:1), 60 °C, 2 d.^[57] oder b) 1. THF, DIPA (2.1 Äq.), BuLi (2.1 Äq.), 0 °C, 10 min, 2. ZnCl₂ (2.1 Äq.), -78 °C, 10 min, 3. 1,1'-Diiodferrocen (**32**, 1.0 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (5 mol%), 60 °C, 44 h.^[69]

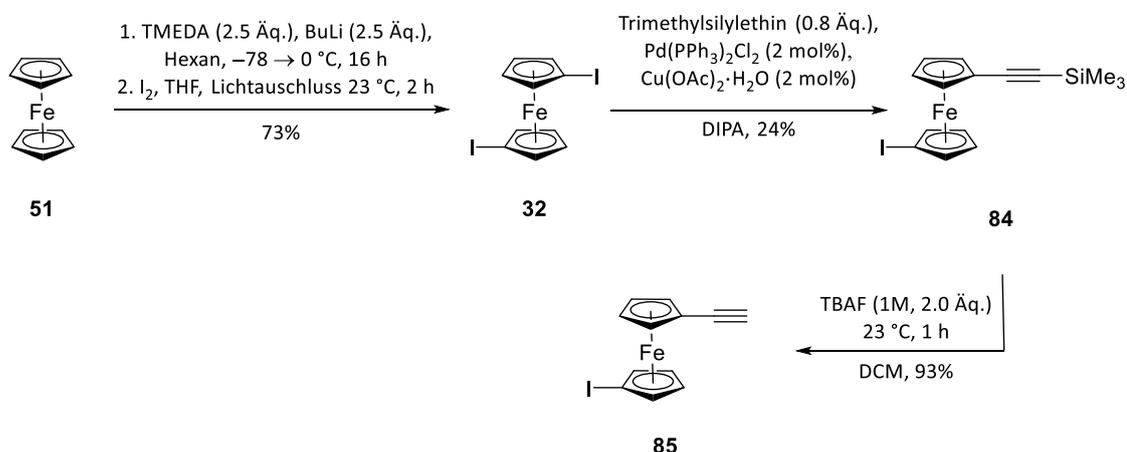
Beide Kupplungsbedingungen führten nicht zu der Zielverbindung **82**. 1,1'-Diiodferrocen (**32**) wurde unter den Bedingungen von NEGISHI *et al.* nahezu quantitativ reisoliert. Bei den Reaktionsbedingungen von LONG *et al.* wurde Ferrocen (**51**) in geringen Mengen zurückerhalten. In beiden Fällen wurde ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten, in dem massenspektrometrisch vermutlich dimere Homokupplungsprodukte des Aromaten **76** identifiziert werden konnten.

Da die SONOGASHIRA-Kupplungen mit 1,1'-Diiodferrocen (**32**) und **76** nicht zu dem 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivat **82** führten, sollte ein Zwischenprodukt **73** aus der Synthese nach THERIEN (vgl. Schema 18) in das Alkin **83** überführt werden. So sollte dieses Alkin nach Entschützung der Trimethylsilyl-Gruppe an 1,1'-Diiodferrocen (**32**) gekuppelt werden, um die Umwandlung der funktionellen Gruppe in die Dithiocarboxyl-Endgruppe als letzten Schritt durchzuführen. Das Zielmolekül **83**^[70] wurde jedoch nicht erhalten, das Startmaterial **73** wurde reiso- liert.^[67]



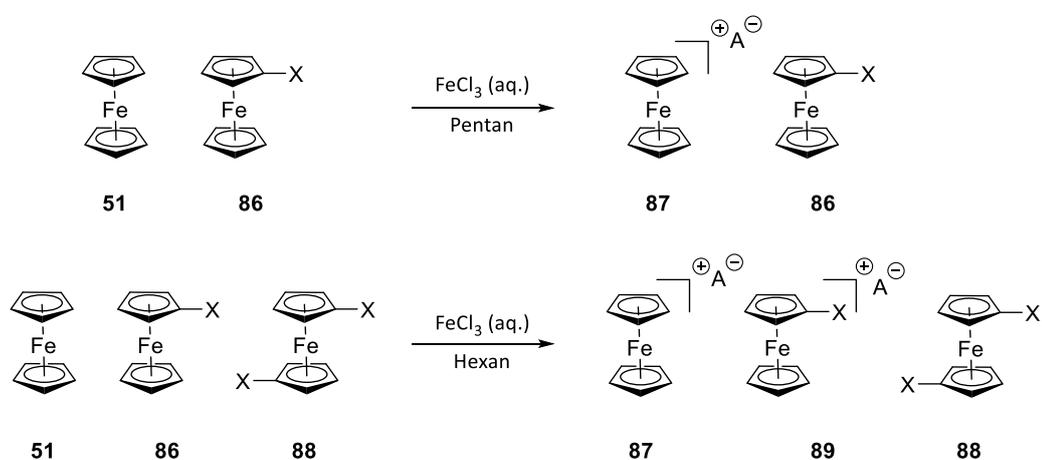
Schema 22: Versuch der Darstellung des Alkins **83**.^[67]

Da die Synthese von **82** mit 1,1'-Diiodferrocen (**32**) und **76** nicht zielführend verlief, wurde eine alternative, etwas längere Route gewählt. Dafür wurde das Alkin **85** über drei Stufen hergestellt, um dieses mit **74** zu kuppeln, da zumindest die einfache Reaktion der NEGISHI-Kupp- lung erfolgreich verlief (vgl. Schema 19). 1,1'-Ethinylferrocen (**8**) ist instabil und konnte daher nicht für die Synthese von **82** angewendet werden.^[27] 1,1'-Diiodferrocen (**32**) wurde mit einer Kombination aus zwei bekannten Vorschriften von NIJHUIS *et al.*^[71] und LONG *et al.*^[72] syntheti- siert. Dabei konnte **32** mit einer wesentlich höheren Ausbeute von 60% hergestellt werden (Lit. 19%^[72]). Durch den Ausschluss von Licht bei der Zugabe von elementarem Iod konnte die Ausbeute auf 73% erhöht werden. Die Darstellung der Verbindungen **84** und **85** erfolgten nach einer Vorschrift von BUTENSCHÖN *et al.*^[27]



Schema 23: Synthese weiterer Bausteine.^[27,71,72]

Die Reinigung des 1,1'-Diodferrocens (**32**) und auch des 1,1'-Dibromferrocens (**49**) erfolgte durch die oxidative Reinigung nach LONG *et al.* (Schema 24), da die säulenchromatographische Reinigung der Reaktionsmischung meist nicht zur gewünschten Abtrennung der Nebenprodukte (Ferrocen, einfach halogeniertes Ferrocen) führt. Die Reinheit wurde anschließend ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft. Um das zweifach halogenierte Produkt zu erhalten, wurde **32** als Rohprodukt gelöst in Hexan mit einer 0.5M wss. Eisen(III)chlorid-Lösung gewaschen. Die dabei entstehenden unsubstituierten und einfach halogenierten Ferrocenium-Ionen lösen sich in der wässrigen Phase und werden so von dem zweifach halogenierten Produkt, welches in der organischen Phase verbleibt, getrennt.^[72]



Schema 24: Oxidative Reinigung von Halogenferrocen-Verbindungen ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$; $\text{A}^- = \text{Cl}^-$, $[\text{FeCl}_3]^-$, $[\text{FeCl}_4]^-$).^[72]

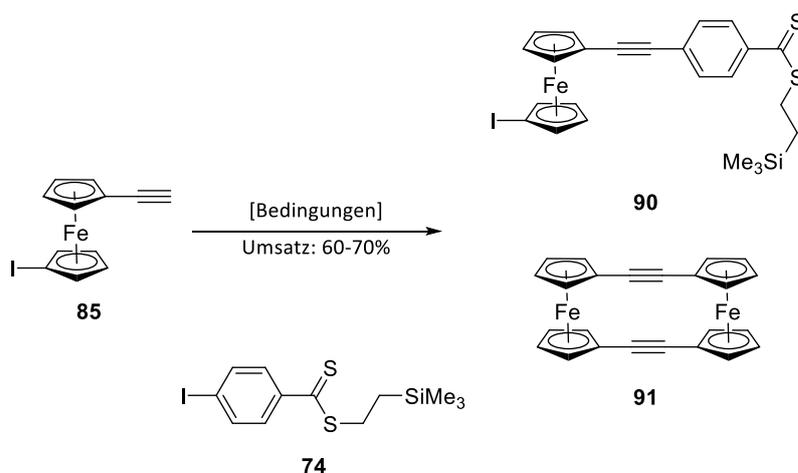
Die Selektivität der oxidativen Reinigung kann anhand der cyclovoltammetrisch ermittelten Redoxpotentiale näher erläutert werden. Ferrocen (**51**) ist am leichtesten, die zweifach halogenierten Verbindungen am schwersten zu oxidieren. Iodierte Ferrocene sind leichter zu oxidieren als bromierte Ferrocene [$E(\text{FcI}) = 0.16 \text{ V}$, $E(\text{FcI}_2) = 0.29 \text{ V}$ und $E(\text{FcBr}) = 0.17 \text{ V}$, $E(\text{FcBr}_2) = 0.32 \text{ V}$]. Mit diesen Werten konnten die Konzentrationen und die Anzahl der Extraktionen für die unterschiedlichen Halogenferrocene optimiert werden (vgl. Tabelle 1), da bereits durch die Änderung der Konzentration der wss. Eisen(III)chlorid-Lösung die selektive Oxidation erreicht werden kann. So ist zur Reinigung von 1,1'-Diodferrocen (**32**) eine 0.5M Eisen(III)chlorid-Lösung ausreichend, um Ferrocen (**51**) und die einfach halogenierte Verbindung abzutrennen. Für 1,1'-Dibromferrocen (**49**) muss eine gesättigte Eisen(III)chlorid-Lösung verwendet werden, aber im Gegensatz zur Reinigung von **32** muss hier nur zweimal gewaschen werden. Während der Optimierungsprozesse wurde festgestellt, dass eine mehrmalige Extraktion mit niedriger Konzentration für **32** zu besseren Ergebnissen führte.^[72]

Tabelle 1: Optimierte oxidative Reinigung verschiedener Haloferrocene.^[72]

Verbindung	wss. FeCl ₃ -Lösung [M]	Anzahl der Extraktionen
FcI	0.2	1
FcBr	0.2	2
fcI ₂	0.5	10
fcBr ₂	ges.	2

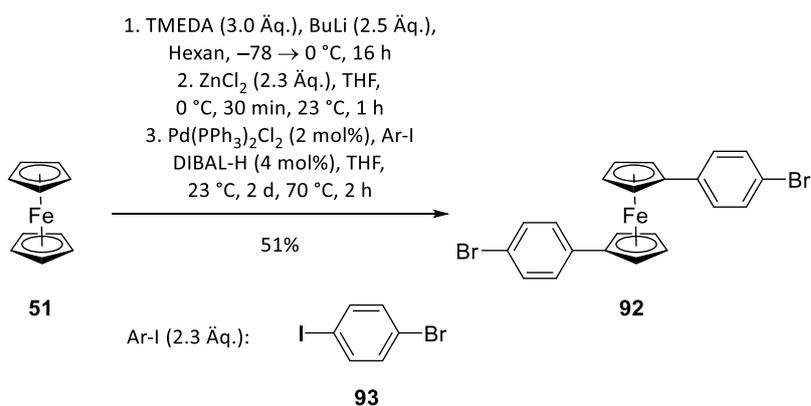
Das Alkin **85** sollte durch eine SONOGASHIRA-Kupplung mit dem Aromaten **74** verknüpft werden. Hierfür wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 2). In allen Fällen wurde eine Umsetzung von 60-70% erhalten, das Produkt **90** konnte jedoch nicht rein isoliert werden, da sich eine schwer lösliche Mischung aus **90** und dem Ferrocenophan **91** gebildet hatte. Die Mengenverhältnisse von **90** und **91** wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Im Anschluss sollte eine weitere SONOGASHIRA-Kupplung mit dem Alkin **76** erfolgen, aber aufgrund der Probleme bei der Isolierung der Verbindung **90** wurde dieser Ansatz verworfen.

Tabelle 2: Unterschiedliche Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Kupplung zwischen **85** und **74**.



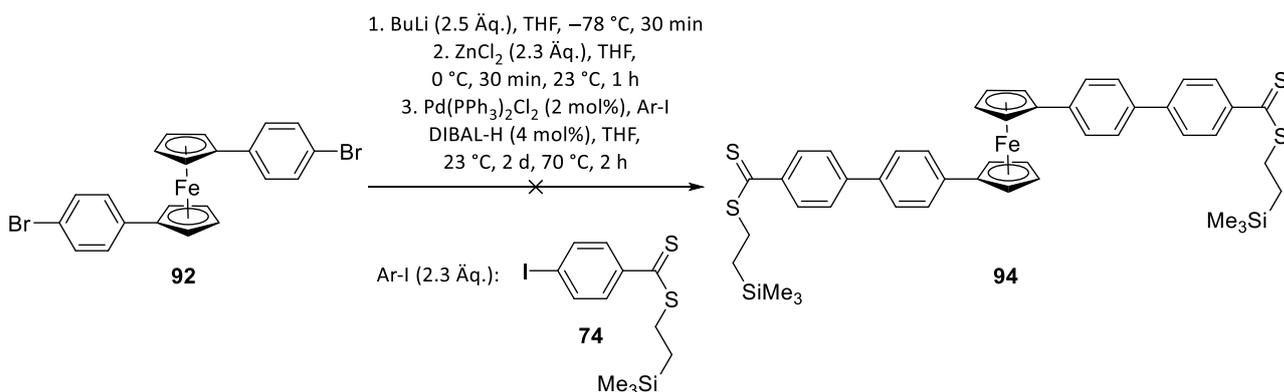
	Lösungsmittel	Katalytisches System	T [°C]	t	90:91 (¹ H-NMR)
I	DMF:DIPA 20:1	Pd(PPh ₃) ₄ CuI	60	16 h	1:1
II	DIPA	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ CuI	100 (μW)	90 min	1:1
III	THF:DIPA 3:1	PdCl ₂ (MeCN) ₂ P(<i>t</i> Bu) ₃ , CuI	55	16 h	1:2

Ein weiterer Baustein zur Synthese molekularer Drähte ist Verbindung **92**. Diese wurde ausgehend von Ferrocen (**51**) hergestellt, um so den Schritt zur Darstellung von 1,1'-Dibromferrocen (**49**) einzusparen. Durch eine Dilithiierung von **51** mit Butyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA), gefolgt von der Umsetzung mit Zink(II)chlorid, wurde das entsprechende Zinkorganyl erhalten. Anschließend wurde es unter NEGISHI-Bedingungen mit dem Aromaten **93** zur Reaktion gebracht. Auf diesem Weg wurde **92** in einer Ausbeute von 51% erhalten (Schema 25).^[14,73]



Schema 25: NEGISHI-Kupplung von Baustein **92**.^[14,73]

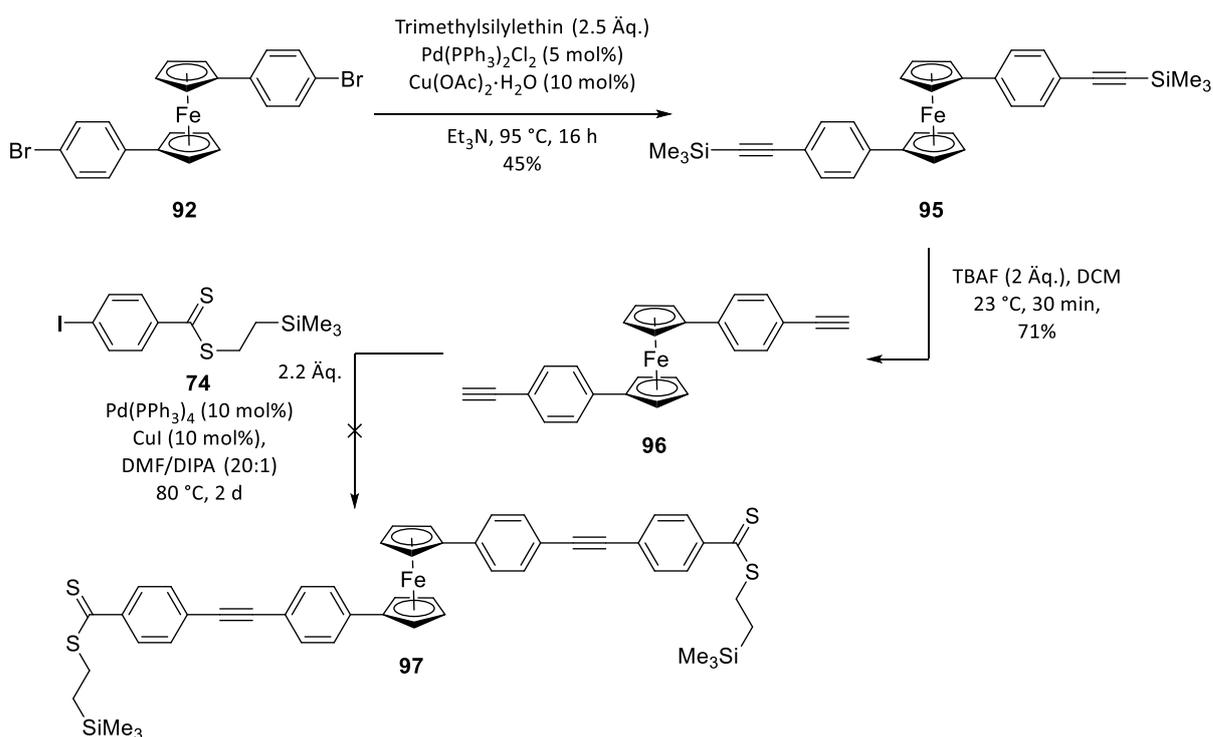
Der Baustein **92** wurde dann für eine nachfolgende NEGISHI-Kupplung mit dem Aromaten **74** eingesetzt (Schema 26). Da die NEGISHI-Kupplung mit **74** an 1,1'-Dibromferrocen (**49**) auf einer Seite des Ferrocens erfolgte (vgl. Schema 19), wurde nun die Kupplungsreaktion mit **92** untersucht.



Schema 26: NEGISHI-Kupplung von **92** mit **74** zu dem molekularen Draht **94**.

Das Produkt **94** konnte jedoch nicht isoliert werden. Als Produkt wurde 1,1'-Diphenylferrocen erhalten, somit muss die Bildung des Zinkorganyls stattgefunden haben. Im Gegensatz zur Reaktion in Schema 19 wurde gar kein Kupplungsprodukt erhalten. Auch Mikrowellenbestrahlung führte nicht zum Zielmolekül. In der Literatur konnten keine Hinweise auf die Ursache für das Misslingen dieser Kupplungsreaktion erhalten werden.

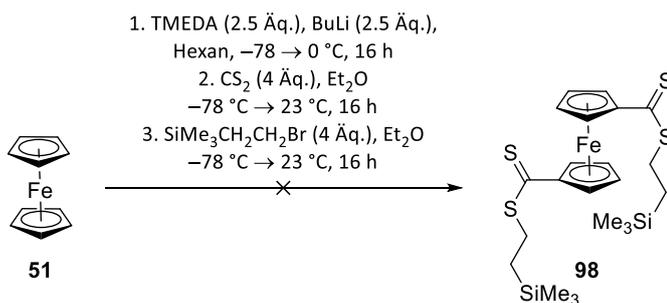
Zur Erweiterung des Bausteins **92** wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung mit Trimethylsilylethin durchgeführt (Schema 27). Im Gegensatz zu der NEGISHI-Kupplung in Schema 26 erfolgte diese Kupplungsreaktion in einer Ausbeute von 45%. Nach der Entschützung wurde Verbindung **96** in einer Ausbeute von 71% erhalten.^[14] Die nachfolgende SONOGASHIRA-Kupplung mit dem Aromaten **74** führte nicht zum Zielprodukt **97**. Das Startmaterial **96** wurde reisoliert, und es wurde beobachtet, dass **XD** Nebenreaktionen einging, welche wahrscheinlich auf Homokupplungsreaktionen zurückzuführen sind.



Schema 27: Darstellung des molekularen Drahtes **97**.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass viele der geplanten Kupplungsreaktionen mit Ferrocen-Derivaten nicht realisiert werden konnten. Abgesehen vom elektronenreichen Ferrocen, welches die oxidative Addition erschwert, liegt das mutmaßlich an den Kupplungspartnern, was mit der unvollständigen Kupplung mit **74** (Schema 19) oder der nicht erfolgreichen Kupplung von **73** mit Trimethylsilylethin (Schema 22) im Einklang steht.

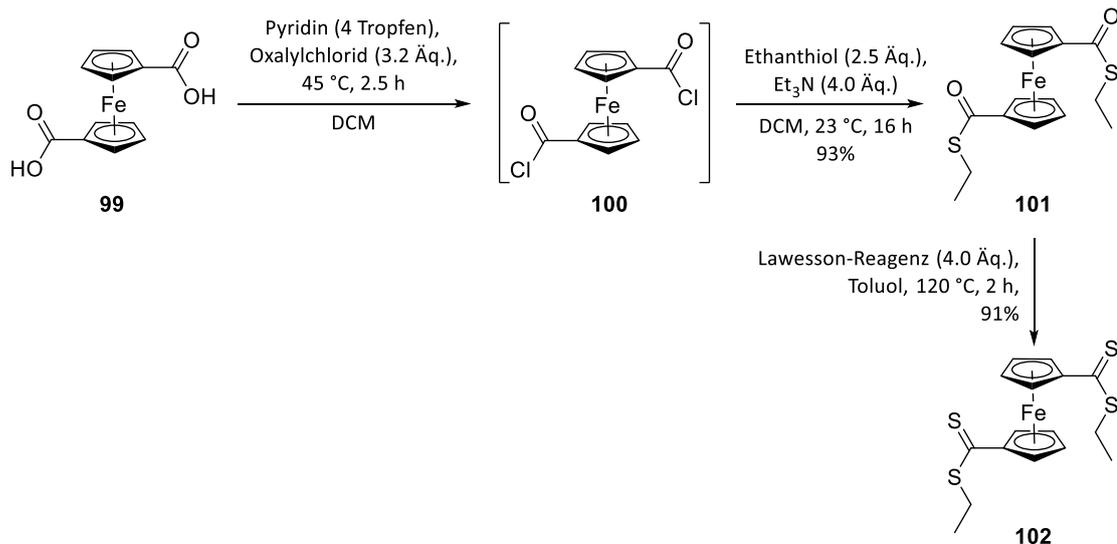
In vorangegangenen Arbeiten konnte die 1,1'-disubstituierte Ferrocen-Verbindung **52** mit zwei Dithiocarboxyl-Endgruppen synthetisiert werden (vgl. Schema 10).^[24] Nach derselben Vorschrift sollte statt Iodmethan zur Einführung einer Methylgruppe nun (2-Bromethyl)trimethylsilan (**78**) als Elektrophil zur Bildung von **98** genutzt werden (Schema 28). Trotz desselben Farbumschlags wie bei der Reaktion zu **52** wurde nur ein komplexes Reaktionsgemisch erhalten und Produkt **98** konnte nicht isoliert werden.



Schema 28: Synthese von **98**.

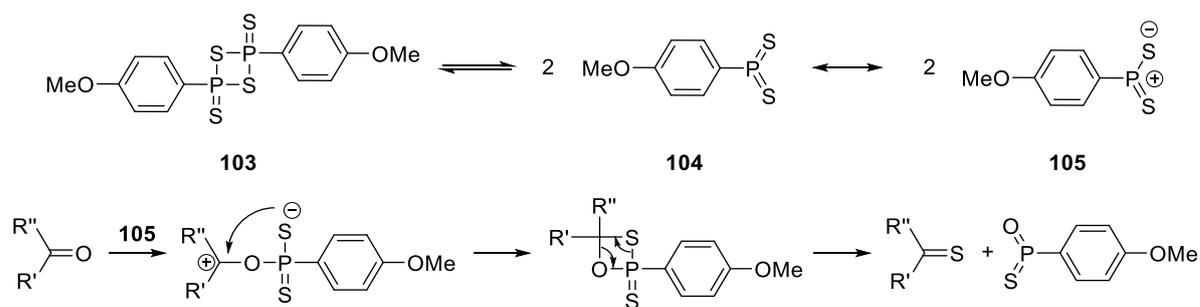
Da weder SONOGASHIRA- noch NEGISHI-Kupplungen mit **74** und **76** zu den gewünschten molekularen Drähten geführt hatten, wurde eine neue Strategie verfolgt. Nach dieser werden Carbonsäure-Gruppen, welche bereits an der Ferrocenverbindung substituiert sind, über Thioester zu Dithioestern transformiert, was als erstes am Beispiel von 1,1'- Ferrocendicarbonsäure (**99**) getestet wurde (Schema 29). 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**99**) wurde mit Oxalylchlorid in ein Säurechlorid überführt. Katalytische Mengen an Pyridin erwiesen sich hierbei als vorteilhaft. Das Säurechlorid **100** wurde nicht isoliert, da es sehr luft- und hydrolyseempfindlich ist, sondern direkt mit Ethanthiol zum Thioester **101** umgesetzt. Die zweistufige Synthese erfolgte mit einer exzellenten Ausbeute von 93%.

Der letzte Schritt, die Umwandlung einer C=O zu einer C=S-Bindung, erfolgte durch den Einsatz des LAWESSON-Reagenzes, welches in der organischen Chemie schon oft zur Einführung von Schwefel Anwendung gefunden hat, wie z.B. zur Synthese von Schwefelwasserstoff-Donoren,^[74] Naturstoffen,^[75] oder sogar von Ferrocen-Derivaten.^[76] Der Reaktionsschritt resultierte in der Verbindung **102**, welche in einer exzellenten Ausbeute von 91% erhalten wurde. **102** ist im Gegensatz zu seiner Vorstufe **101** weniger stabil und zersetzt sich langsam in Lösung (z.B. deuteriertes Chloroform, Aceton und Benzol).



Schema 29: Synthese des Dithioesters **102**.

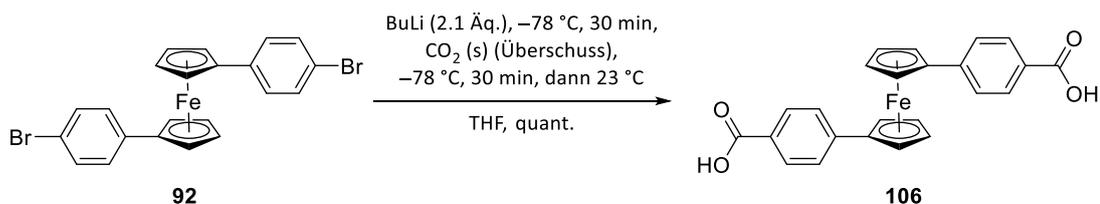
Der Mechanismus der Thionierung unter Verwendung des LAWESSON-Reagenzes verläuft wie in Schema 30 dargestellt. Das Reagenz befindet sich in Lösung im Gleichgewicht mit dem reaktiveren Dithiophosphin-Ylid **105**. Das zu transformierende Carbonyl-Sauerstoffatom reagiert mit dem Ylid und führt so zur Bildung des viergliedrigen Thioxaphosphetans. Der nächste Schritt ist analog zu einer WITTIG-Reaktion: Durch eine Ringöffnung, die in einer sehr stabilen Phosphor-Sauerstoff-Bindung resultiert, getrieben durch die Oxophilie des Phosphors, wird das Thioketon freigesetzt.^[77]



Schema 30: Mechanismus der Thionierung mit LAWESSON-Reagenz.^[77]

Da die Bildung des Dithioesters **102** ausgehend vom 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**99**) das gewünschte Ergebnis lieferte, sollte diese Reaktion auf 1,1'-substituierte Ferrocenderivate mit ausgedehnten π -Systemen erweitert werden. Hierfür sollte als erstes 1,1'-Bis(4-carboxyphenyl)ferrocen (**106**) synthetisiert werden, um so die Schritte aus Schema 29 darauf anzuwenden.

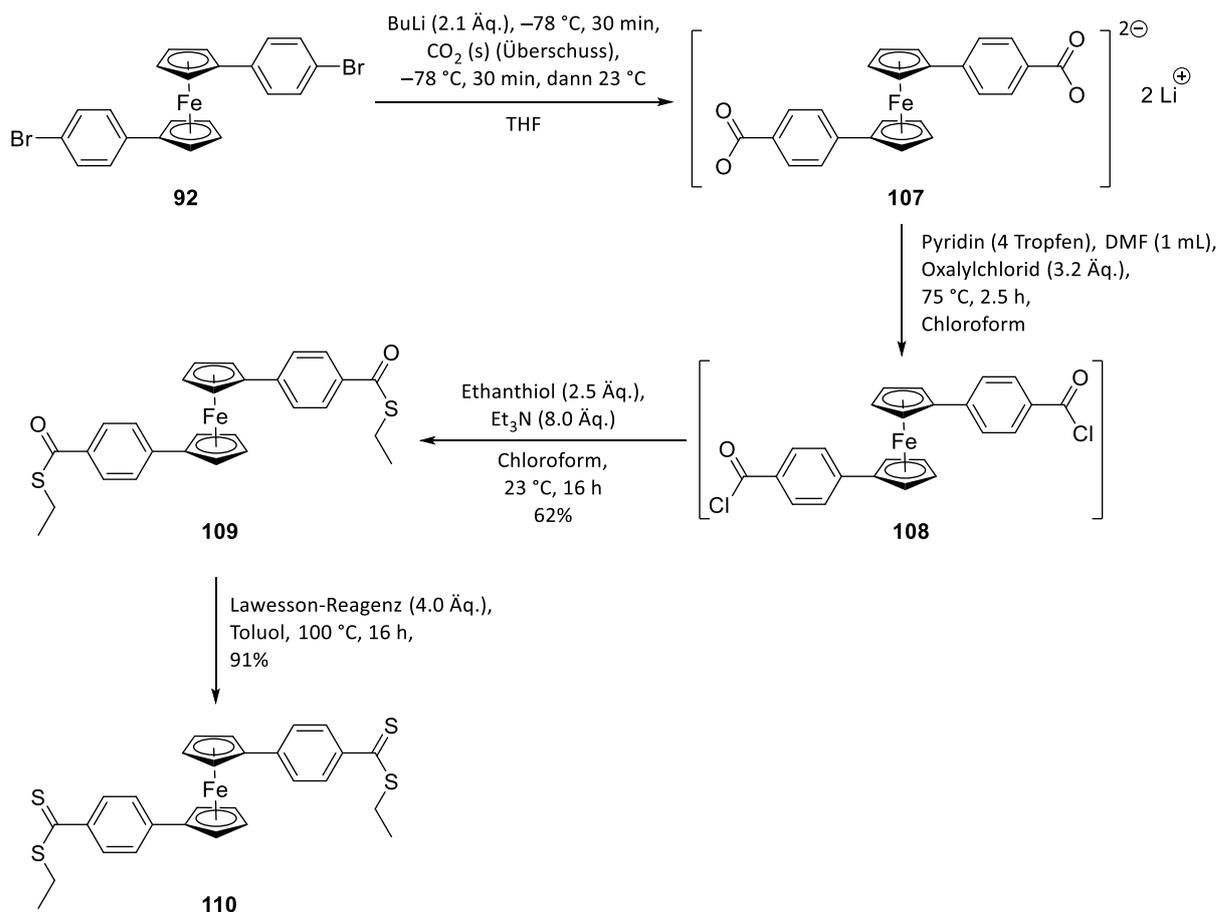
Die Synthese und Isolierung der Carbonsäure ausgehend von **92** resultierte zwar in quantitativer Ausbeute (Schema 31), jedoch erwiesen sich die nachfolgenden Schritte mit der isolierten Verbindung **106** als schwierig. **106** ist in den für diese Reaktion gängigen Lösungsmitteln zur Umsetzung zum Carbonsäurechlorid kaum löslich. Getestet wurden DCM, Chloroform, DMF und auch DMSO. Die Umsetzung der Carbonsäure zum Carbonsäurechlorid **108** und anschließend zum Thioester **109** führte deshalb zu niedrigen Ausbeuten von 5-21%.



Schema 31: Synthese der Carbonsäure **106**.

Um die Löslichkeitsprobleme der Carbonsäure zu umgehen, sollte die Verbindung nicht isoliert, sondern direkt weiter als Carboxylat **107** umgesetzt werden. Daher wurde die Stufe zur Herstellung der Carbonsäure, mit dem Syntheseschritt zum Thioester zusammengeführt (Schema 32). Somit werden vier Transformationen (Lithiierung, Bildung der Carboxyl-Gruppe, Transformation zum Carbonsäurechlorid und abschließend die Bildung des Thioesters) der funktionellen Gruppe in nur einer Reaktion durchgeführt, ohne dass ein Zwischenprodukt isoliert wurde. Das Zusammenführen mehrerer Reaktionsschritte führte zu einer deutliche Steigerung der Ausbeute von 21% auf gute 62%.

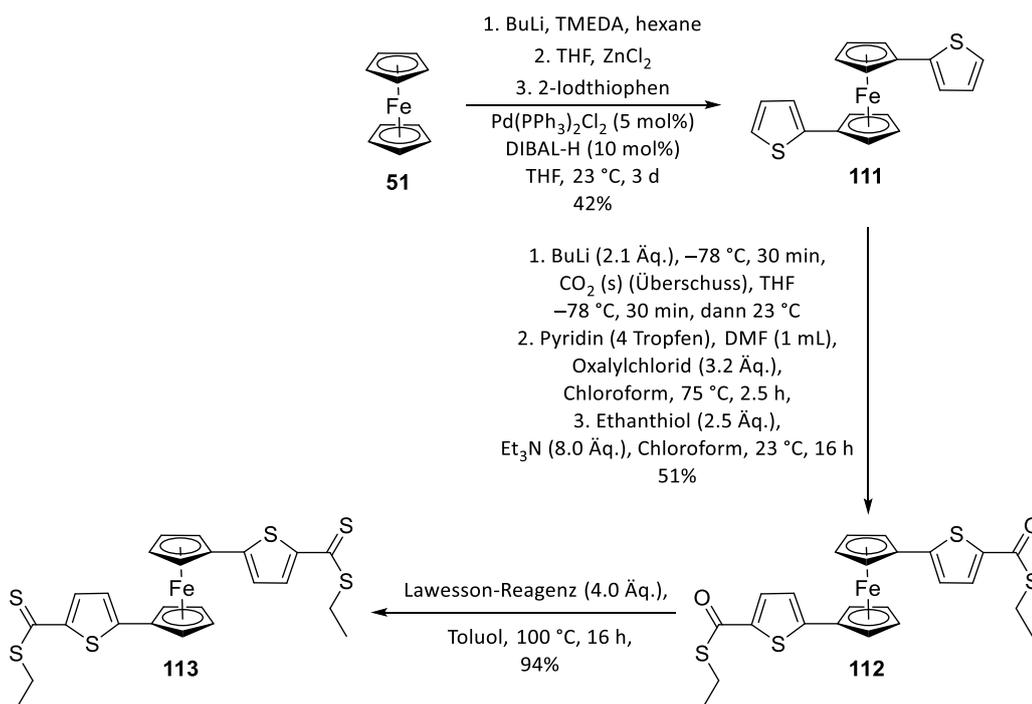
Der letzte Schritt ist, wie im vorherigen Beispiel (vgl. Schema 29), die Reaktion des Thioesters **109** mit dem LAWESSON-Reagenz. Das Produkt **110** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten.



Schema 32: Synthese des molekularen Drahtes **110**.

Für ein weiteres Derivat sollte ein thiophenyl-substituiertes Ferrocen hergestellt werden (Schema 33). Dafür wurde 2-Iodthiophen unter den kombinierten Bedingungen für eine NEGISHI-Kupplung wie in Schema 25^[14,73] mit Ferrocen (**51**) zur Reaktion gebracht.

Der Baustein **111**^[78] wurde so in einer Ausbeute von 42% erhalten. Der nachfolgende Syntheseschritt zum Thioester **112** wurde wie zur Synthese von **109** durchgeführt, da auch in diesem Fall die Isolierung der Dicarbonsäure zu Ausbeuteverlusten führte. Daher erfolgten die drei Reaktionen wieder ohne Isolierung von Zwischenprodukten. Der Thioester **112** wurde so in einer moderaten Ausbeute von 51% erhalten. Dies ist ein zufriedenstellendes Ergebnis, da es sich hier um eine Reaktion mit vier Transformationen der funktionellen Gruppe handelt, in der kein einziges Zwischenprodukt isoliert wurde. Der Schritt zur Synthese des Dithiocarboxyls **113** unter Anwendung des LAWESSON-Reagenzes lieferte das Produkt **113** in einer exzellenten Ausbeute von 94%.



Schema 33: Synthese des molekularen Drahtes **113**.

Somit war die Strategie zur Umwandlung einer Carbonsäure-Gruppe zum Dithioester an 1,1'-diphenyl- und thienylsubstituierten Ferrocenen erfolgreich. Nun sollte die Vorschrift auch zur Synthese von **114** und **115** (Abbildung 21) dienen, für die das Strukturmuster von Verbindung **7** von BUTENSCHÖN *et al.*^[23] als Vorbild verwendet wurde, in welchem Ethinylgruppen als Linker zur Verlängerung der Seitenketten genutzt werden.

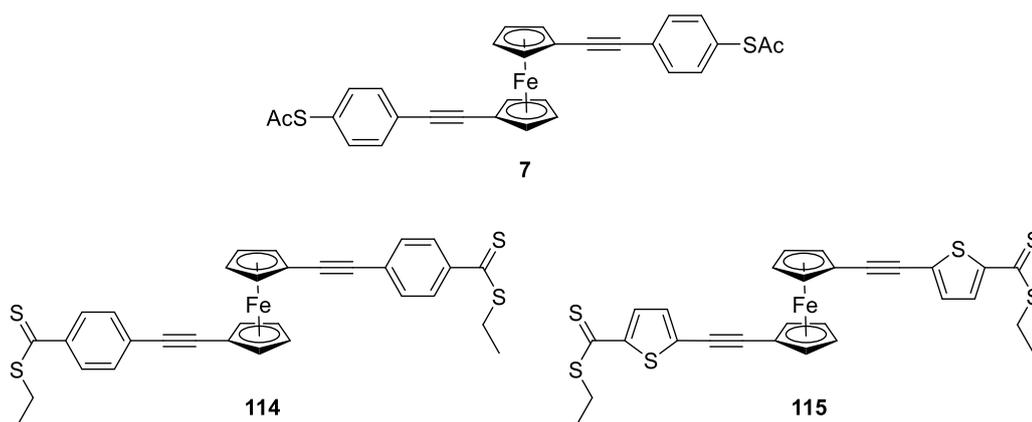
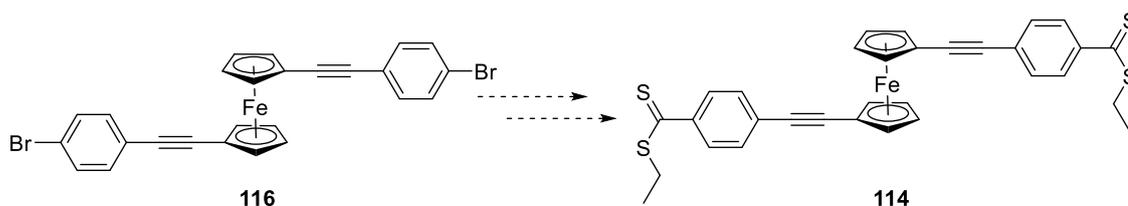


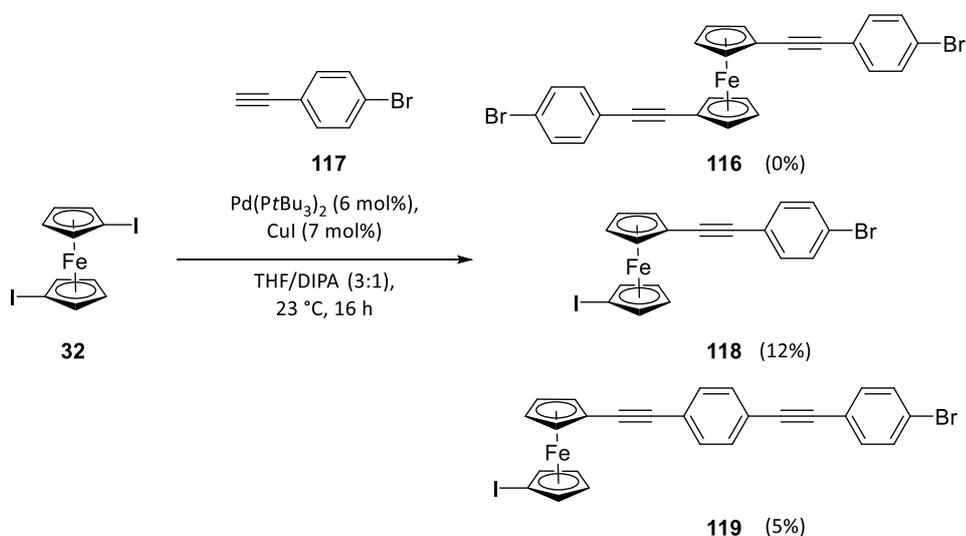
Abbildung 21: Verschiedene molekulare Drähte mit Alkinen.

Um Verbindung **114** zu erhalten, sollte erst das Vorläufermolekül **116** hergestellt werden. Anschließend sollte die Vorschrift zur Synthese der molekularen Drähte **110** und **113** mit **116** durchgeführt werden (Schema 34).



Schema 34: Startmaterial **116** zur Synthese von **114**.

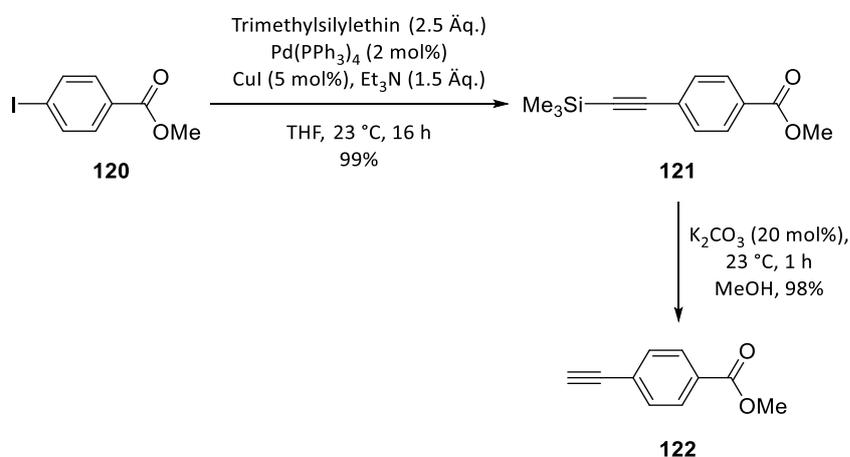
Zur Synthese der Verbindung **116** wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung nach dem Protokoll LONG *et al.*^[57] durchgeführt (Schema 35). 1,1'-Diodferrocen (**32**) wurde mit dem Alkin **117** gekuppelt. **116** konnte nicht isoliert werden, stattdessen bildeten sich die Verbindungen **118** in einer Ausbeute von 12% und **119** in 5%. **118** ist eine Ferrocenylverbindung, die nur an einem Cp-Ring die Kupplungsreaktion eingegangen ist. **119** ist durch eine Folgereaktion an **118** entstanden, bei der eine weitere SONOGASHIRA-Kupplung am Brom-Substituenten des Phenyls von **118**, statt am Iod-Substituenten des Cp-Rings, gekuppelt ist. Dies bedeutet, dass die oxidative Addition des Palladium-Katalysators in die C-Br-Bindung im Vergleich zur C-I-Bindung am Cp-Ring in **118** günstiger ist.



Schema 35: SONOGASHIRA-Kupplung nach der Vorschrift von LONG *et al.*^[57] zur Synthese von **116**.

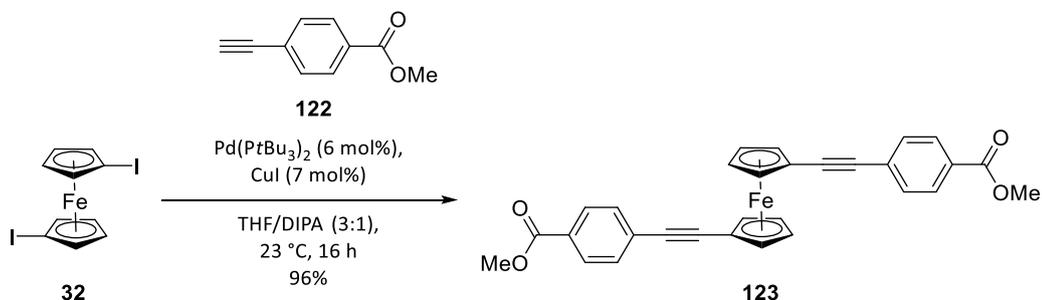
Aufgrund der höheren Reaktivität des Brom-Substituenten des Alkins **117** sollte ein anderes Alkin für die SONOGASHIRA-Kupplung an 1,1'-Diodferrocen (**32**) hergestellt werden, um **114** herstellen zu können. Hierfür wurde eine Literaturvorschrift von WILLIS *et al.* genutzt (Schema 36).^[79] Methyl-4-iodbenzoat (**120**) wurde mit Trimethylsilylethin in einer Ausbeute von 99% gekuppelt und anschließend wurde die Trimethylsilyl-Gruppe entfernt. Durch die Verkürzung

der Reaktionsdauer von 18 h auf nur 1 h bei der Entschützung zu **122** konnte die Ausbeute von 73% auf exzellente 98% erhöht werden.



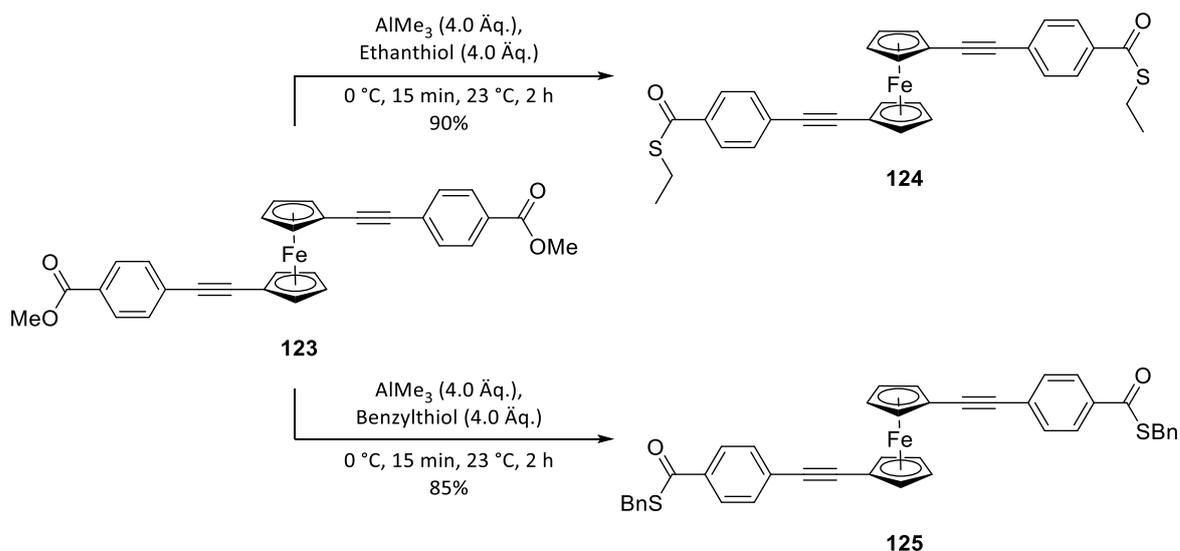
Schema 36: Synthese des Alkynyls **122** nach WILLIS *et al.*^[79]

Mit dem Alkin **122** wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung an 1,1'-Diodferrocen (**32**) durchgeführt (Schema 37). Es wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie in Schema 35 angewendet. Beide Iod-Substituenten von **32** gingen in diesem Fall eine Reaktion ein. **123** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 96% erhalten.



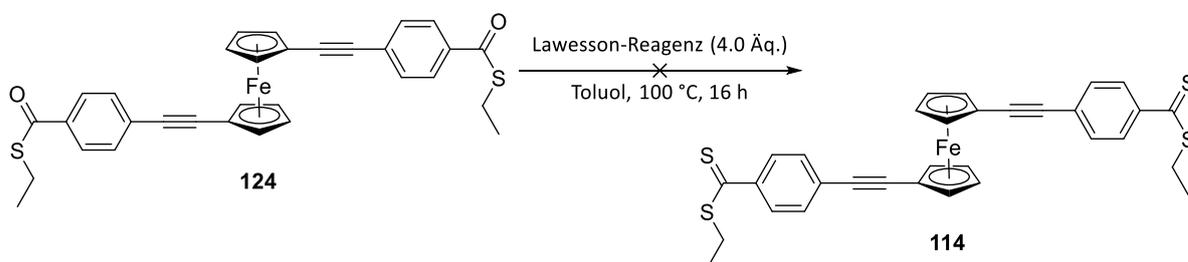
Schema 37: SONOGASHIRA-Kupplung zu **123**.

Der Methyl ester **123** sollte durch eine Umesterung in die Thioester **124** und **125** umgewandelt werden (Schema 38). Angewendet wurde eine Vorschrift von WOJTASEK *et al.*^[80] Trimethylaluminium und das eingesetzte Thiol wurden im Überschuss (4.0 Äq.) verwendet, da es ein Aluminiumthiol der Form AlMe_2SR bildet, welches den Ester nucleophil angreift.^[81] Die Umesterung wurde mit Ethanthiol und Benzylthiol durchgeführt und resultierte in beiden Fällen in sehr guten Ausbeuten des Thioesters.



Schema 38: Synthese von verschiedenen Thioestern **124** und **125**.

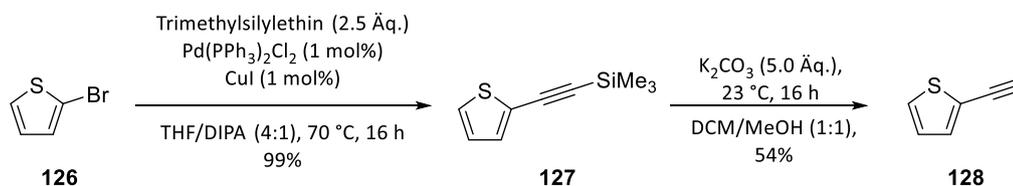
Unter Verwendung des LAWESSON-Reagenzes sollte **124** in den Dithiocarboxyl-haltigen molekularen Draht **114** überführt werden (Schema 39). **114** konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, stattdessen bildete sich ein komplexes Reaktionsgemisch aus Startmaterial **124** und etwa sechs weiteren Verbindungen, welche nicht näher charakterisiert wurden, da die vollständige Trennung der Verbindungen sich als schwierig erwies. Anhand von massenspektrometrischen Messungen konnte für mehrere Verbindungen ein Zuwachs der Masse von 562.1 g/Mol des Startmaterials **124** auf etwa 1146.0 g/Mol festgestellt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden unerwartete Signale festgestellt. Es liegt somit nahe, dass das LAWESSON-Reagenz an **124** addierte. Als möglicherweise mildere Alternative wurde auch Phosphor(V)sulfid für die Herstellung von **114** verwendet. Hierbei fand jedoch keine Umsetzung statt, und **124** wurde reisoliert.



Schema 39: Reaktion mit LAWESSON-Reagenz.

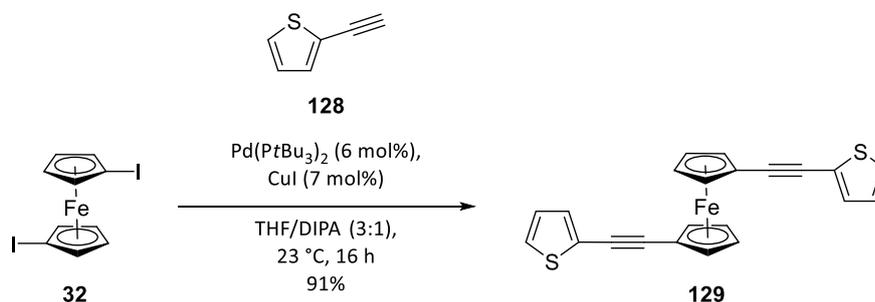
Für die Synthese des molekularen Drahtes **115** sollte das Thiophenderivat **128** synthetisiert werden. Hierfür wurden Vorschriften von BUTENSCHÖN *et al.*^[73] und SMITH *et al.*^[82] angewendet

(Schema 40). Der erste Schritt ist eine SONOGASHIRA-Kupplung zu **127** in einer exzellenten Ausbeute von 99%. Die nachfolgende Entschützung zu **128** resultierte in einer Ausbeute von 54%. Diese ist geringer als in der Literatur (Lit. 91%), dies könnte an der hohen Flüchtigkeit der Verbindung liegen, wie auch an der schnellen Zersetzung der Verbindung **128**. Letzteres wirkte sich auch auf den nächsten Schritt, die Kupplung von **128** und 1,1'-Diiodferrocen (**32**), aus.



Schema 40: Darstellung von Alkin **128** nach den Vorschriften von BUTENSCHÖN *et al.*^[73] und SMITH *et al.*^[82]

Mit dem Baustein **128** und 1,1'-Diiodferrocen (**32**) wurde eine SONOGASHIRA-Kupplung zu **129** durchgeführt (Schema 41). **129** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten. Hierbei ist es wichtig, frisch synthetisiertes **128** einzusetzen, da bereits zwei Tage altes **128** zu einer deutlichen Minderung der Ausbeute auf 55% führt.

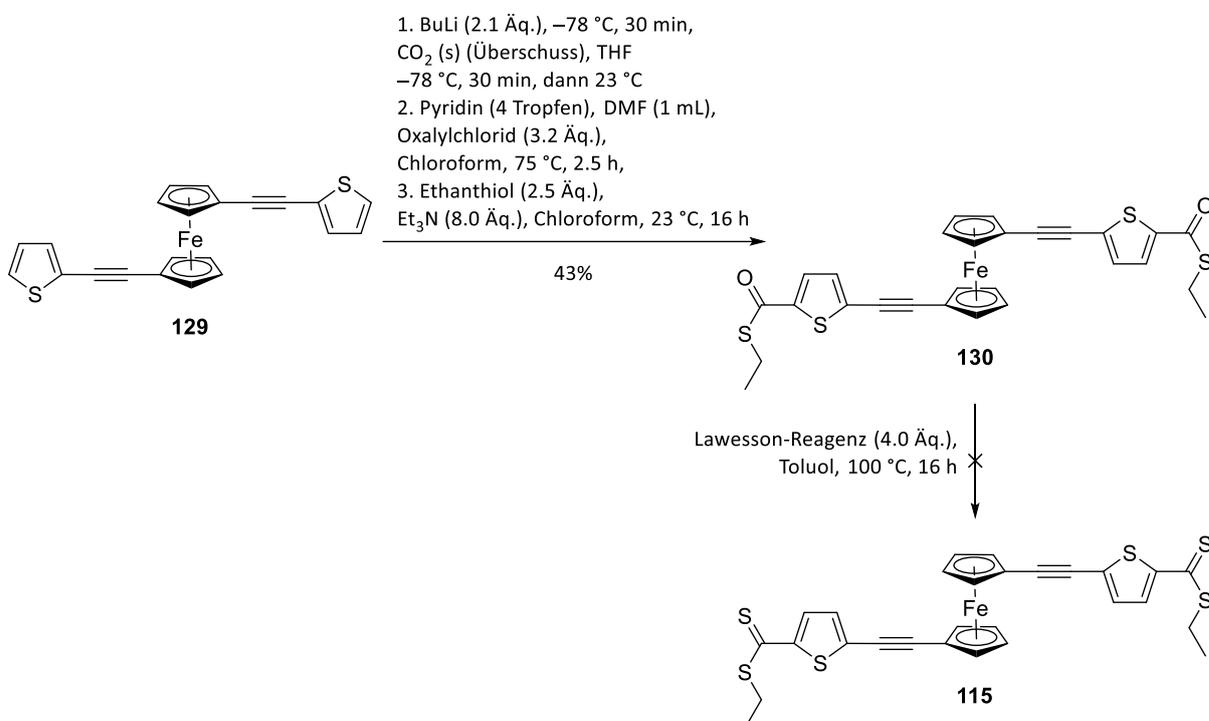


Schema 41: SONOGASHIRA-Kupplung zu **129**.

129 wurde unter denselben Reaktionsbedingungen zum Thioester **130** umgewandelt (Schema 42), die auch zur Synthese von **109** und **112** angewendet worden waren (vgl. Schema 33). Auch hier wurden keine Zwischenprodukte isoliert, und eine C-H-Bindung, beginnend mit einer selektiven Lithiierung an C-5 des Thiophens, wurde in vier Schritten in einen Thioester umgewandelt. Die Dicarbonsäure wurde wiederum sofort zum Carbonsäurechlorid und anschließend zum Thioester umgesetzt. **130** wurde in einer Ausbeute von 43% erhalten.

Unter Verwendung des LAWESSON-Reagenzes sollte dann der molekulare Draht **115** synthetisiert werden. Auch in diesem Fall konnte **115** nicht nachgewiesen werden, stattdessen bildete

sich ein komplexes Reaktionsgemisch aus etwa fünf verschiedenen Verbindungen. Startmaterial **130** konnte nicht reisoliert werden. Phosphor(V)sulfid wurde wieder für den Schritt zum Erhalt des Dithioesters verwendet, um so **115** zu erhalten, jedoch fand auch hier keine Umsetzung statt, und **130** wurde reisoliert.



Schema 42: Synthese des molekularen Drahtes **115**.

Anhand von massenspektrometrischen Messungen konnte bei der Reaktion mit dem LAWESSON-Reagenz für mehrere Verbindungen ein Zuwachs der Masse von 573.9 g/Mol auf etwa 1073.8 g/Mol festgestellt werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden unerwartete Signale festgestellt. Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass das LAWESSON-Reagenz an **130** addierte. Im Gegensatz zu der Reaktion zu Verbindung **114** konnten einige der Verbindungen in guter Reinheit isoliert werden.

Aufgrund der massenspektrometrischen sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen können als Produkte Verbindungen wie in Abbildung 22 angenommen werden. Kristallisationsversuche waren nicht erfolgreich, daher konnte die genaue Substitution der Verbindung nicht aufgeklärt werden.

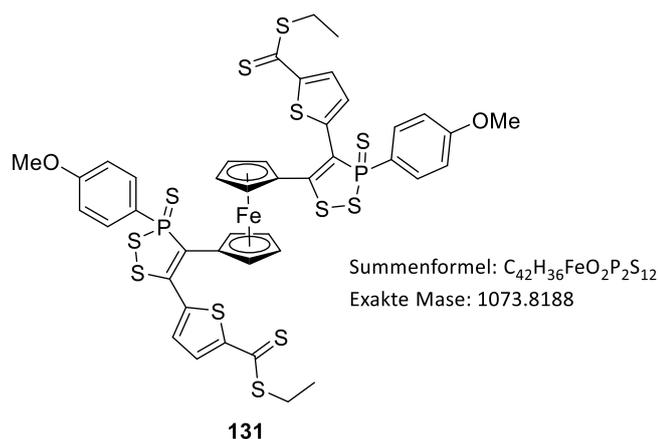
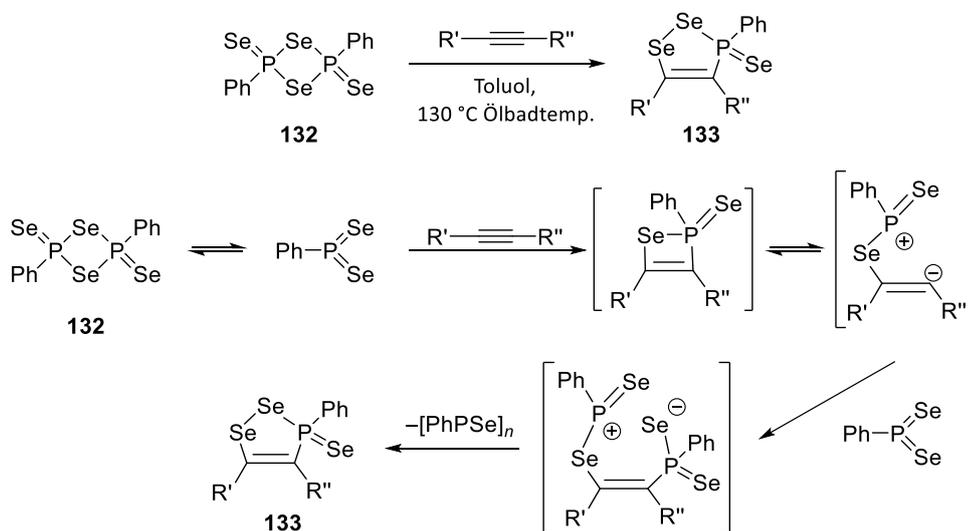


Abbildung 22: Mögliches Produkt aus der Reaktion von **130** mit LAWESSON-Reagenz.

Reaktionen zwischen Alkinen und dem LAWESSON-Reagenz, welche zur Bildung von Heterocyclen führen, sind nicht in der Literatur bekannt. 2007 wurde eine Reaktion mit Alkinen und dem WOOLLINS-Reagenz veröffentlicht, welches das Selen-Analogon des LAWESSON-Reagenzes darstellt (Schema 43). Der Mechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt, es wird aber davon ausgegangen, dass erst eine [2+2]-Cycloaddition zwischen dem Diselenphosphoran PhPSe₂ und dem Alkin stattfindet, gefolgt von einer Ringöffnung und einer weiteren Reaktion mit PhPSe₂.^[83]



Schema 43: Reaktion von WOOLLINS-Reagenz mit einem Alkin zu Verbindung **133**.^[83]

Das ¹H-NMR-Spektrum einer der isolierten Verbindungen mit einer vermuteten Struktur wie **131** ist in Abbildung 23 zu sehen. Anhand der Anzahl der Ferrocen-Peaks zwischen 4.00 und 5.00 ppm ist zu erkennen, dass die Cp-Ringe in diesem Fall unterschiedlich substituiert sein müssen. In anderen Nebenprodukten sind ebenfalls mehrere Cp-Peaks verzeichnet. Zusätzlich zu den Signalen, welche ins tiefere Feld verschoben und ansonsten vom Kopplungsmuster

identisch zum NMR-Spektrum des Startmaterials **130** (nicht gezeigt) sind ($\delta = 1.37, 3.33, 6.89$ und 7.55 ppm), kommen Signale im aromatischen Bereich ($\delta = 6.94$ und 7.98 ppm) und ein intensives Methoxy-Signal bei $\delta = 3.85$ ppm vor. Möglicherweise fallen die Signale der Methoxy-Gruppen zusammen. Dies deutet auf eine Verknüpfung des LAWESSON-Reagenzes mit dem Startmaterial **130** hin. Anhand der Integrale kann auch davon ausgegangen werden, dass jeweils zwei Moleküle des Reagenzes mit einem Molekül des Startmaterials **130** reagiert haben müssen. Mit diesen Informationen kann für die Produktmischung der Reaktion eine Konstitution wie in Verbindung **131** angenommen werden.

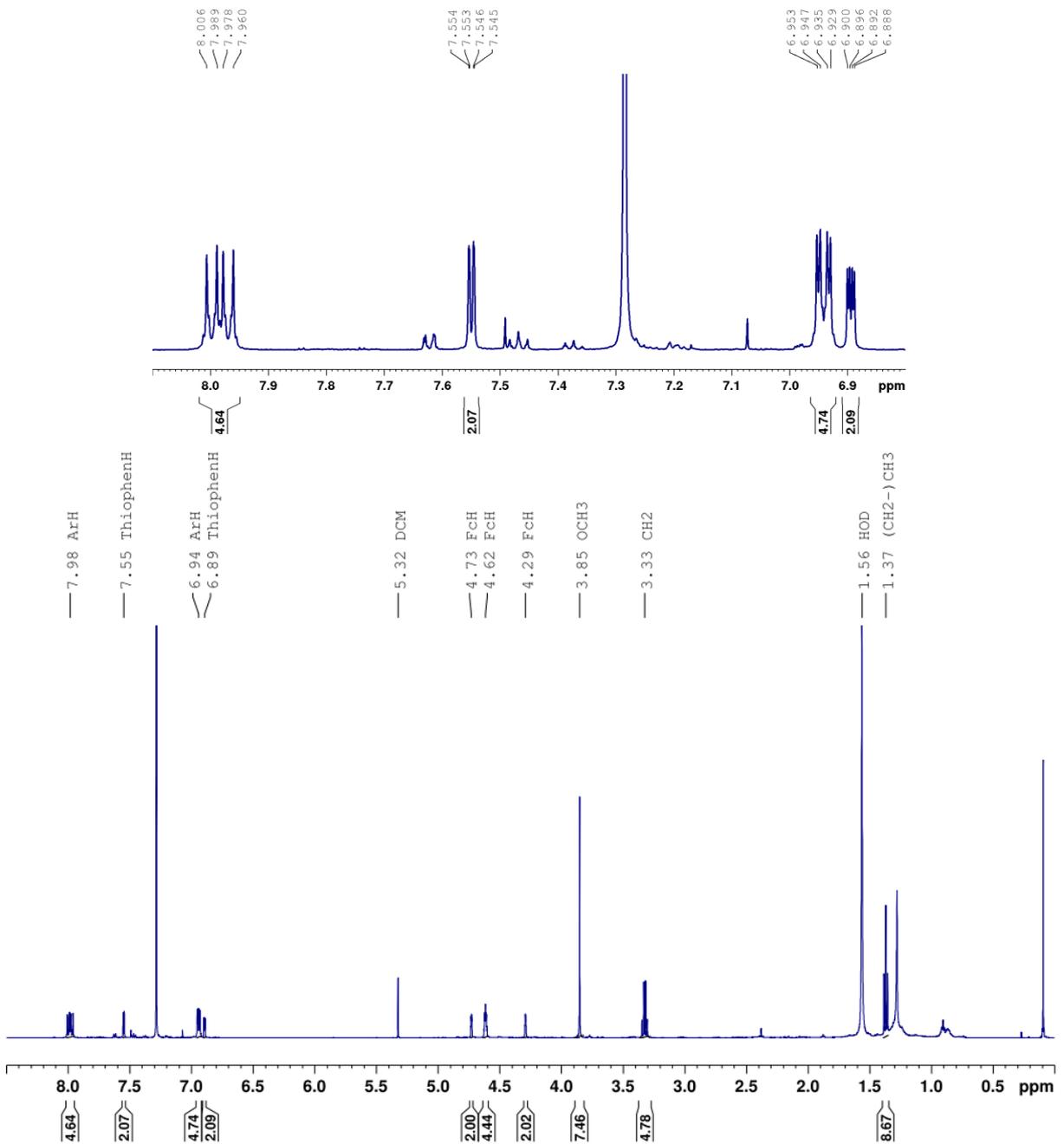


Abbildung 23: ¹H-NMR der Verbindung **131**. Oben Ausschnitt, unten Gesamtspektrum.

Im ^{13}C -NMR (nicht gezeigt) ist zu erkennen, dass das Signal der Carbonyl-Gruppe des Thioesters **130** bei $\delta = 183.4$ ppm liegt und das der Thiocarbonyl-Gruppe von Verbindung **131** bei $\delta = 212.7$ ppm. Somit liegt eine Änderung der chemischen Verschiebung um fast 30 ppm ins tiefere Feld vor. Änderungen in dieser Größenordnung sind literaturbekannt und typisch für diese Verbindungsklassen.^[74] Ein Unterschied der chemischen Verschiebung in dieser Größenordnung ist auch bei den Verbindungen von **109** zu **110** (Aren: $\Delta\delta = 35.6$ ppm) und von **112** zu **113** (Thiophen: $\Delta\delta = 28.2$ ppm) zu beobachten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe durch Schwefel ausgetauscht wurde.

Zusammengefasst gelingt bei Vorliegen eines Alkins die Umwandlung eines Thioesters zum Dithiocarboxylat unter Anwendung des LAWESSON-Reagenzes nicht. Vermutlich fand eine in diesem Kontext noch unbekannte Nebenreaktion statt, welche analog zur Reaktion von Alkinen mit dem WOOLLINS-Reagenz (vgl. Schema 43) ablaufen könnte.

MCBJ-Verfahren

Das MCBJ-Verfahren (*mechanically controllable break junction*) ist eine Technik, welche zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften wie der Leitfähigkeit und auch zur Beobachtung von Charge-Transfer-Prozessen von einzelnen Molekülen angewendet wird.^[84]

In Abbildung 24 ist eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus gezeigt. Ein verjüngter, elektrischer Goldleiter (gelb) ist durch Gegenplatten fixiert. Die zu untersuchende Verbindung wird gelöst und wenige Tropfen der Lösung auf die Verjüngung des Leiters gegeben. Auf dem Material bildet sich idealerweise so eine einzelne Schicht aus Molekülen (SAM, *self-assembled monolayer*). Eine Isolierschicht (blau) befindet sich unter dem Leiter, darunter ist eine Stahlplatte (grau) angebracht. Ein piezoelektrischer Motor wird für das Ausüben eines spezifischen Drucks eingesetzt, dieser drückt auf die Stahlplatte und so auch indirekt auf den Leiter. Der Leiter wird aufgrund des Drucks gebrochen. Der Abstand zwischen den nun gebildeten Nanoelektroden kann mit dem Motor präzise reguliert werden, so dass im Idealfall exakt ein Molekül die beiden Elektroden verbindet und die elektronischen Eigenschaften ermittelt werden können.^[84]

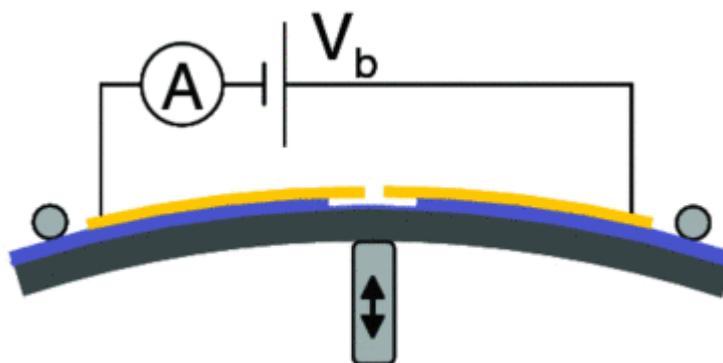
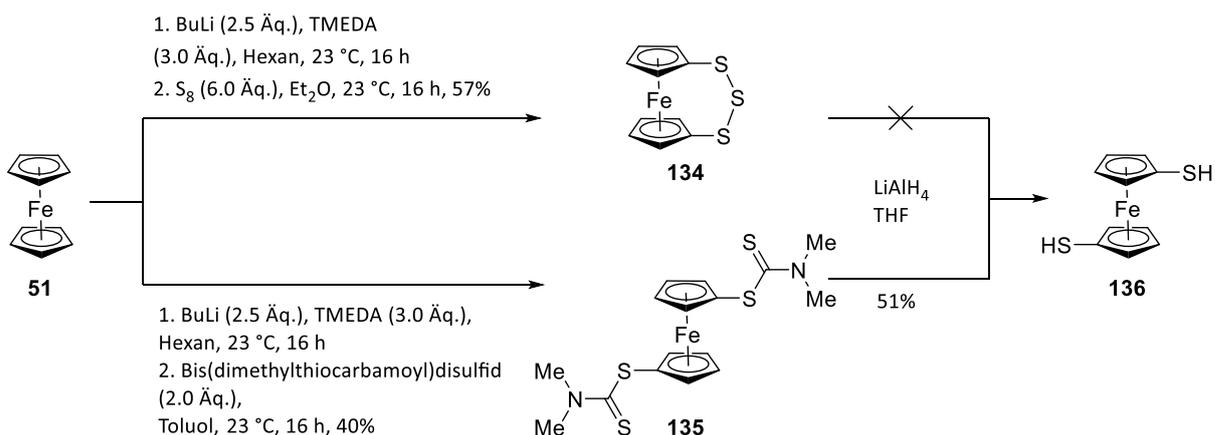


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Apparatur für das MCBJ-Verfahren.^[85]

Für den Arbeitskreis PFNÜR wurde 1,1'-Ferrocendithiol (**136**) synthetisiert (Schema 44), da die Verbindung über das MCBJ-Verfahren untersucht werden sollte. Hierfür wurden zwei verschiedene Reaktionsrouten ausgewählt. Die erste Route erfolgte über eine Literaturvorschrift von DIACONESCU *et al.*^[86] Hierfür wurde Ferrocen (**51**) dilithiiert und im Anschluss mit elementarem Schwefel versetzt, um so das Ferrocenophan **134** in einer Ausbeute von 57% zu erhalten. Durch die Zugabe von LiAlH_4 sollte das Ferrocenophan geöffnet und in 1,1'-Ferrocendithiol (**136**) überführt werden. Das Produkt wurde in der Reaktionsmischung nachgewiesen, jedoch konnte es nicht isoliert werden. Beim Beenden der Reaktion durch die Zugabe von Wasser bildeten sich unlösliche Feststoffe, welche möglicherweise auch das Produkt **136** mit eingeschlossen hatten, so dass es nur in sehr geringen Mengen isoliert werden konnte.

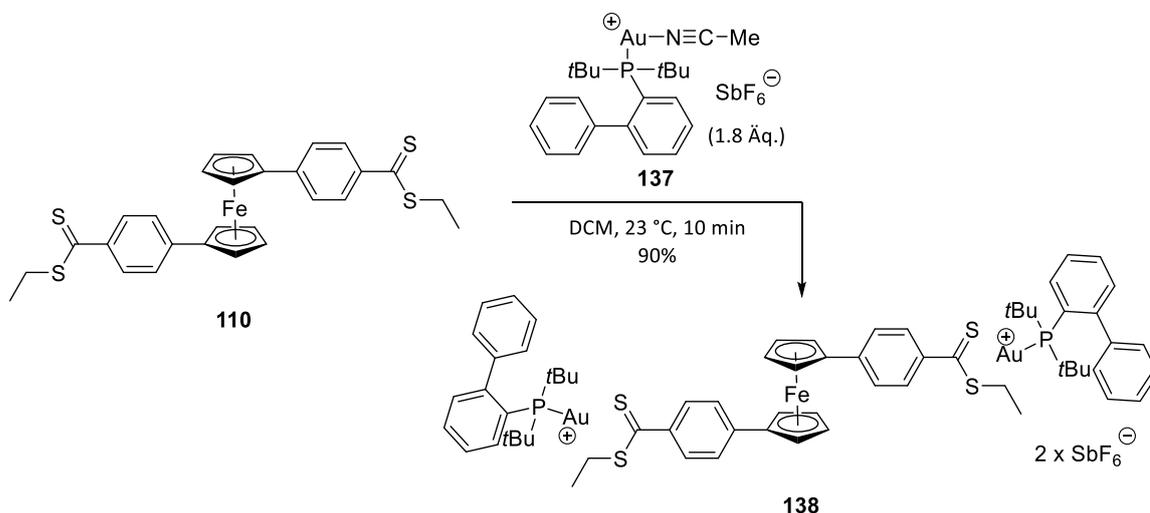
Mit den Literaturvorschriften von BRUBAKER *et al.*^[87] und DILWORTH *et al.*^[88] war die Synthese von 1,1'-Ferrocendithiol (**136**) möglich. Auch hier wurde Ferrocen (**51**) dilithiiert und anschließend mit Bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfid versetzt. Die Verbindung **135** wurde in einer Ausbeute von 40% erhalten. Der nächste Schritt ist wieder die Zugabe von LiAlH_4 und resultierte in einer Ausbeute von 51% des 1,1'-Ferrocendithiol (**136**).



Schema 44: Syntheserouten zu 1,1'-Ferrocendithiol (**136**).

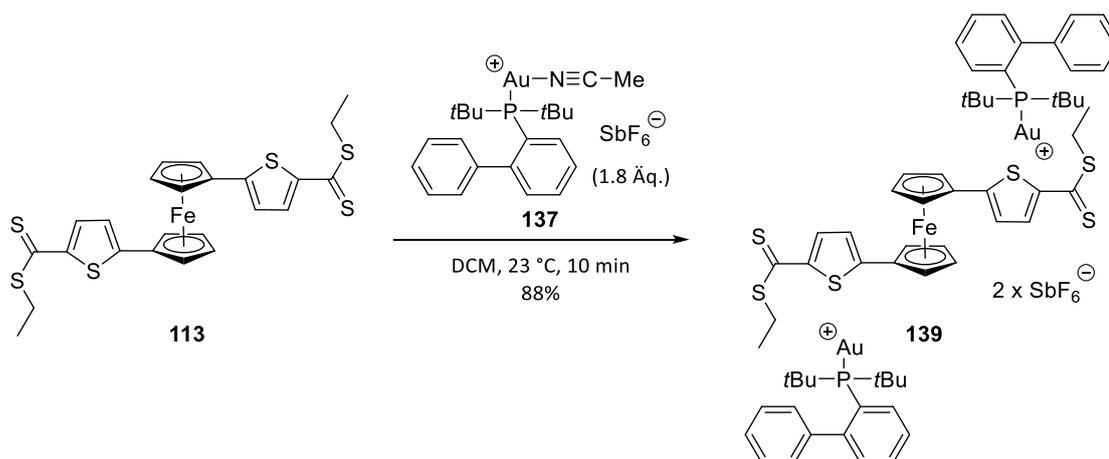
Auch die Dithiocarboxyl-Verbindungen **110** und **113** wurden der Arbeitsgruppe PFMÜR für MCBJ-Messungen übergeben.

Um das Koordinationsverhalten der Dithiocarboxyl-Verbindungen **110** und **113** zu untersuchen, sollten sie mit Gold-Salzen versetzt werden. Das Gold-Salz **137** [auch JohnPhos Au(MeCN)SbF₆] wurde dafür verwendet (Schema 45). **110** wurde in DCM gelöst und anschließend mit dem Gold-Salz **137** versetzt. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag von rot nach türkis. Der Gold-Komplex **138** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 90% erhalten.



Schema 45: Koordinationsreaktion mit Verbindung **110** und Gold-Salz **137**.

Auch in der Reaktion von **113** mit Gold-Salz **137** wurde ein sofortiger Farbumschlag von tiefrot nach grün verzeichnet (Schema 46). Der Gold-Komplex **139** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 88% erhalten.



Schema 46: Koordinationsreaktion mit Verbindung **113** und JohnPhos Au(MeCN)SbF₆.

Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte durch den Vergleich der Signale des thiophenhaltigen Startmaterials **113** (rot) eine Verschiebung der Signale des Gold-Komplexes **139** (blau) von $\Delta\delta = 0.2\text{-}0.4$ ppm ins tiefere Feld festgestellt werden (Abbildung 25). In der Literatur dagegen finden sich in ähnlichen Vergleichen sowohl Tief- als auch Hochfeldverschiebungen.^[50,89] Auch sind zusätzliche Signale im aromatischen Bereich und ein starkes Dublett bei $\delta = 1.38$ ppm (*t*Bu) hinzugekommen, welche auf den Phosphor-Liganden hinweisen. Eine Komplexierung ist somit erfolgt. Die Integration der Signale zeigt, dass zwei Gold-Kationen an ein Molekül des Startmaterials **113** koordinieren. Ähnliches konnte auch an der Verbindung **110** und dem dazugehörigen Gold-Komplex **138** beobachtet werden (nicht gezeigt).

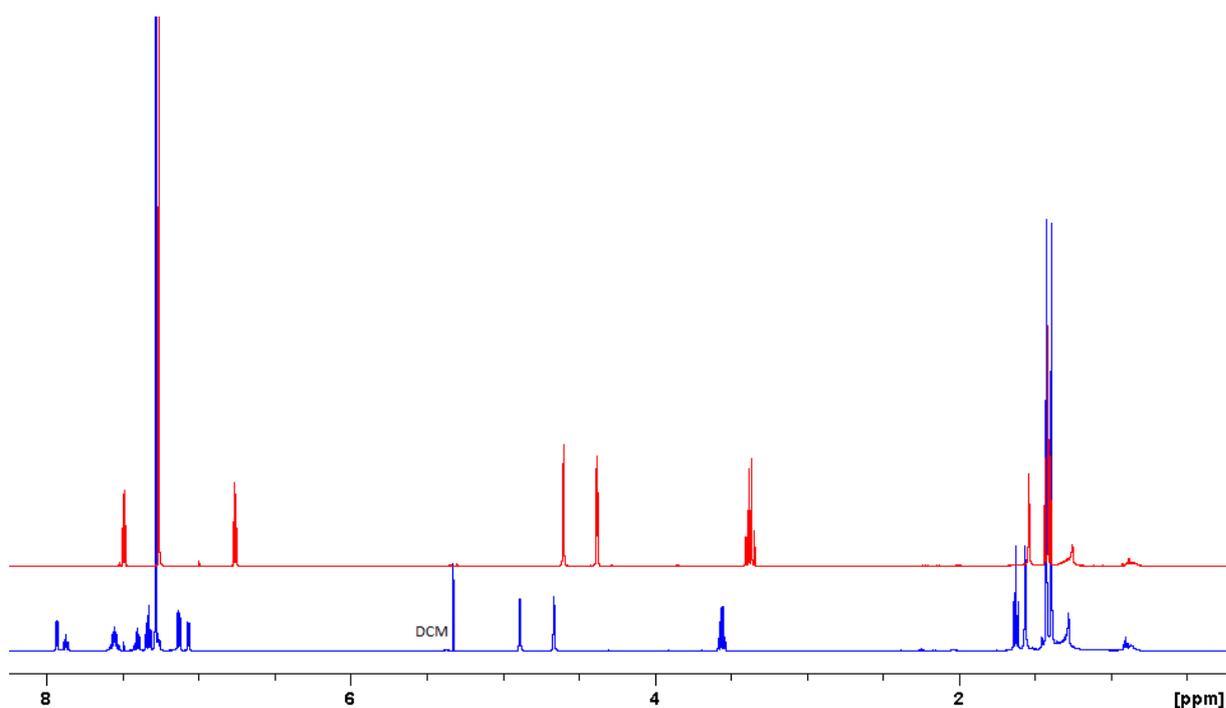


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektren der Thiophen-Verbindungen (Startmaterial **113**, rot; Gold-Komplex **139**, blau).

Mithilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums konnte die Komplexbildung genauer untersucht werden (Abbildung 26). Im Falle des thiophen-substituierten Ferrocen-Derivates **113** beträgt die Änderung der chemischen Verschiebung des C=S-Signals nur $\Delta\delta = 1.1$ ppm. Die quartären Kohlenstoff-Atome der Thiophenringe zeigen vergleichsweise eine höhere Änderung der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta = 5.2$ und 7.2 ppm). Daher wird bei dem Gold-Komplex **139** davon ausgegangen, dass die Koordination des Gold-Salzes am Thiophen-Schwefelatom oder am ethylsubstituierten Schwefelatom stattfindet. Beim Gold-Komplex **138** ist der Wert der Änderung der chemischen Verschiebung des C=S-Signals mit $\Delta\delta = 8.8$ ppm deutlich höher, so dass die Koordination hier eher am Thiocarbonyl-Schwefel erfolgt. In Tabelle 3 werden die wichtigsten Signale einander gegenüber gestellt.

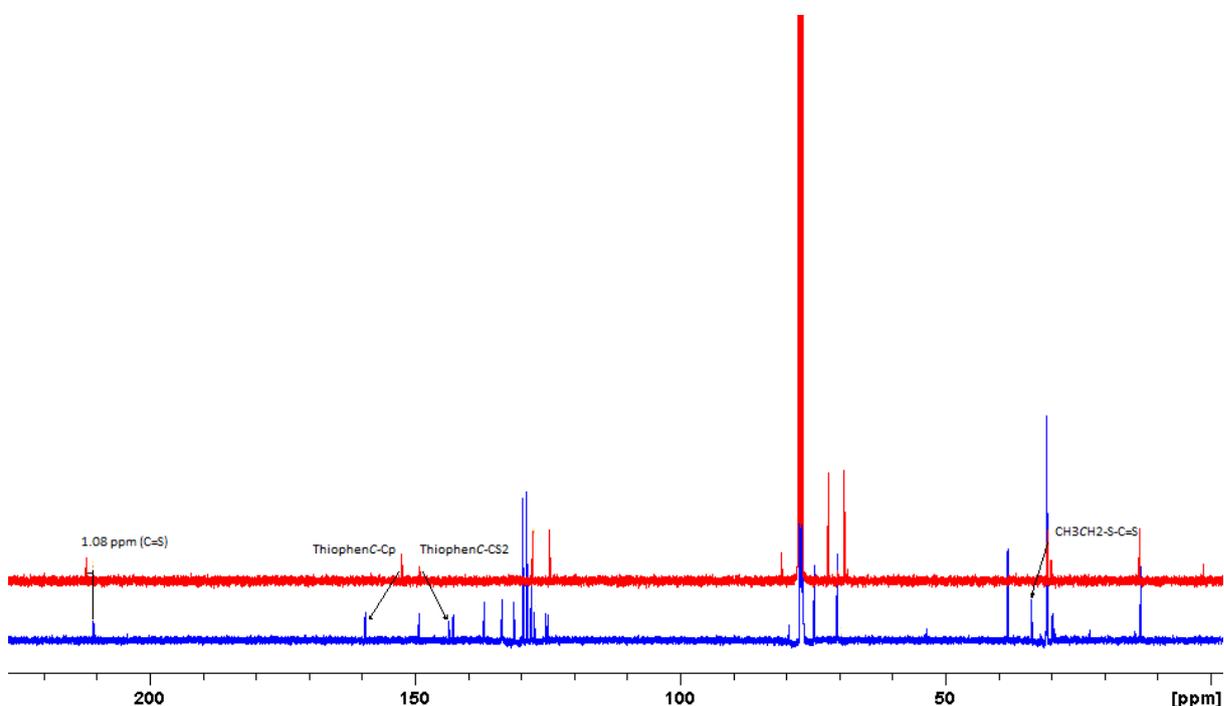


Abbildung 26: ^{13}C -NMR-Spektren der Thiophen-Verbindungen (Startmaterial **113**, rot; Gold-Komplex **139**, blau).

Tabelle 3: ^{13}C -NMR-Spektrum Daten zur Veranschaulichung der chemischen Verschiebung und ihrer Änderung. Werte in ppm.

	δ (113)	δ (139)	$ \Delta\delta $		δ (110)	δ (138)	$ \Delta\delta $
C=S	211.6	210.5	1.1	C=S	226.9	235.8	8.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-S}$	30.4	33.6	3.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-S}$	31.4	35.2	3.8
Fc-C-S	152.1	159.3	7.2	$\text{ArC}_q\text{-CS}_2$	142.8	128.2	14.6
S=C-C-S	148.7	143.5	5.2				

Mit den Verbindungen **110** und **113** wurden auch Koordinationsversuche mit SMe_2AuCl durchgeführt. Diese resultierten zwar in Koordinationsverbindungen, jedoch zersetzten sich diese schnell zurück zu den Startmaterialien.

Zusammenfassend kann mit diesen Erkenntnissen davon ausgegangen werden, dass die MCBJ-Messungen mit den Molekülen **110** und **113** möglich sein sollten, da beide mit Gold-Salzen zu luftstabilen Komplexen reagieren.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie ist eine wichtige Messmethode zur Aufklärung von Elektronen-Transfer-Prozessen und zur Untersuchung des Redoxverhaltens von Verbindungen. Anhand der Cyclovoltammogramme kann bestimmt werden, ob eine Verbindung reversible oder irreversible Redox-Prozesse aufweist.^[90] Als Referenz wird häufig das Potential des Redox-Paares von Ferrocen (FcH/FcH^+) verwendet. Gemessene Potentiale neuer Verbindungen werden daher oft auf den Wert des Ferrocen-Paares (0 V) bezogen.^[91] Die molekularen Drähte **110** und **113**, wie auch ihre Ausgangsverbindungen und Gold-Komplexe wurden cyclovoltammetrisch untersucht (vgl. Abbildung 27-29).

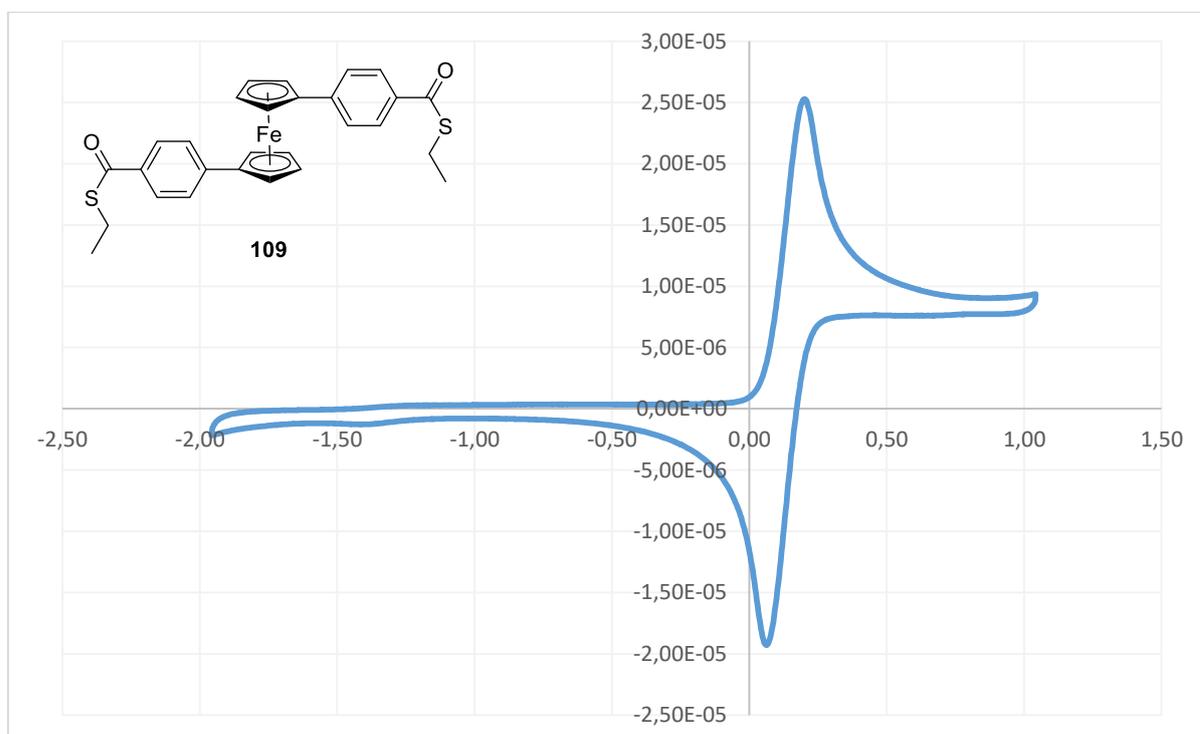


Abbildung 27: Cyclovoltammogramm von **109**. Abszisse: U [V], Ordinate: I [mA]. Scanrate $\nu = 100$ mV/s, $c(\text{TBAP}) = 0.1$ mol/L in DCM, $c(\text{Ferrocen-Derivat}) = 0.005$ mmol/L, $T = 296$ K, Messung gegen das Redox-Paar FcH/FcH^+ .

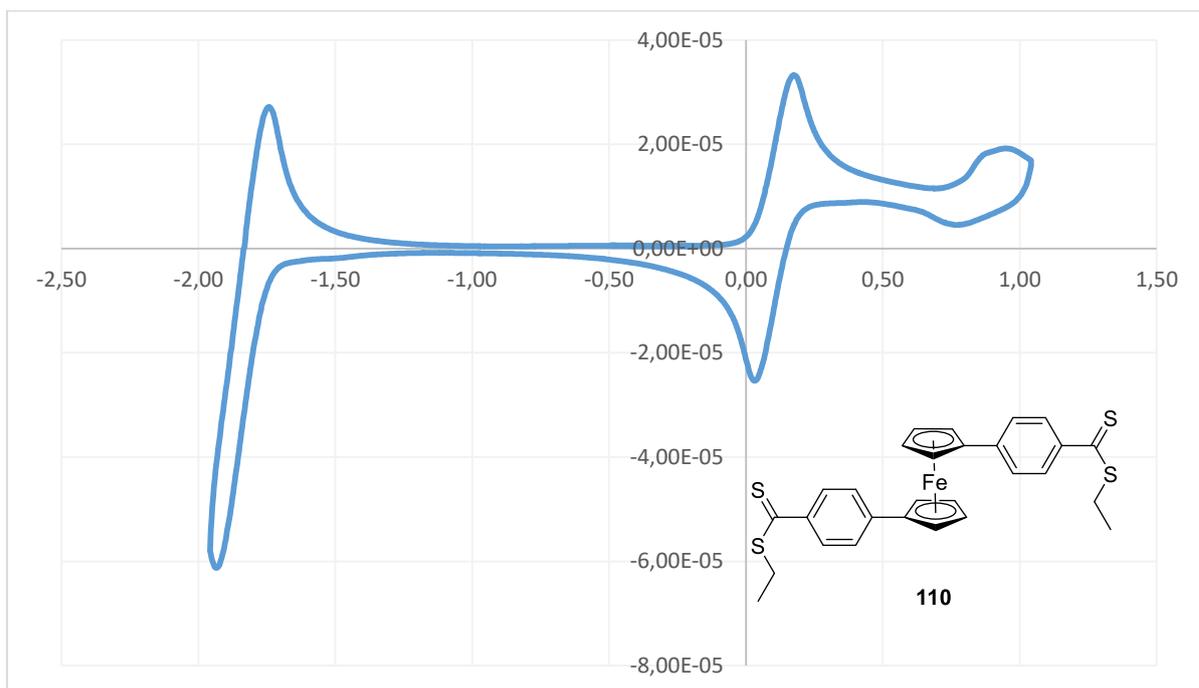


Abbildung 28: Cyclovoltammogramm von **110**. Abszisse: U [V], Ordinate: I [mA]. Scanrate $v = 100$ mV/s, $c(\text{TBAP}) = 0.1$ mol/L in DCM, $c(\text{Ferrocen-Derivat}) = 0.005$ mmol/L, $T = 296$ K, Messung gegen das Redox-Paar Fch/Fch^+ .

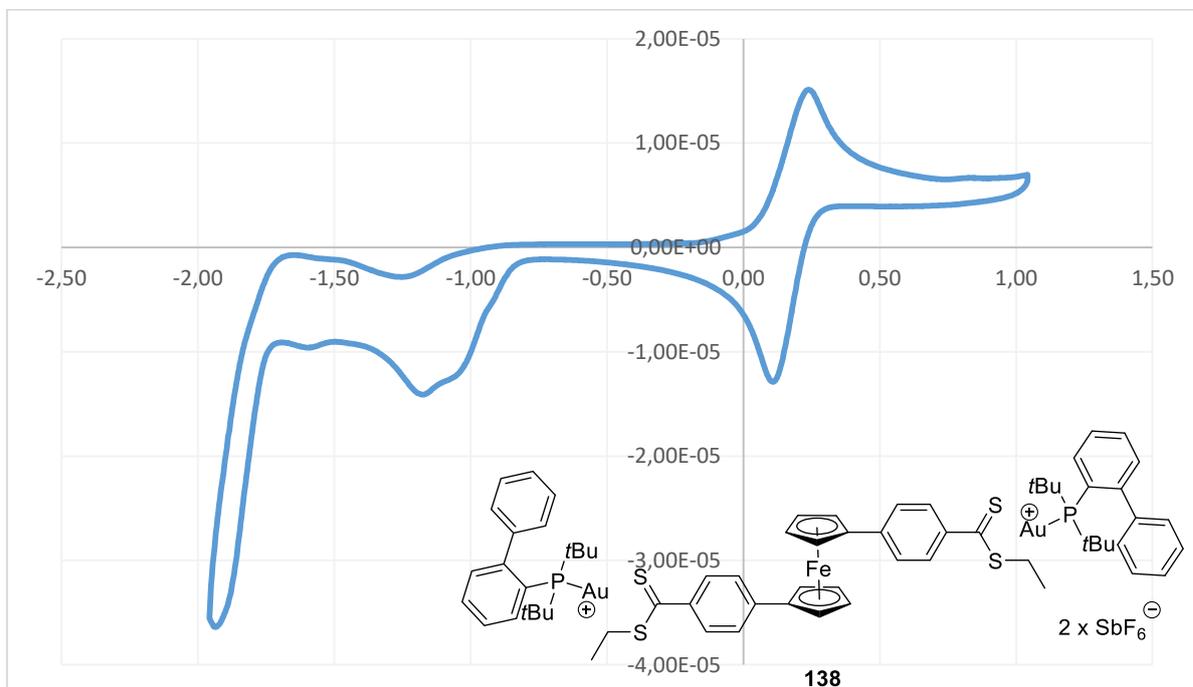


Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von **138**. Abszisse: U [V], Ordinate: I [mA]. Scanrate $v = 100$ mV/s, $c(\text{TBAP}) = 0.1$ mol/L in DCM, $c(\text{Ferrocen-Derivat}) = 0.005$ mmol/L, $T = 296$ K, Messung gegen das Redox-Paar Fch/Fch^+ .

In allen drei Fällen sind reversible Prozesse zu erkennen, welche dem Ferrocen-Redoxpaar zuzuordnen sind. Die Halbstufenpotentiale des Ferrocen-Redoxpaars des Thioesters **109** und des Dithioesters **110** weisen mit 0.1320 V und 0.1038 V typische Werte auf. Der Wert des Halbstufenpotentials des Gold-Komplexes **138** ist um ca. 0.05 V höher als die der anderen Verbindungen. Dies bedeutet, dass das Ferrocen-Eisenatom des Gold-Komplexes schwerer zu oxidieren ist, als die Eisenatome von **109** und **110**. Dies ist möglicherweise dadurch begründet, dass das Gold-Kation Elektronendichte aus dem Ferrocen-Derivat zieht.

Im Cyclovoltammogramm von **109** ist nur der reversible Prozess des Ferrocen-Redoxpaars zu erkennen. Bei **110** kommen zwei weitere irreversible Prozesse dazu (ca. -1.8 und 0.8 V). Es kann vermutet werden, dass einer der Prozesse dem Dithioester zugeschrieben werden kann. Der Gold-Komplex weist zwischen -2.0 und -1.0 V gleich mehrere irreversible Redoxprozesse auf, welche auf den Phosphor-Liganden hinweisen könnten. Der irreversible Prozess bei etwa 0.8 V ist jedoch nicht mehr zu erkennen.

Ähnliche Aussagen können über die Cyclovoltammogramme von **112**, **113** und **139** getroffen werden, nur dass die Differenz der Halbstufenpotentiale zwischen Gold-Komplex **139** und den Startmaterialien mit 0.1791 V größer ist als beim oben genannten Beispiel. Auch hier ist das Ferrocen-Eisenatom des Gold-Komplexes schwerer zu oxidieren wie bei Gold-Komplex **138**. Die Verläufe der Cyclovoltammogramme wie auch die Anzahl der Redoxprozesse sind vergleichbar mit denen von **109**, **110** und **138**. Die von ROESKY *et al.* hergestellten Gold-Komplexe gehen ebenfalls irreversible Prozesse ein.^[50]

Tabelle 4: Cyclovoltametrische Daten der angegebenen Verbindungen. E_{pc} = kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential $[(E_{pa} + E_{pc})/2]$. Die Cyclovoltammogramme zu **112**, **113** und **139** sind nicht gezeigt. Scanrate $v = 100$ mV/s, $c(\text{TBAP}) = 0.1$ mol/L in DCM, $c(\text{Ferrocen-Derivat}) = 0.005$ mmol/L, $T = 296$ K, Messung gegen das Redox-Paar FcH/FcH⁺.

	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	$E\Delta$ [V]	$E_{1/2}$ [V]
112	0.2616	0.1196	0.1420	0.1906
113	0.2702	0.1107	0.1595	0.1905
139	0.4325	0.3058	0.1267	0.3691
109	0.2012	0.0629	0.1383	0.1320
110	0.1748	0.0328	0.1420	0.1038
138	0.2371	0.1077	0.1294	0.1724

2.1.5. Kristallstrukturanalysen

Es war möglich, für Kristallstrukturanalysen geeignete Kristalle der Verbindungen **109** und **112** zu erhalten. Die Kristallisationsversuche zum Erhalt der Kristalle werden in Abschnitt 4.1. näher beschrieben. Die ORTEP-Darstellungen sind in den Abbildung 30 und 31 gezeigt.

Verbindung **109** kristallisierte in Form von roten Plättchen (Abbildung 30) und bildete Raumgruppe P1 im triklinen Kristallsystem aus. Es ist auffallend, dass sich die beiden aromatischen Substituenten nicht ausweichen, sondern auf derselben Seite befinden. Zurückzuführen ist dies möglicherweise auf π,π -stacking. Dies ist in der Literatur bei vergleichbaren Verbindungen ebenfalls berichtet.^[41] Auch die funktionellen Gruppen (Thioester) liegen übereinander. Die Ethyl-Reste hingegen zeigen in entgegengesetzte Richtungen. Die Cp-Ringe des Ferrocens nehmen einen Winkel von 1.6° zueinander ein, außerdem sind die Cp-Ringe nicht exakt ekliptisch, die Abweichung beträgt 4.7° . Die Abstände der beiden Ebenen nehmen vom Ferrocen (327.6 pm), über den geometrischen Schwerpunkt der Aromaten (354.6 pm) bis hin zum Ethyl-Rest (386.4 pm) zu. Die Phenyl-Ringe sind mit 81.6° nur nahezu planar zueinander.

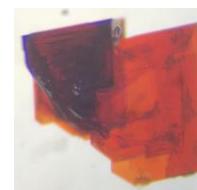
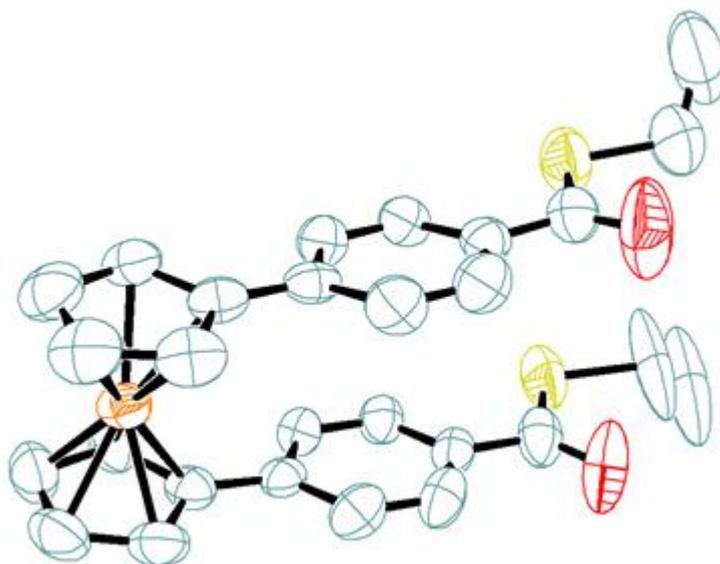


Abbildung 30: ORTEP-Darstellung der Verbindung **109**. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. (blau: C, orange: Fe, rot: O, gelb: S)

Verbindung **112** kristallisierte in Form von roten Plättchen (Abbildung 31) und bildete die Raumgruppe P1 im triklinen Kristallsystem aus. Auch hier stehen die Thiophen-Substituenten des Ferrocens möglicherweise aufgrund des π,π -stackings auf Deckung. Die Schwefelatome

des Thiophens, wie auch die Thioester-Gruppen weichen sich hier, im Gegensatz zu den Thioester-Gruppen bei **109**, weitgehend aus. Außerdem liegen die Schwefel der Thiophen-Gruppen auf entgegengesetzten Seiten. Die Cp-Ringe des Ferrocens nehmen einen Winkel von 5.2° zueinander ein und sind damit stärker angewinkelt als bei **109**, außerdem weisen die Cp-Ringe eine Abweichung von 10.4° und sind damit nicht ekliptisch. Die Abstände der beiden Ebenen nehmen vom Ferrocen (323.0 pm), über den geometrischen Schwerpunkt der Thiophen-Substituenten (378.3 pm) bis hin zum Ethyl-Rest (383.6 pm) zu. Die Thiophen-Substituenten haben somit einen größeren Abstand zueinander als die Phenyl-Ringe in **109**. Der Winkel zwischen den Thiophen-Substituenten weist mit 65.8° eine vergleichsweise höhere Abweichung von der Coplanarität auf. Aufgrund der Schwefelatome, welche sich wegen ihrer Größe und der nichtbindenden Elektronenpaare ausweichen müssen,^[92] hat der Effekt des π,π -stackings bei **112** einen geringeren Einfluss auf die Anordnung der Verbindung. Die Verbindung weist eine C_2 -Achse auf und ist somit im Kristall planar-chiral.

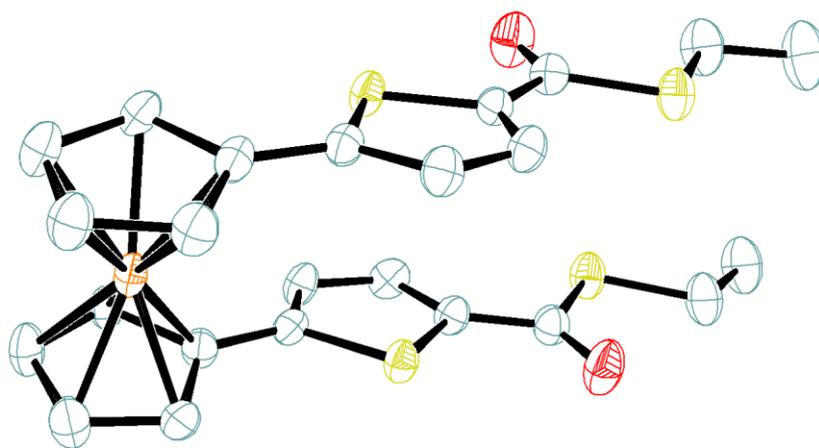


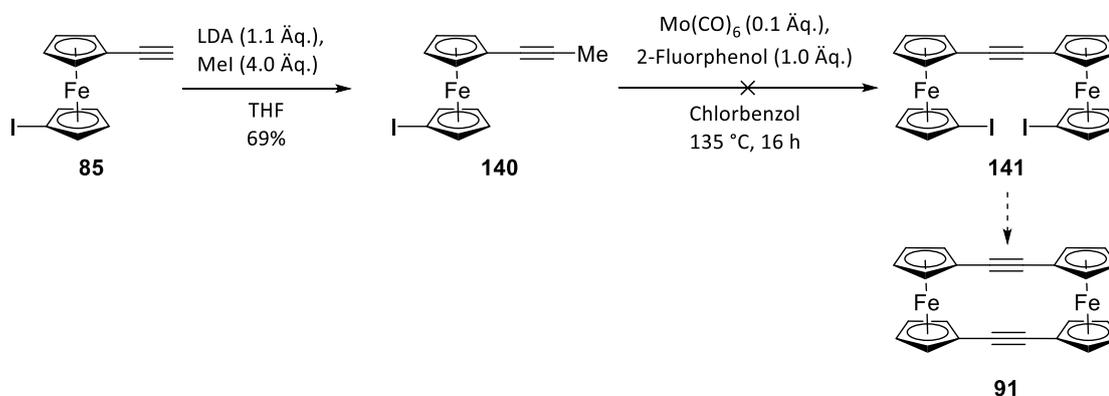
Abbildung 31: ORTEP-Darstellung der Verbindung **112**. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. (blau: C, orange: Fe, rot: O, gelb: S)

Versuche zur Kristallisation der entsprechenden Dithioester **110** und **113** verliefen leider nicht erfolgreich.

2.1.6. Synthese des [2.2]-Ferrocenophan-1,13-diins (**91**)

1970 wurde von ROSENBLUM *et al.* die erste Publikation zur Synthese des [2.2]-Ferrocenophan-1,13-diins (**91**) veröffentlicht.^[93] **91** besteht aus zwei Ferrocenyl-Einheiten, welche an beiden Cp-Ringen über Ethinyl-Brücken miteinander verknüpft sind. Dieses binucleare Ferrocenophan ist eine besonders starre Verbindung, in der die beiden Dreifachbindungen direkt gegenüber liegen. Es liegt ein über das gesamte Molekül delocalisiertes π -System vor. Daher könnten die elektronischen und chemischen Eigenschaften von **91** interessant für die Synthese neuer molekularer Drähte sein. Weitere Folgereaktionen und Untersuchungen der Eigenschaften der Verbindung wurden bisher noch nicht publiziert.

Für die Synthese des Ferrocenophans **91** wurde das Startmaterial **85** hergestellt, wie in Schema 23 gezeigt. Für die darauffolgenden Reaktionen wurden Vorschriften von BUTENSCHÖN *et al.* angewendet. Über eine Deprotonierung mit LDA wurde das Alkin **85** mit Iodmethan methyliert,^[94] um so **140** in einer Ausbeute von 69% zu erhalten. **140** sollte für eine Alkin-Metathese zu **141** umgesetzt werden.^[31] Es bildete sich eine komplexe Reaktionsmischung, aus welcher das Produkt **141** nicht nachgewiesen werden konnte (Schema 47).^[95]



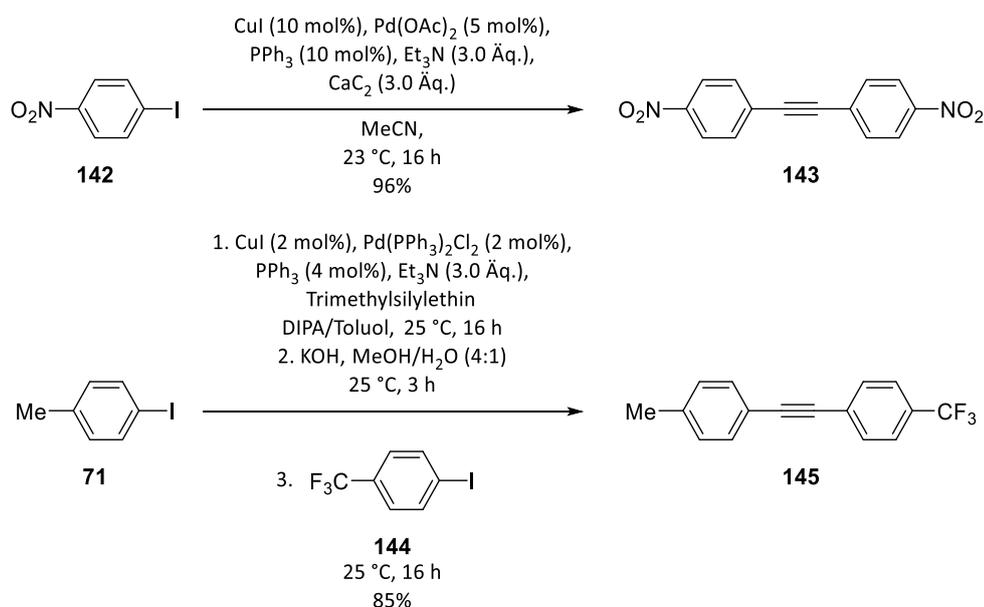
Schema 47: Syntheseroute zum Ferrocenophan **91** mithilfe der Vorschriften von BUTENSCHÖN *et al.*^[31,94]

Der letzte Schritt von **141** zu **91** sollte unter Anwendung einer Vorschrift von WACHARASINDHU *et al.*^[96] oder von DOYE *et al.*^[97] untersucht werden (Schema 48).

Im Protokoll von WACHARASINDHU *et al.* dient Calciumcarbid dazu, Ethin *in situ* freizusetzen (Schema 48, oben). Die Verknüpfung der Halogenaromaten wie **142** mit Ethin erfolgte dann über eine doppelte SONOGASHIRA-Kupplung. Die Reaktion konnte mit diversen Aromaten durchgeführt werden, so dass gezeigt werden konnte, dass unterschiedliche funktionelle Gruppen

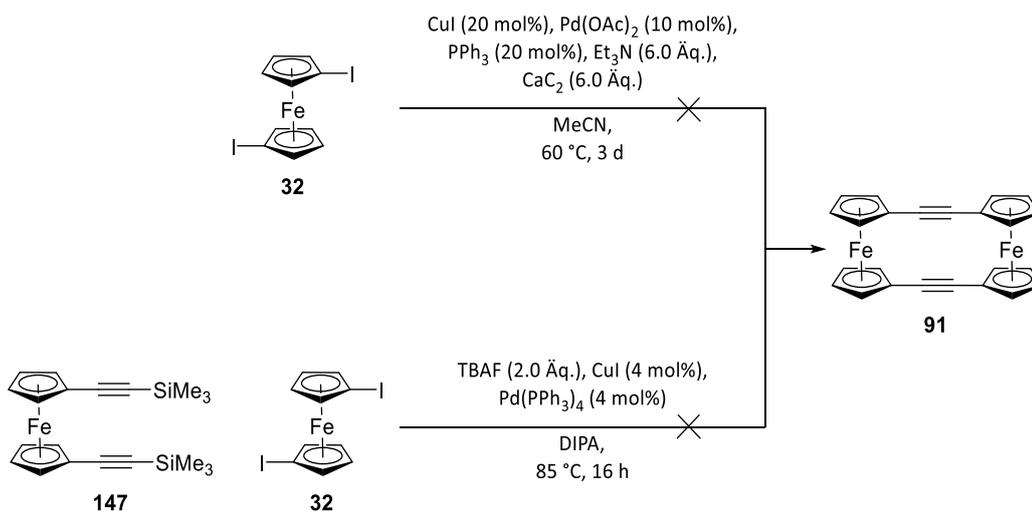
toleriert werden, wie z.B. Ester-, Nitro- oder Acetamid-Gruppen. Ein Beispiel mit dem Heteroaromaten 2-Iodthiophen wurde ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Die Ausbeuten waren mit den meisten der gezeigten Substrate gut bis sehr gut (74-99%).^[96]

Die Vorschrift von DOYE *et al.* nutzt Trimethylsilylethin als Ethinquelle (Schema 48, unten). Auch in diesem Beispiel wird eine SONOGASHIRA-Kupplung durchgeführt. Im Anschluss wurde die Trimethylsilyl-Gruppe entschützt und eine zweite SONOGASHIRA-Kupplung fand statt. Hierbei handelte es sich um eine sogenannte Eintopf-Synthese. Die Variation an tolerierten funktionellen Gruppen ist nicht so umfangreich, wie im Beispiel von WACHARASINDHU *et al.* Dennoch konnten Trifluormethyl-, Methoxy- und Fluor-Gruppen eingesetzt werden. Die Reaktion kann auch mit Heteroaromaten wie Pyridin- und Thiophen-Derivaten durchgeführt werden. Die Ausbeuten waren gut bis sehr gut (45-87%).^[97]



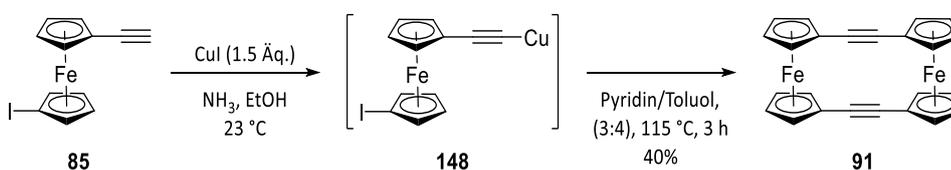
Schema 48: Oben: Synthese von WACHARASINDHU *et al.*^[96] Unten: Eintopf-Synthese von DOYE *et al.*^[97]

Weitere Versuche zur Synthese des Ferrocenophans **91** wurden durchgeführt und sind in Schema 49 gezeigt. Die bereits beschriebene Vorschrift von WACHARASINDHU *et al.* (vgl. Schema 48) wurde auf 1,1'-Diiodferrocen (**32**) angewendet. Erst wurde, wie in der Literatur beschrieben, die Reaktion bei 23 °C durchgeführt. Nach 16 Stunden war kein Umsatz erfolgt, so dass weitere 72 Stunden bei 60 °C gerührt wurden. Auch dies führte zu keiner Umsetzung des Startmaterials **32**, welches zurückgewonnen wurde (95%). Die Reaktion sollte alternativ über eine Entschützung und zweifacher SONOGASHIRA-Kupplung erfolgen (Schema 49, unten). Auch in diesem Fall erfolgte keine Reaktion mit **32**.^[95]



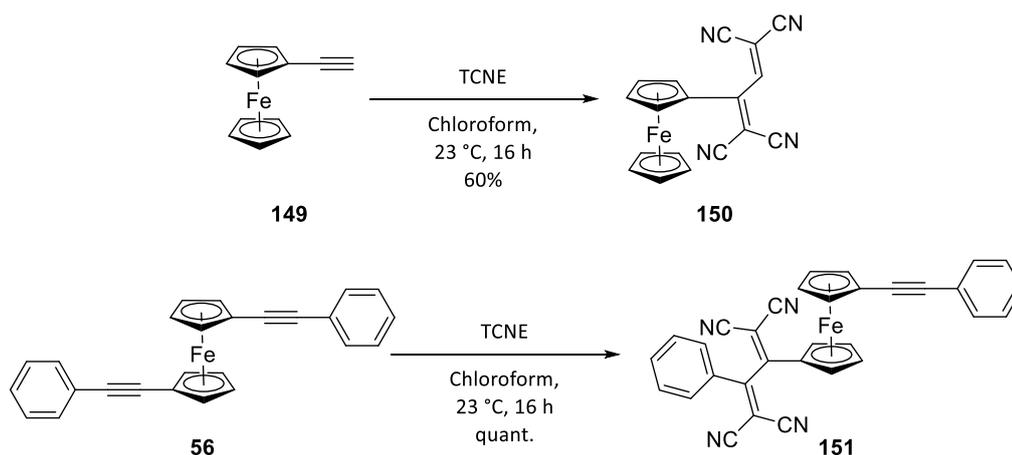
Schema 49: Weitere Routen zur Synthese des Ferrocenophans **91**.^[95]

Die letzte Methode zur Synthese des Ferrocenophans **91** orientierte sich an die Vorschrift von ROSENBLUM *et al.*^[93] Die Reaktionsbedingungen wurden hierfür geringfügig geändert. Toluol wurde als Lösungsmittel eingesetzt, um so den Einsatz größerer Mengen Benzols vermeiden zu können. Das gebildete Kupfer-Salz **148** wurde nicht isoliert, sondern unter Luftausschluss mit entgastem Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen und anschließend sofort umgesetzt. Das Ferrocenophan **91** wurde so in einer Ausbeute von 3% erhalten.^[95] Als mit höherer Verdünnung gearbeitet wurde, konnte die Ausbeute von 3% auf zufriedenstellende 40% gesteigert werden (Schema 50). Die Literatursausbeute betrug 11%^[93] und wurde somit deutlich übertroffen. Hierzu wurde mehr als die doppelte Menge Lösungsmittel verwendet als in der Literatur angegeben. Die IR-Banden der Dreifachbindungen in **91** wurden im IR-Spektrum nicht beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass keine Änderung des Dipolmoments vorliegt.



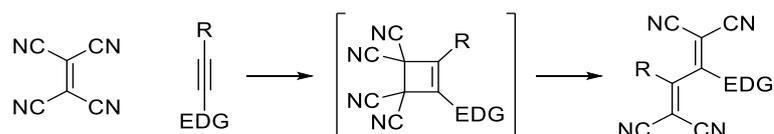
Schema 50: Erfolgreiche Synthese des Ferrocenophans **91**.^[93]

Eine bekannte Reaktion zur nachträglichen Funktionalisierung von Alkinen ist die Click-Reaktion mit Tetracyanoethylen (TCNE). Beispiele an Ferrocen lieferten YAMAZAKI *et al.*^[98] und MICHINOBU *et al.* (Schema 51), wie auch BUTENSCHÖN *et al.*^[99] Die Reaktionen werden meist unter milden Bedingungen durchgeführt und führen oft zu guten bis sogar quantitativen Ausbeuten.^[100] Häufig ist eine säulenchromatographische Reinigung des Produktes nicht nötig.^[41]



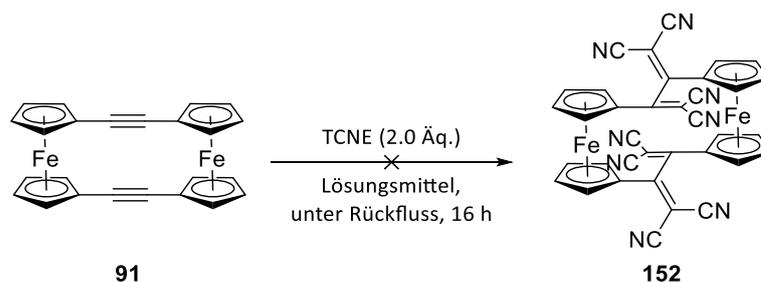
Schema 51: TCNE-Additionen an Ferrocen-Derivate (oben: YAMAZAKI *et al.*^[98] unten: MICHINOBU *et al.*^[100])

Alkine benötigen elektronschiebende Gruppen (EDG), um die Click-Reaktion mit TCNE einzugehen.^[100] Erst findet eine [2+2]-Cycloaddition zu einem Cyclobuten statt. Anschließend durchläuft dieses eine Ringöffnung zu einem 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-dien (Schema 52).^[101]



Schema 52: Mechanismus der TCNE Addition an Alkine (EDG = *electron donating group*).^[100]

Die Click-Reaktion wurde am Ferrocenophan **91** durchgeführt (Schema 53). Für die Reaktion wurden Toluol und verschiedene, chlorierte Lösungsmittel (Chloroform, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol) angewendet, da Reaktionen von Ferrocen-Derivaten mit TCNE in der Literatur in solchen durchgeführt wurden. Jede Reaktion wurde bei 23 °C und unter Rückfluss getestet. Die Reaktion wurde auch unter Einfluss von Ultraschall durchgeführt. In keinem einzigen Fall konnte **152** oder die einfach umgesetzte Verbindung nachgewiesen werden. Das Startmaterial **91** wurde immer nahezu quantitativ reisoliert. Dieses Ergebnis wird vermutlich mit der sehr schlechten Löslichkeit von **91** zusammenhängen, die dazu führt, dass es schwierig ist, die Verbindung zur Reaktion zu bringen.



Schema 53: Versuche mit TCNE.

[2.2]-Ferrocenophan-1,13-diins (**91**) konnte nach der modifizierten Vorschrift von ROSENBLUM *et al.* in einer Ausbeute von 40% synthetisiert werden. Die Literatúrausbeute beträgt 11%, so dass diese zufriedenstellend erhöht werden konnte. Weiterführende Reaktionen mit TCNE und **ZZ** wurden durchgeführt, ein Umsatz von **91** konnte jedoch nicht beobachtet werden.

2.1.7. Synthese von Push-Pull-Verbindungen

Push-Pull-Verbindungen wurden in Abschnitt 1.4. näher beschrieben. Es handelt sich hierbei um Verbindungen mit konjugierten π -Systemen. Spezifisch für diese Verbindungsklasse ist, dass diese mindestens einen π -Elektronendonator und einen π -Elektronenacceptor aufweisen müssen. Über das konjugierte π -System ist der Donor zum Acceptor verbrückt, so dass ein gerichteter Elektronenfluss ermöglicht ist. Der Anwendungsbereich liegt größtenteils in der NLO.^[38] Bisher wurden nur wenige Beispiele an Ferrocen dargestellt (Abbildung 32). Daher ist es von besonderem Interesse, mehr Moleküle dieses Typs herzustellen.

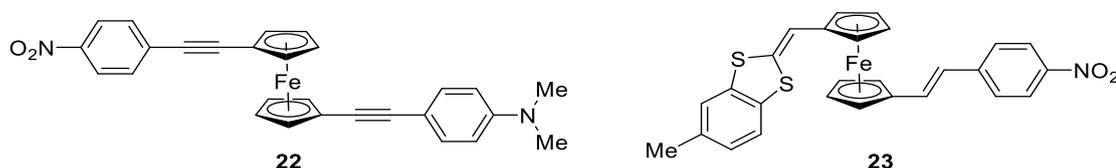


Abbildung 32: Push-Pull-Verbindungen von BUTENSCHÖN *et al.*^[41] und den Arbeitskreisen ITO und KATO *et al.*^[42]

Die Synthese neuer Push-Pull-Verbindungen mit Trifluormethyl-Gruppen sind von Interesse, da diese stark elektronenziehende Gruppen sind.^[102] Somit ist es das Ziel, eine Trifluormethyl-Gruppe als Elektronenacceptor zu nutzen und gleichzeitig unterschiedliche Elektronendonoren in den damit hergestellten Push-Pull-Verbindungen zu untersuchen (vgl. Abbildung 33).

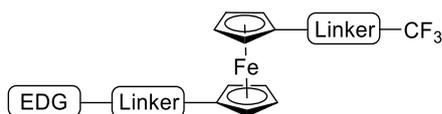
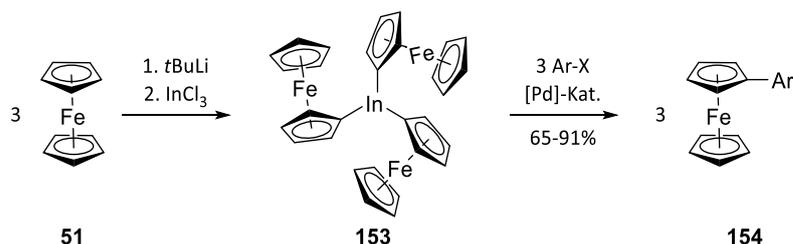


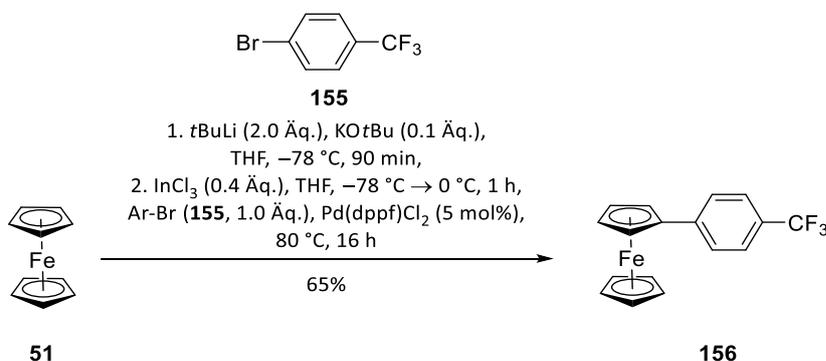
Abbildung 33: Schematische Darstellung einer geplanten Push-Pull-Verbindung.

Eine Methode zur Einführung dieser funktionellen Gruppe wurde von SESTELO *et al.* publiziert (Schema 54). Es handelt sich um eine palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion, welche über eine Ferrocenylindium-Spezies **153** verläuft. Mit der Reaktion konnten auch Pyridin- und Phenol-Derivate an Ferrocen (**51**) in guten Ausbeuten (65-91%) verknüpft werden.^[103]



Schema 54: Synthese nach SESTELO *et al.* X = Br, I.^[103]

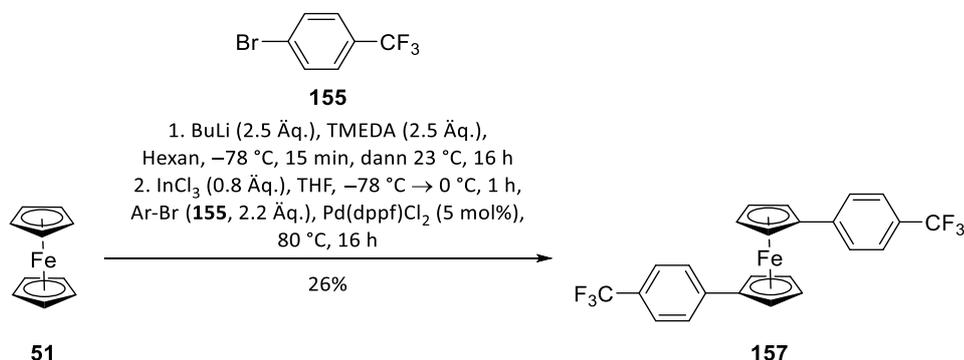
Die Reaktion wurde von SESTELO *et al.* auch mit 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (**155**) durchgeführt.^[103] Die Verbindung **156** wurde nach der Literaturvorschrift synthetisiert und in einer zufriedenstellenden Ausbeute von 65% erhalten (Schema 55).



Schema 55: Synthese von **156** nach SESTELO *et al.*^[103]

Anschließend wurde untersucht, ob die Reaktion mit dilithiertem Ferrocen zu 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten führt. Die Vorschrift wurde wie in der Literatur beschrieben angewendet, nur dass das Ferrocen (**51**) nicht monolithiert, sondern dilithiert wurde. Als zu kupplender Aromat wurde wieder 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (**155**) eingesetzt. Die Reaktion verlief erfolgreich und resultierte in einer Ausbeute von 26% des Produkts **157**. Das monosubstituierte **156** wurde in einer Ausbeute von 27% erhalten. Die Reaktion wurde auch mit 4-Iodtoluol getestet (nicht gezeigt). Der Umsatz war bei maximal 5%, es wurde eine Mischung der

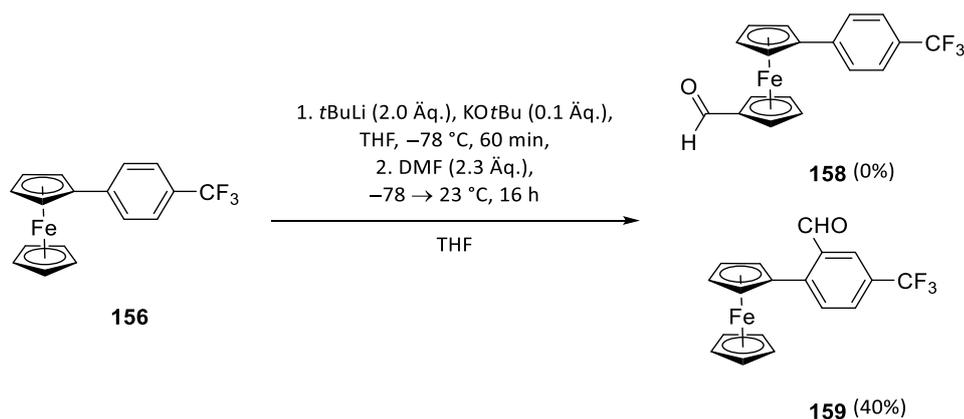
mono- und disubstituierten Ferrocen-Verbindungen erhalten, die durch säulenchromatographische Reinigung nicht zu trennen war.



Schema 56: Abgewandelte Vorschrift zur Synthese des 1,1'-disubstituierten Ferrocens **157**.

Dies ist ein neuer interessanter Ansatz zur Herstellung 1,1'-disubstituierter Ferrocenderivate. Da hiermit aber symmetrisch substituierte Verbindungen hergestellt werden, ist das für die Zielverbindung (vgl. Abbildung 33) nicht nützlich.

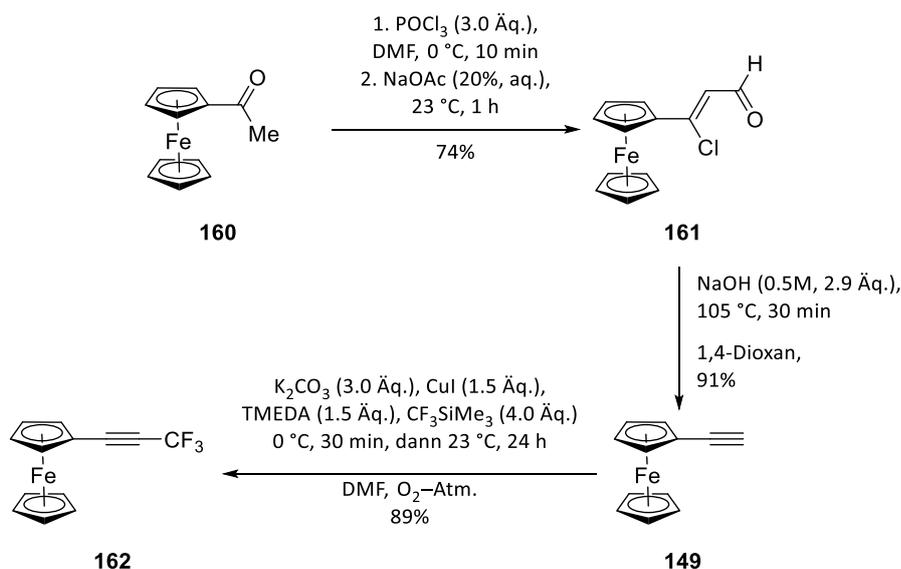
Deshalb sollte Verbindung **156** am zweiten Cp-Ring substituiert werden (Schema 57). Geplant war eine Formylierungsreaktion, um danach weitere Reaktionen an der Aldehyd-Gruppe durchzuführen. Hierfür wurde eine Vorschrift von MUELLER-WESTERHOFF *et al.* angewendet, bei der eine Aldehyd-Gruppe an Ferrocen eingeführt wurde.^[104] Der zweite Cp-Ring der Verbindung **156** sollte mithilfe von *tert*-Buthyllithium lithiiert werden, durch die Zugabe von Dimethylformamid (DMF) sollte die Aldehyd-Gruppe addiert werden. Das gewünschte Produkt **158** wurde nicht gebildet, stattdessen wurde eine komplexe Reaktionsmischung erhalten mit **159** als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 40%. Die Aldehyd-Gruppe substituierte an den Aromaten. Eine selektive Lithiierung am unsubstituierten Cp-Ring einer einfach substituierten Ferrocen-Verbindung ohne koordinierende Eigenschaften erwies sich in diesem Fall als schwierig.



Schema 57: Synthese von **158**.

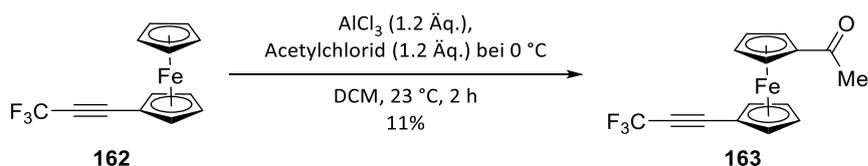
Die Verbindungen **161** und **149** wurden nach einer Vorschrift von Wu *et al.* hergestellt (Schema 58).^[105] Ausgehend von Acetylferrocen (**160**) wurde **161** in einer guten Ausbeute von 75% erhalten. **161** wird durch die Zugabe von Natriumhydroxid über eine Eliminierung in das Alkin **149** überführt.

Der letzte Schritt war eine oxidative Trifluormethylierung, welche mithilfe der Vorschrift von SHIBUYA *et al.* durchgeführt wurde.^[106] Die Verbindung **162** wurde in einer sehr guten Ausbeute von 89% erhalten. Der Mechanismus wurde von MASERAS *et al.* anhand von DFT-Kalkulationen näher beschrieben. Die Kupfer-Spezies durchläuft dabei die Oxidationsstufen I-III während der Reaktion. Nach der Transmetallierung der Trifluormethyl-Gruppe erfolgt eine Oxidation mit Sauerstoff unter Bildung diverser Dioxidkupfer-Komplexe. Nach der Koordination des Alkins wird dieses über eine reduktive Eliminierung trifluormethyliert.^[107]



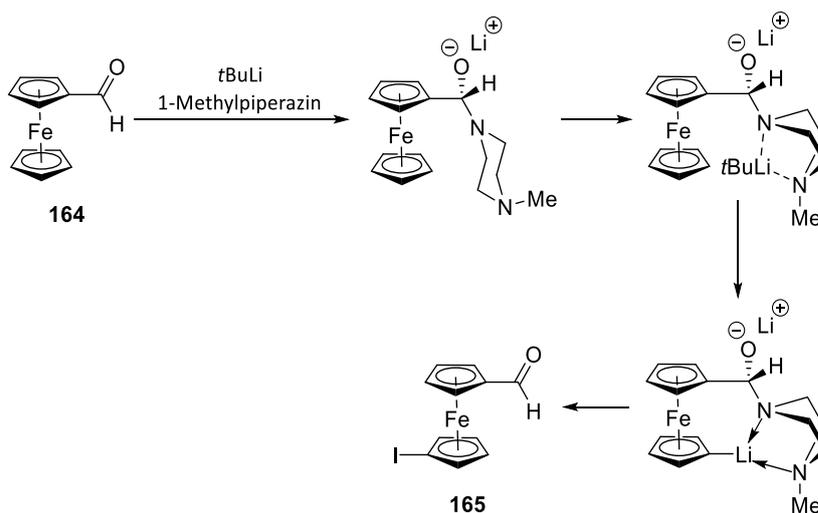
Schema 58: Synthese von **162** nach den Vorschriften von WU *et al.*^[105] und SHIBUYA *et al.*^[106]

Verbindung **162** sollte über eine Acylierung am zweiten Cp-Ring substituiert werden. Eine Literaturvorschrift von BREIT *et al.*^[108] wurde dafür mit leichter Abwandlung angewendet (Schema 59). Die Ausbeute der Verbindung **163** war mit 11% gering. Bei der Reaktion bildete ein komplexes Reaktionsgemisch, in welchem die meisten Verbindungen nur eine Reaktion am bereits substituierten Cp-Ring aufwiesen. Dies konnte anhand von ¹H-NMR-Spektren gezeigt werden.



Schema 59: Synthese von **163**.

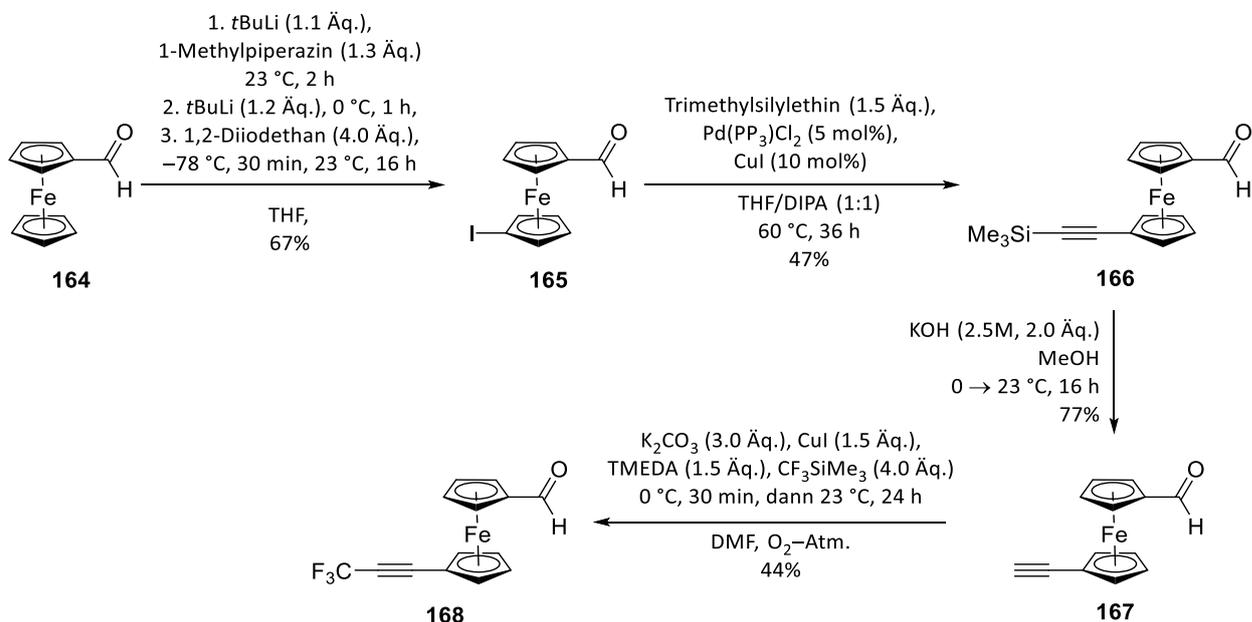
164 wurde mit den selben Bedingungen wie in Schema 57 in einer sehr guten Ausbeute von 90% hergestellt. Für die Iodierung des unsubstituierten Cp-Rings von **164** wurde die Vorschrift von BALAVOINE *et al.* angewendet. 1-Methylpiperazin wird mit *t*BuLi lithiiert und greift das Carbonyl-Kohlenstoffatom von **164** an. Über eine Boat-Konformation wird ein weiteres Molekül *t*BuLi chelatisiert. So wird ein dirigierender Effekt auf das Lithium zum unsubstituierten Cp-Ring ausgeübt. Anschließend kann Iod in einer elektrophilen Substitution reagieren und **165** wird gebildet (Schema 60).^[109]



Schema 60: Darstellung des Mechanismus der selektiven Lithierung von Formylferrocen (**164**).^[109]

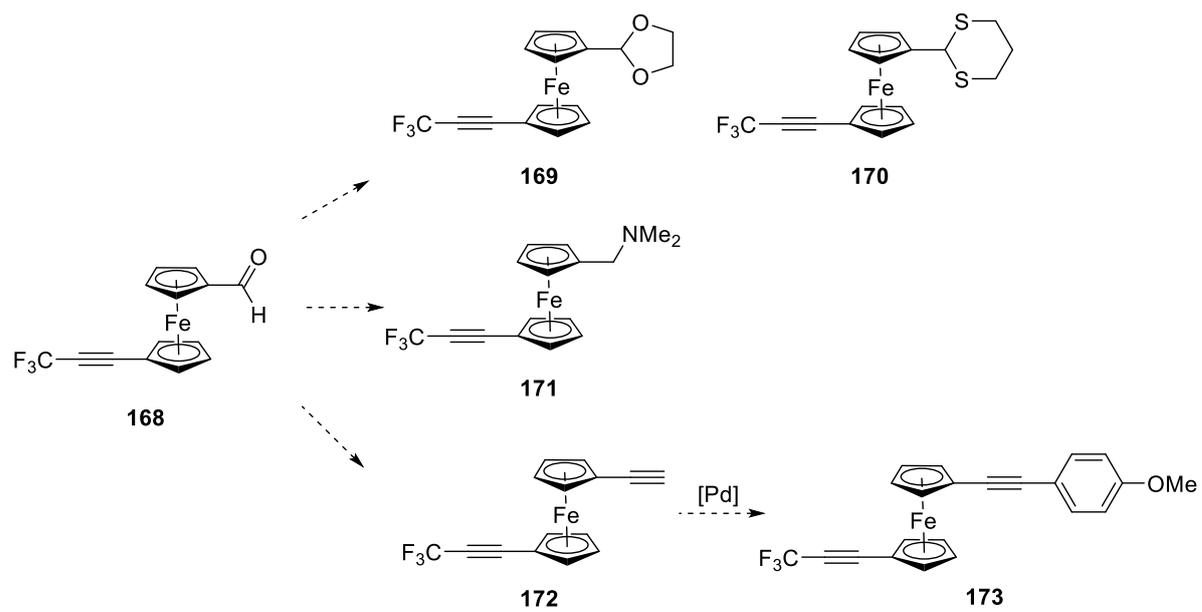
Verbindung **165** wurde in einer Ausbeute von 67% erhalten. Die nachfolgende SONOGASHIRA-Kupplung und Entschützung der Trimethylsilyl-Gruppe wurden mit der Vorschrift von PAUL *et*

al. durchgeführt.^[110] Eine Trifluormethyl-Gruppe wurde an das entschützte Alkin von **167** eingeführt. Hierfür wurden dieselben Bedingungen wie in Schema 58 angewendet. Das Produkt **168** konnte in einer Ausbeute von 44% erhalten werden.



Schema 61: Syntheseroute zu **168**.

In weiterführenden Arbeiten sollen verschiedene Modifikationen an der Aldehyd-Gruppe der Verbindung **168** durchgeführt werden, um diese in eine elektronenschiebende Gruppe umzuwandeln (vgl. Schema 62). Dies kann z.B. mit Hilfe von Ethandiol über eine Acetalisierung zu **169** geschehen, oder auch mit 1,3-Propandithiol zu **170**. Des Weiteren kann die Aldehyd-Gruppe durch Reduktion und Methylierung des entstandenen Alkohols auch in eine Methoxy-Gruppe überführt werden, welche auch einen +I Effekt aufweist. Eine weitere Möglichkeit wäre die Reaktion mit Tetrakispropyltitanat und Dimethylamin zum *N,N*-Dimethylamino-Derivat **171**.^[111] Auch ist die direkte Umwandlung des Aldehyds in eine Alkynyl-Gruppe möglich (vgl. **172**). Hierfür wird eine SEYFERTH-GILBERT-Homologisierung mit dem BESTMANN-OHIRA-Reagenz durchgeführt.^[112] Über eine SONOGASHIRA-Kupplung können dann elektronenreiche Aromaten an die Ferrocen-Verbindung verknüpft werden (vgl. **173**). Anschließend sollen die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen charakterisiert werden.

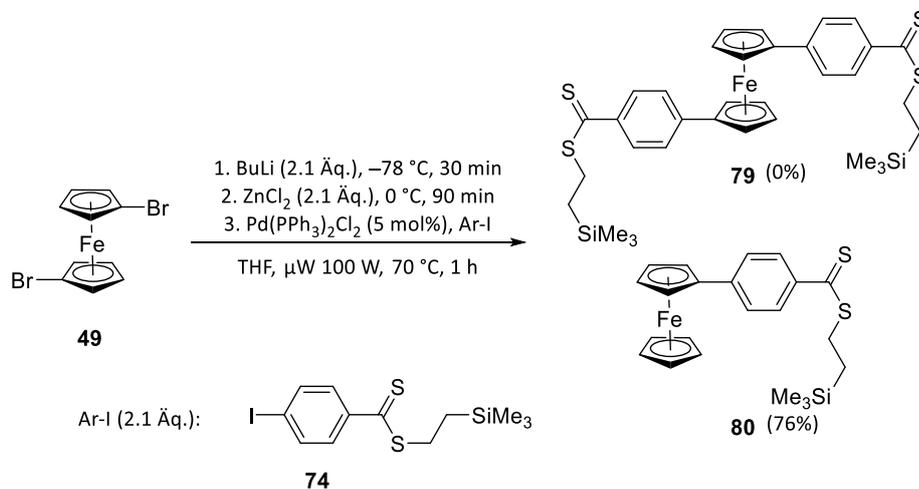


Schema 62: Weiterführende Reaktionen mit Verbindung **168**.

3. Zusammenfassung und Ausblick

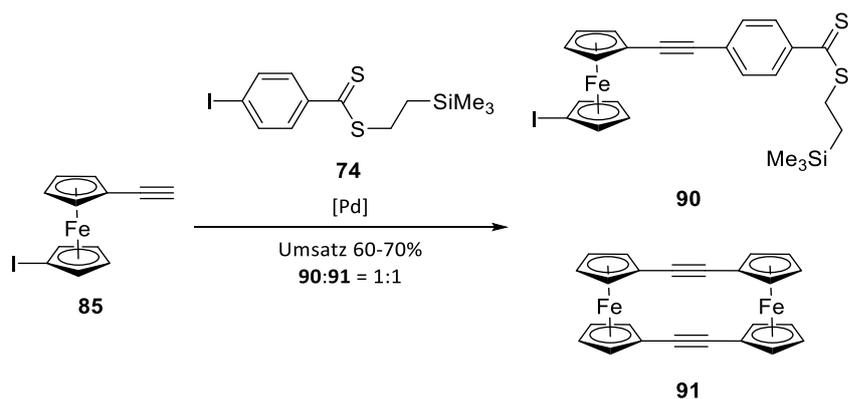
Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer molekularer Drähte auf Ferrocen-Basis, welche 1,1'-disubstituiert sind und Dithiocarboxyl-Gruppen als *anchoring groups* aufweisen. Hierbei sollten verschiedene Substitutionsmuster eingesetzt werden. Die Redox Eigenschaften der neuen Verbindungen sollten anschließend mittels cyclovoltammetrischer Messungen untersucht werden. Leitfähigkeitsmessungen sollten vom Arbeitskreis PFNÜR durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Herstellung der molekularen Drähte unterschiedliche Synthesestrategien verfolgt. Zuerst wurden verschiedene Aromaten mit z.B. Dithiocarboxylat- oder Sulfonylgruppen nach der Vorschrift von THERIEN *et al.* synthetisiert. Mit den Aromaten wurden dann SONOGASHIRA- und NEGISHI-Kupplungen durchgeführt. Nur die Kupplungen mit **74** verliefen teilweise erfolgreich. Die Reaktion erfolgte nur an einem der Cp-Ringe des Ferrocens, eine doppelte Kupplung war nicht möglich. Es wurde die monosubstituierte Verbindung **80** in einer Ausbeute von 32% erhalten. Unter Einfluss von Mikrowellenbestrahlung konnte die Ausbeute der NEGISHI-Kupplung auf sehr gute 76% erhöht werden (Schema 63).



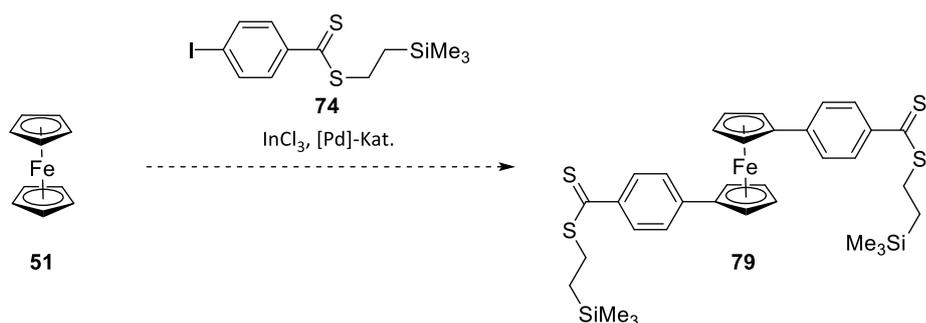
Schema 63: Synthese von **80** über NEGISHI-Kupplung.

Auch die doppelte SONOGASHIRA-Kupplung mit **74** und 1,1'-Diiodferrocen (**32**) führte nicht zum gewünschten disubstituierten Produkt, es wurde ein komplexes Produktgemisch, u.a. Homokupplungsprodukten von **74** erhalten. Die einfache SONOGASHIRA-Kupplung von **32** mit **74** führte zwar zum Produkt **90**, die Isolierung war jedoch schwierig und die Ausbeuten zu gering, so dass dieser Ansatz verworfen wurde (Schema 64).



Schema 64: SONOGASHIRA-Kupplung zur Synthese von **90**.

Die Vorschrift von SESTELO *et al.* wurde auch für dilithiierte Ferrocene getestet und führte zu guten Ergebnissen (vgl. Schema 56). Möglicherweise kann diese Reaktion auch mit dem Aromaten **74** durchgeführt werden, um so das zweifach substituierte Ferrocen-Derivat **79** zu erhalten (Schema 65).



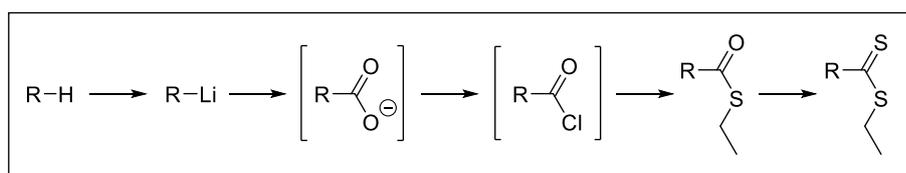
Schema 65: Mögliche Synthese zu **79** über die Vorschrift von SESTELO *et al.*^[103]

Da eine direkte Kupplung von Verbindungen mit Dithiocarboxyl-Endgruppen, wie auch ihren Startmaterialien nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte, sollte die *anchoring group* erst nach den Kupplungsschritten an das Ferrocen-Derivat eingeführt werden. Hierfür wurde die Synthesefolge aus Schema 66 durchgeführt.

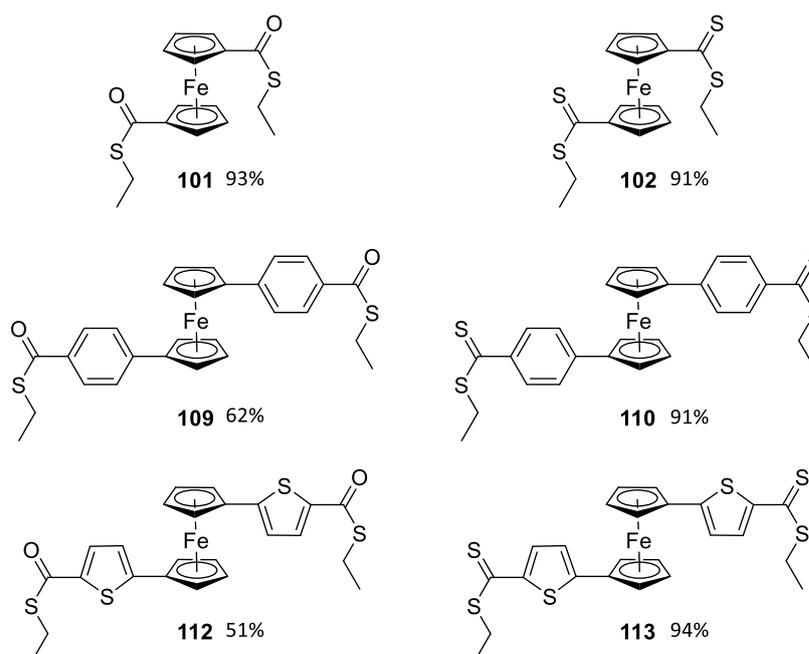
Es wurde eine Synthesesequenz entwickelt, in welcher eine C-H- oder C-Br-Bindung ohne Isolierung der Zwischenstufen erst lithiiert, dann zu einer Carboxylat-Gruppe, danach zu einer Säurechlorid-Gruppe und anschließend in einen Thioester überführt wird. Erst der Thioester wird isoliert. Durch die darauffolgende Reaktion mit dem LAWESSON-Reagenz wird dann der gewünschte Dithioester erhalten.

Versuche zur Isolierung der entsprechenden Carbonsäuren, gefolgt von der Reaktion zum Thioester, führten zu sehr geringen Ausbeuten des Thioesters. Daher wurden die Reaktionsschritte zusammengefasst und das gebildete Dicarboxylat nicht ausgefällt, sondern direkt umgesetzt. Dadurch wurde Zeit eingespart und die Ausbeuten wurden erhöht (**109**: von 21% auf 62%).

Die Verbindungen aus Schema 66 wurden mit diesen Vorschriften mit sehr guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten (51-94%).



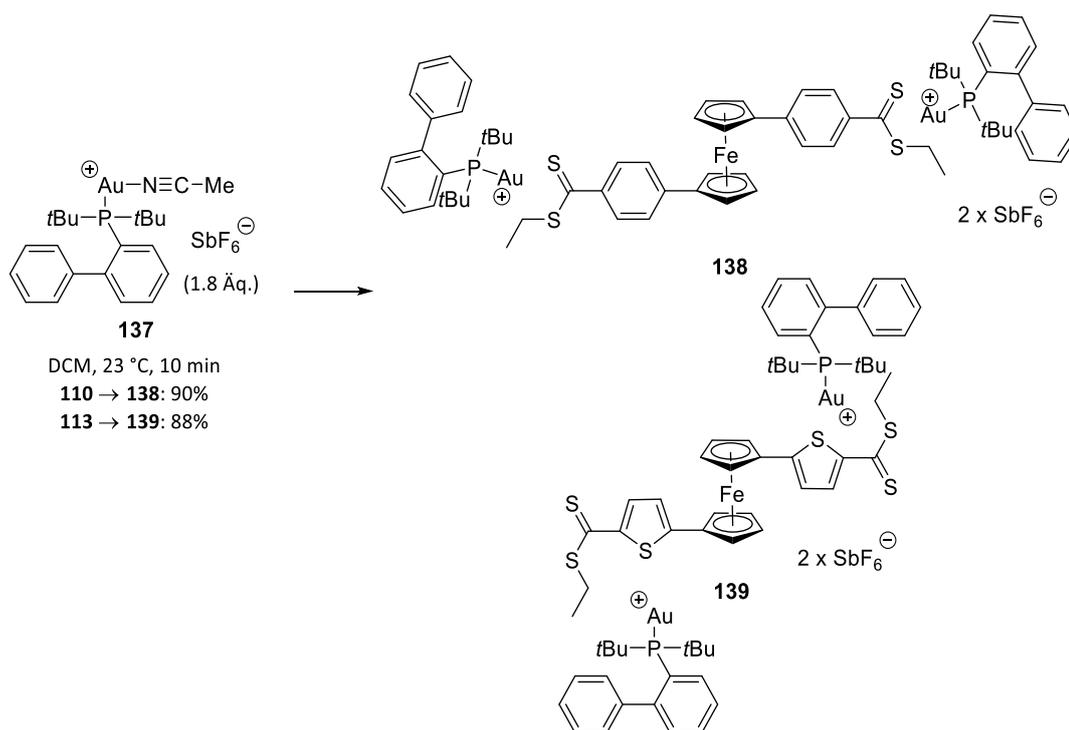
R: Fc, Fc-Ar



Schema 66: Syntheseroute zu Dithioestern, Produkte und Ausbeuten.

Es wurden für Kristallstrukturanalysen geeignete Kristalle der Verbindungen **109** und **112** erhalten. Die Analysen ergaben, dass sich in beiden Fällen π,π -stacking Effekte auswirken und die aromatischen Reste der Verbindungen nahezu orthogonal zueinander ausrichten. Bei den Thiophen-Derivaten **112** ist die Abweichung aufgrund der nicht-bindenden Elektronenpaare des Schwefel-Atoms des Thiophens größer.

Mit **110** und **113** wurden erfolgreich Gold-Komplexe hergestellt (Schema 67). Hierfür wurde das Gold-Salz **137** eingesetzt. Der Neutralligand Acetonitril wurde entfernt, und das Gold-Kation konnte eine Koordination mit den Schwefel-Atomen der Ferrocen-Derivate eingehen. An welchem Schwefel-Atom die Koordination stattfindet, kann nur anhand der Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR vermutet werden, da keine Kristalle der Verbindungen **138** und **139** gezüchtet werden konnten. Die Synthese der Gold-Komplexe weist darauf hin, dass MCBJ-Messungen der Dithiocarboxyl-Verbindungen **110** und **113** somit möglich sein sollten.



Schema 67: Synthese der Gold-Komplexe **138** und **139**.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden an den Phenyl-Verbindungen **109**, **110** und **138**, wie auch den Thiophen-Verbindungen **112**, **113**, und **139** durchgeführt. Die Messungen zeigten reversible Prozesse für die Ferrocen-Kerne, jedoch hatten die Verbindungen mit Dithioester-Gruppen und Gold-Koordination zusätzliche irreversible Prozesse.

Zur Darstellung molekularer Drähte mit Alkinen und Dithiocarboxyl-Gruppen ergaben die durchgeführten SONOGASHIRA-Kupplungen neue Verbindungen in zum Teil exzellenten Ausbeuten (96%) und auch die Einführung der Thioester-Gruppe verlief erfolgreich in guten Ausbeuten (46-90%) (Abbildung 34). Dennoch erwiesen sich die nächsten Schritte als schwierig.

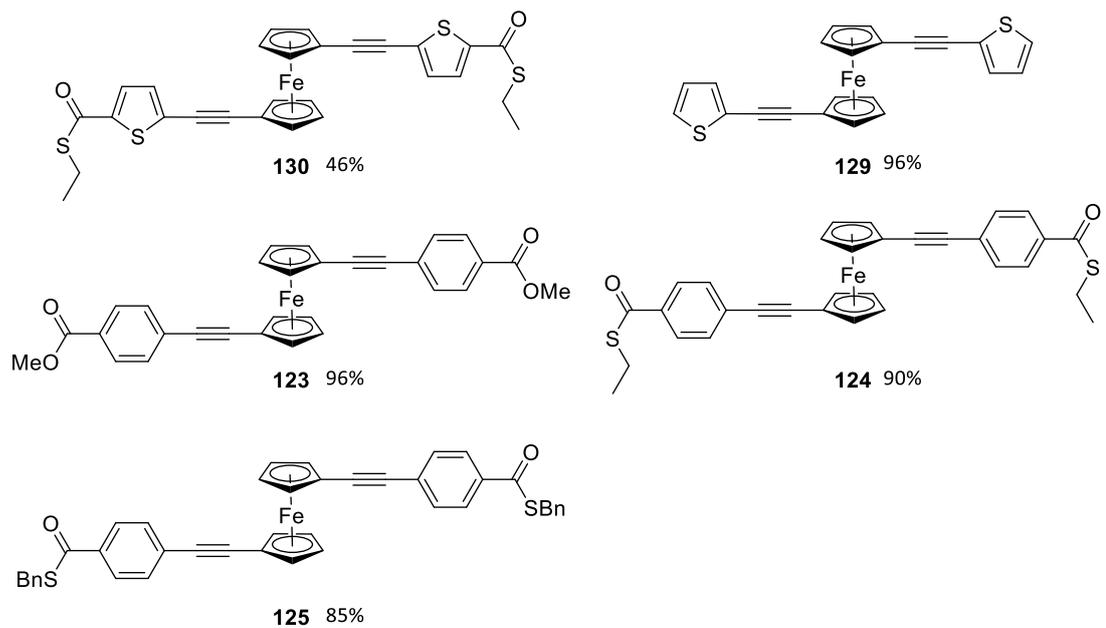
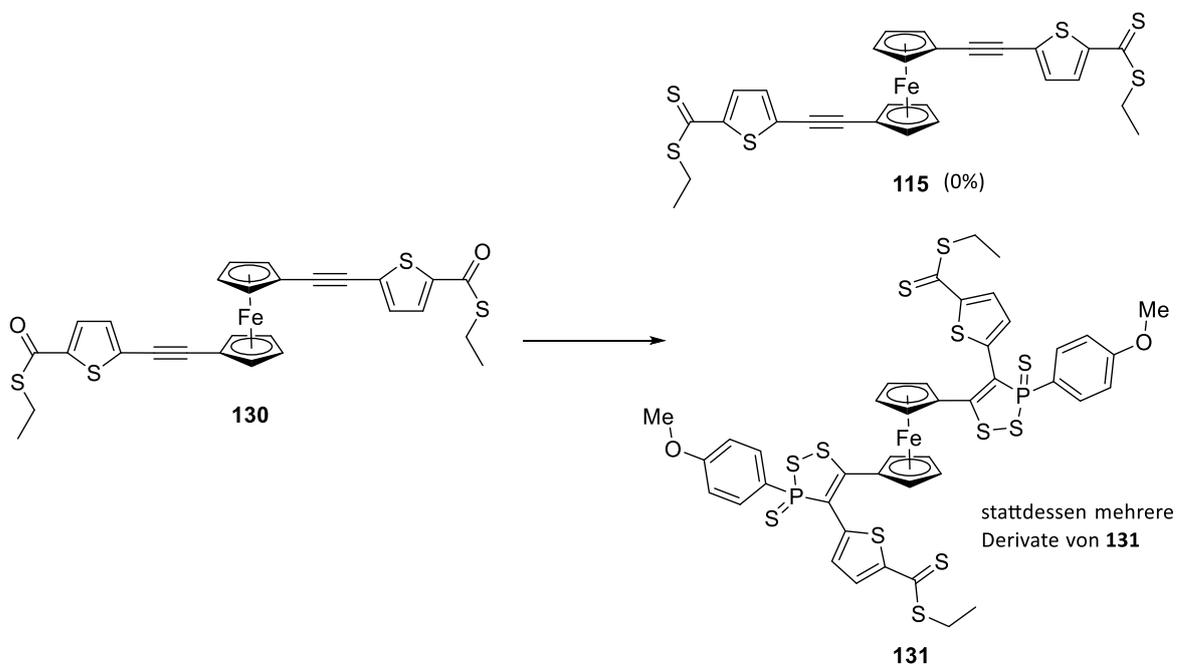


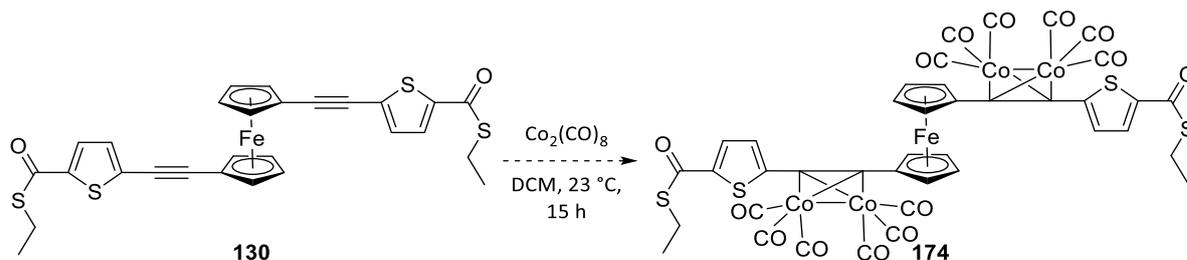
Abbildung 34: Verschiedene 1,1'-disubstituierte Ferrocen-Derivate mit Alkinen zur Synthese von molekularen Drähten.

Die im Anschluss erfolgende Reaktion unter Verwendung des LAWESSON-Reagenzes mit **124** und **130** führte nicht zu den gewünschten Produkten sondern zu unerwarteten Verbindungen wie **131** (Schema 68). Dies konnte massenspektrometrisch, wie auch über NMR-Analysen bestätigt werden. **131** wurde in einer geschätzten Ausbeute von 10% erhalten.



Schema 68: Reaktion mit dem LAWESSON-Reagenz.

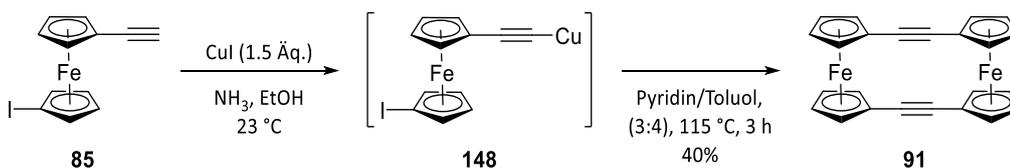
Um dieses Problem zu umgehen, könnten die Alkine der Thioester **124**, **125** und **130** (vgl. Abbildung 34) über eine Vorschrift von DRAPER *et al.* geschützt werden. Dicobaltoctacarbonyl reagiert unter dem Verlust von zwei Äquivalenten Kohlenmonoxid mit einem Alkin zu Alkinylkoordinierten Metall-Carbonyl-Komplexen (Schema 69).^[113] Anschließend soll dann die Reaktion mit dem LAWESSON-Reagenz und danach die Entschützung stattfinden, um so die gewünschten Dithioester-Verbindungen zu erhalten.



Schema 69: Schützung der Alkine mit Dicobaltoctacarbonyl.

Zusammenfassend wurde das Ziel dieser Arbeit, die Herstellung verschiedener 1,1'-disubstituierter Ferrocen-Derivate mit Dithiocarboxyl-Gruppen als *anchoring groups*, erreicht. Die gewonnenen Produkte **110** und **113** wurden für Leitfähigkeitsmessungen an die Arbeitsgruppe PFNÜR übergeben, welche weiterhin ausstehen.

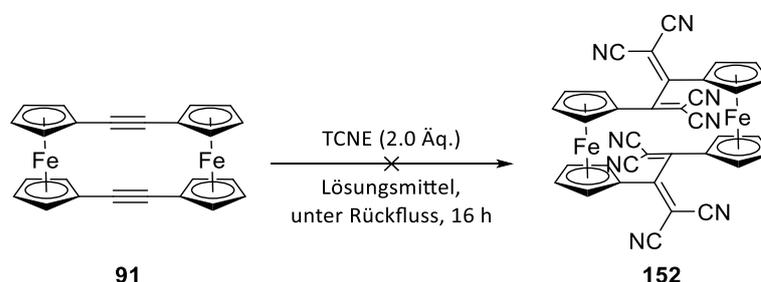
In einem weiteren Projekt konnte das [2.2]-Ferrocenophan-1,13-diin (**91**) erfolgreich synthetisiert werden. Zunächst konnte **91** nur in einer Ausbeute von 3% erhalten werden. Durch höhere Verdünnung der Reaktionslösung konnte die Ausbeute im Vergleich zur Literaturausbeute von 11%^[93] aber auf zufriedenstellende 40% gesteigert werden (Schema 70).



Schema 70: Synthese zum Ferrocenophan **91**.^[93]

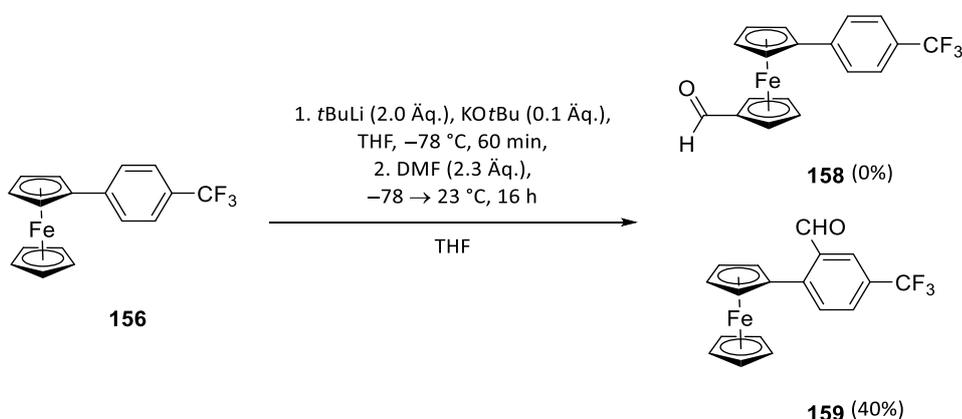
Es wurden Folgereaktionen mit TCNE untersucht (Schema 71). Dafür wurden gängige Lösungsmittel für diese Reaktion getestet (Chloroform, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorbenzol, Toluol). **91** wurde in keinem Fall umgesetzt und wurde immer reisoliert. Grund dafür ist vermutlich die sehr schlechte Löslichkeit des Ferrocenophans **91** in den untersuchten Lö-

sungsmitteln. Eine Lösung könnte die Verwendung von Planetenmühlen sein, da die Mechanochemie, welche lösungsmittelfrei durchgeführt wird, zunehmend Einsatz in der organischen Synthese findet.^[114]



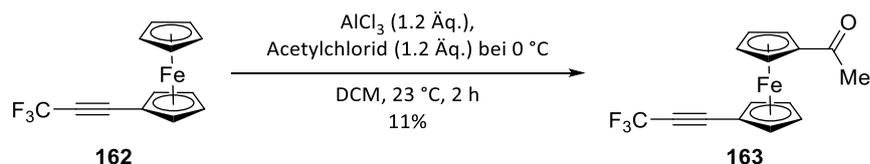
Schema 71: Versuch zur Umsetzung mit TCNE.

Für die Synthese von Push-Pull-Systemen auf Basis 1,1'-disubstituierter Ferrocen-Verbindungen wurde **156** synthetisiert und anschließend lithiiert, um **158** zu erhalten (Schema 72). Die selektive Lithiierung am zweiten Cp-Ring war jedoch nicht erfolgreich, stattdessen erfolgte die Formylierung in *meta*-Position zur Trifluormethylgruppe. Die Verbindung **159** wurde in einer Ausbeute von 40% erhalten.



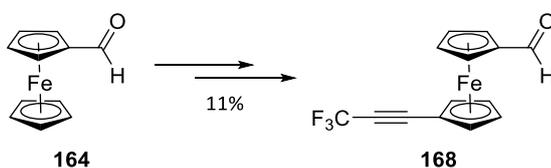
Schema 72: Synthese zu **158** über Lithiierung.

Die nachträgliche Substitution des zweiten Cp-Rings erwies sich häufig als schwierig und führte in der Regel zu niedrigen Ausbeuten, wie am Beispiel der Acylierung in Schema 73 gezeigt ist. Es wurde eine komplexe Reaktionsmischung mit Verbindungen erhalten, die zweifach an einem Cp-Ring substituiert wurden. Verbindung **163** wurde in einer Ausbeute von nur 11% erhalten.



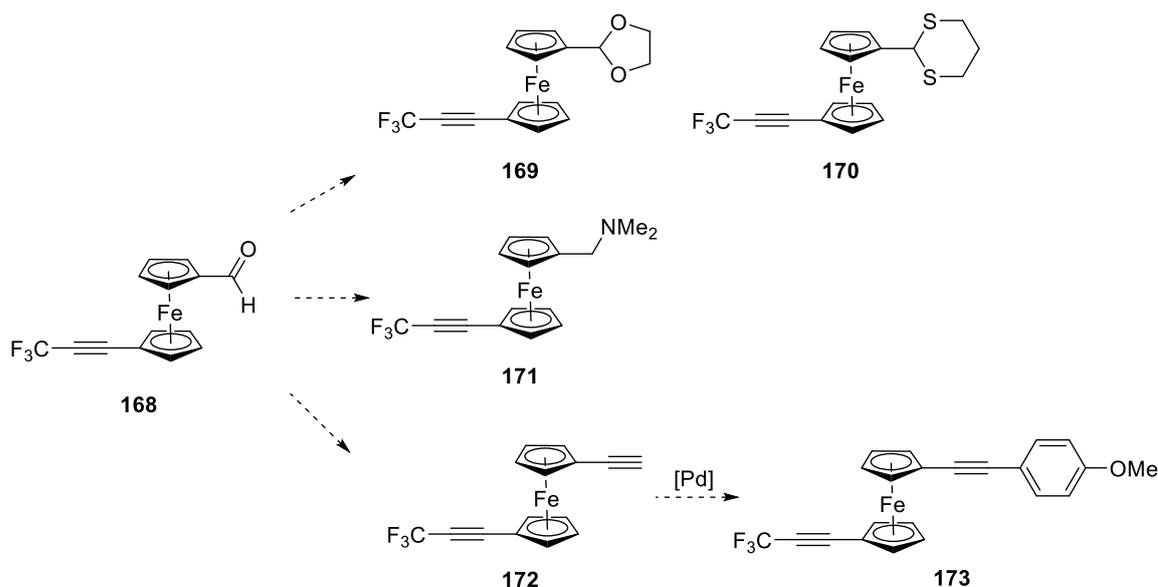
Schema 73: Synthese von **163** über Acylierung.

Ein anderer Ansatz war die Anwendung der Vorschrift von BALAVOINE *et al.* (Schema 74). Mit Hilfe der Aldehyd-Gruppe und dem eingesetzten 1-Methylpiperazin konnte eine spezifische Funktionalisierung des unsubstituierten Cp-Rings erfolgen, somit konnten Folgereaktionen durchgeführt werden. **168** ist eine neue Verbindung und wurde in vier Stufen in einer Ausbeute von 11% erhalten.



Schema 74: Synthese zu **168** über vier Stufen.

Weiterführende Reaktionen zur Umwandlung der Aldehyd-Gruppen zu elektronenschiebenden Gruppen sind in Schema 75 gezeigt. So könnte die Aldehyd-Gruppe acetalisiert, in eine *N,N*-Dimethylamino-Gruppe überführt oder in ein Alkin umgewandelt werden. Das Alkin kann dann für fortführende SONOGASHIRA-Kupplungen eingesetzt werden. Die neuen Verbindungen sollten dann auf ihre elektronischen Eigenschaften untersucht werden.



Schema 75: Mögliche Transformationen der Aldehyd-Gruppe.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Wenn nicht anders angegeben, wurde mit der Schlenktechnik unter Argon als Schutzgas gearbeitet, um luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen zu schützen. Die verwendeten Glasapparaturen wurden in einem Trockenschrank bei 70 °C gelagert und anschließend durch mehrfaches Ausheizen im Hochvakuum mit einem Heißluftfön restlicher Feuchtigkeit und Luft befreit. Spritzen und Kanülen wurden vor der Verwendung mit Argon gespült. Diethylether, Hexan, Pentan, THF und Toluol wurden über Natrium und unter Zugabe von Benzophenon bis zur Blau-/Violettfröbung unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. DCM und TMEDA wurden über CaH₂ getrocknet und unter Argon abdestilliert. TMEDA wurde anschließend über Molsieb (4 Å) in einem Schlenkkolben gelagert. Et₃N und DIPA wurden über KOH getrocknet und unter Argon abdestilliert. PE (Sdp. 40-60 °C, technisch) wurde zur Aufreinigung destilliert. Synthetisierte Substanzen wurden in geeigneten Glasgeräten bei -30 °C aufbewahrt. Ausgangsmaterialien wurden, wenn nicht anders angegeben, wie geliefert verwendet.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1-Bromferrocen (**44**),^[72] Carbonsäureferrocen (**175**),^[115] 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**99**),^[116] 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**147**),^[29] 1-Iod-1'-(1-propinyl)ferrocen (**140**),^[94] (2-Formyl-1-chlorvinyl)ferrocen (**161**),^[105] 1-Formylferrocen (**164**),^[104] Acetylferrocen (**160**),^[105] (2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen),^[117] 1,1'-Bis{2-[(trimethylsilylethynyl)thienyl]}ferrocen.^[14]

Falls angegeben, wurde um Lösungsmittel von restlichem Sauerstoff zu befreien das **Freeze-Pump-Thaw-Verfahren** (FTP-Verfahren) angewandt.^[118]

¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Ultrashield 400 MHz mit Avance-I Konsole sowie Ascend 400 MHz mit Avance-III Konsole (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, ¹⁹F: 376 MHz, ³¹P: 162.0 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard für die

Kalibrierung aller gemessenen chemischen Verschiebungen dienten die Restprotonensignale des unvollständig deuterierten Lösungsmittels (^1H : CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, C_6D_6 : $\delta = 7.16$ ppm; ^{13}C : CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm, C_6D_6 : $\delta = 128.06$ ppm). Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: Singulett (s), breites Singulett (br. s), Dublett (d), Dublett vom Dublett (dd), Triplett (t), Dublett vom Triplett (dt), Quartett (q), Multiplett (m). Zur Kennzeichnung der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: CpH: ^{13}C -Signal für tertiäres Kohlenstoffatom am Cp-Ring (CpH), Ar: ^{13}C -Signal für tertiäres Kohlenstoffatom am Aromaten (ArH). Zur Aufklärung der Konstitution wurden 2D NMR-Messmethoden (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) angewandt.

Massenspektren wurden mit einem Spektrometer LCT Premier der Firma WATERS erhalten. Hierfür wurde als Ionisierungsmethode das Elektronenspray-Verfahren (ESI) genutzt. HRMS (EI) wurden mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV an einem GCT Spektrometer der Firma MICROMASS (Direkteinlass HR-EI-MS) gemessen. Die Produkte wurden durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS) charakterisiert.

IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1170 der Firma Perkin-Elmer als Golden Gate ATR gemessen. Die Signalintensitäten wurden wie folgt abgekürzt: stark (s), mittel (m), schwach (w), breit (br).

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit den Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV₂₅₄ der Firma MACHEREY-NAGEL durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Säulenchromatographische Trennungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Kieselgel der Firma MACHEREY-NAGEL mit einer Partikelgröße von 40 bis 63 μm (Silica M) als stationäre Phase durchgeführt. Bei hinreichend guter Trennung wurde nach dem Prinzip der Flash Chromatographie verfahren.^[119] Wenn angegeben, wurde die Trennung mit neutralem Aluminiumoxid 90 (Aktivitätsstufe 1) der Firma MACHEREY-NAGEL als stationäre Phase durchgeführt.

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

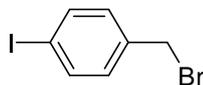
Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem Gerät des Typs VersaSTAT der Firma AMETEK durchgeführt. Für cyclovoltammetrische Messungen wurden 0.005 mmol der zu untersuchenden Substanz in frisch destilliertem DCM (5 mL) gelöst. Es wurde TBAP (194 mg, 0.1 mol/L) zugegeben. Als Referenzelektrode wurde eine Kalomel-Elektrode (SCE, ges. wss. KCl-Lösung) verwendet. Als Arbeitselektrode diente ein mit Polyetheretherketon (PEEK)^[120] ummantelter *Glassy Carbon*-Draht (0.25 mm Durchmesser). Als Gegenelektrode wurde ein 0.1 mm dicker Platin-Draht verwendet. Die Scanrate betrug 100 mV/s. Für die Kalibrierung wurde Ferrocen eingesetzt, welches zuvor sublimiert worden war. Das Redoxpaar FcH/FcH⁺ diente zur Kalibrierung der gemessenen Potentiale.

Reaktionen unter **Mikrowellenbestrahlung** wurden mit einem Gerät des Typs Discover Lab-Mate der Firma CEM unter Argon-Atmosphäre in mikrowellen-geeigneten Schlenk-Gefäßen (*open vessel*, Volumen 80 mL) durchgeführt. Folgende Parameter wurden eingestellt: HOLD (Reaktionszeit, nach Erreichen der eingestellten Temperatur), Leistung (max. 300 W), RAMP (Zeit, um die Reaktionsmischung auf die gewünschte Temperatur zu bringen) und die Temperatur (IR-Sensor zur Kontrolle).

Kristallisationen wurden nach der Diffusions-Methode durchgeführt: Die Substanz wurde in einem Reagenzglas in DCM (max. 1 mL) gelöst und anschließend mit dem fünffachen Volumen Hexan oder Pentan überschichtet. Das Reagenzglas wurde mit Alufolie verschlossen und im Abzug bei 23 °C stehen gelassen. Nach der Kristallbildung wurde die Alufolie zum Entfernen des Lösungsmittels entfernt. Kristalle, die zur Analyse von **Kristallstrukturen** geeignet waren, wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Smart X2S und Kappa Apex II CCD der Firma BRUKER vermessen.

4.2. Synthese von Molekularen Drähten

4-Iodbenzylbromid (**72**)^[64]



72

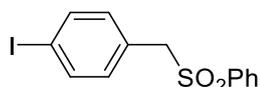
Summenformel: C₇H₆BrI

Exakte Masse: 295.8698

4-Iodtoluol (**71**, 10.0 g, 45.9 mmol, 1.0 Äq.) in Tetrachlormethan (60 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und unter Rühren mit NBS (8.2 g, 46.0 mmol, 1.0 Äq.) und Dibenzoylperoxid (0.25 g, 1.0 mmol, 0.022 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 40 x 6 cm) lieferte Produkt **72** (6.8 g, 23.1 mmol, 50%) als beigefarbenen Feststoff. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[64]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.42 (s, 9H, CH₂), 7.12-7.14 + 7.67-7.69 (AA'BB', 2 x 2H, ArH) ppm.

1-(Phenylsulfonylmethyl)-4-iodbenzol (**73**)^[47]



73

Summenformel: C₁₃H₁₁IO₂S

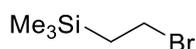
Exakte Masse: 357.9524

4-Iodbenzylbromid (**72**, 10.0 g, 33.8 mmol, 1.0 Äq.), Natriumbenzolsulfonat (8.3 g, 50.7 mmol, 1.5 Äq.) und Tetrapropylammoniumbromid (1.8 g, 6.8 mmol, 0.2 Äq.) wurden in Acetonitril (50 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit Wasser (100 mL) und DCM (200 mL) versetzt. Die organische Phase wurde mit ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen (3 x 50 mL), über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in EtOH umkristallisiert und es wurden farblose Kristalle (5.5 g, 15.6 mmol, 46%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[47]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.23 (s, 2H, CH₂), 6.81-6.83 + 7.46-7.50 (AA'BB', 2 x 2H, ArH), 7.59-7.66 (m, 5H, PhH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 62.5 (CH₂), 95.2 (ArC_q-I), 127.9 (ArC_q-CH₂), 128.7 (Ph), 129.2 (Ph), 132.7 (Ar), 134.1 (Ph), 137.9 (PhC_q-S), 137.9 (ArC_q-CH₂) ppm.

(2-Bromethyl)trimethylsilan (**78**)^[66]



78

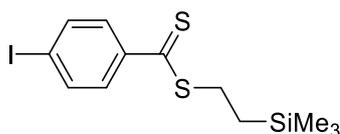
Summenformel: C₅H₁₃BrSi

Exakte Masse: 179.9970

Kieselgel (30 g) wurde in DCM (50 mL) suspendiert und anschließend mit Vinyltrimethylsilan (10.0 mL, 68.4 mmol, 1.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -10 °C gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung aus Phosphortribromid (2.1 mL, 22.6 mmol, 0.33 Äq.) in DCM (15 mL) tropfenweise versetzt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde 10 min bei -10 °C und danach 30 min bei 23 °C gerührt. Das Kieselgel wurde anschließend mit Hilfe eines Faltenfilters abfiltriert und das Filtrat mit ges. wss. Na₂CO₃-Lösung (1 x 50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt (**78**, 7.3 g, 40.3 mmol, 59%) wurde als blassgelbe Flüssigkeit erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[66]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (s, 9H, SiMe₃), 1.35-1.40 (m, 2H, CH₂), 3.55-3.60 (m, 2H, CH₂) ppm.

2-(Trimethylsilyl)ethyl-(4-iododithiobenzoat) (**74**)^[47]



74

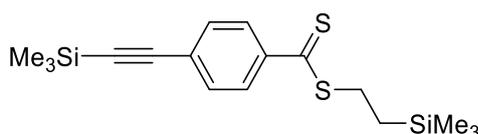
Summenformel: C₁₂H₁₇IS₂Si

Exakte Masse: 379.9586

Natriummethanolat (0.6 g, 11.3 mmol, 2.0 Äq.) und Schwefel (0.4 g, 11.3 mmol, 2.0 Äq.) wurden in THF (40 mL) suspendiert und 30 min bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde 1-Phenylsulfonylmethyl-4-iodbenzol (**73**, 2.0 g, 5.6 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und 20 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung mit (2-Bromethyl)trimethylsilan (**78**, 1.75 mL, 11.3 mmol, 2.0 Äq.) versetzt und weitere 24 h gerührt. Durch die Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die Reaktion beendet und die wss. Phase mit DCM (portionsweise 20 mL) extrahiert bis die organische Phase farblos blieb. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 40 x 3 cm) lieferte Produkt **74** (1.5 g, 4.0 mmol, 72%) als rotes Öl. Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich und Korrektur der Signalzuordnung der ¹H-Signale.^[47]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.10 (s, 9H, SiMe₃), 1.01-1.05 (dt, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH₂), 3.32-3.37 (dt, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH₂), 7.68-7.70 (m, 4H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (SiMe₃) 14.9 (CH₂-Si), 34.1 (CH₂-S), 99.8 (ArC_q-I), 128.3 (Ar), 137.6 (Ar), 144.5 (ArC_q-CS₂), 227.5 (C=S) ppm.

2-(Trimethylsilyl)ethyl-{4-[(trimethylsilyl)ethynyl]dithiobenzoat} (**75**)^[47]



75

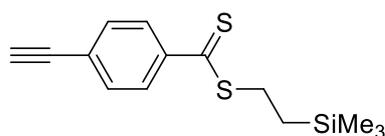
Summenformel: C₁₇H₂₆S₂Si₂

Exakte Masse: 350.1014

4-Ioddithiobenzoessäure-2-(trimethylsilyl)ethylester (**74**, 0.25 g, 0.66 mmol, 1.0 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (76.0 mg, 65.8 μmol, 0.1 Äq.), CuI (12.5 mg, 65.8 μmol, 0.1 Äq.) und Trimethylsilylethin (0.1 mL, 0.8 mmol, 1.2 Äq.) wurden vorgelegt und in DMF/DIPA (20:1, 20 mL, FPT-Verfahren) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von EE (20 mL) beendet und anschließend mit ges. wss. NaCl-Lösung (3 x 15 mL) gewaschen. Die wss. Phase wurde mit EE (portionsweise 20 mL) extrahiert, bis die organische Phase farblos blieb. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 30 x 3 cm) lieferte Produkt **75** (128.2 mg, 0.4 mmol, 56%) als roten Feststoff. Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[47] Die folgenden ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten sind nicht in der Literatur verzeichnet.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.10 (s, 9H, CH₂Si(CH₃)₃), 0.26 (s, 9H, C≡CSi(CH₃)₃), 1.01-1.06 (dt, ³J = 8.8 Hz, 2H, CH₂), 3.33-3.38 (dt, ³J = 8.5 Hz, 2H, CH₂), 7.44-7.46 (AA'BB', 2H, ArH), 7.92-7.95 (AA'BB', 2H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -1.60 (CH₂Si(CH₃)₃), 0.01 (C≡CSi(CH₃)₃), 14.9 (CH₂-Si), 34.0 (CH₂-S), 98.1 (C≡C-ArC_q), 104.5 (C≡C-Si), 126.7 (Ar), 127.2 (ArC_q-C≡C), 131.9 (ArC), 144.4 (ArC-CS₂) 227.6 (C=S) ppm.

2-(Trimethylsilyl)ethyl-4-ethinyldithiobenzoat (**76**)^[47]



76

Summenformel: C₁₄H₁₈S₂Si

Exakte Masse: 278.0619

Verbindung **75** (0.3 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (8 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. TBAF (1M in THF, 0.5 mL, 1.7 mmol, 2.0 Äq.) wurde langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei 0 °C gerührt, dann wurde (2-Bromethyl)trimethylsilan (**78**, 0.3 mL, 1.7 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben und der Ansatz anschließend 24 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von Wasser (10 mL) wurde die Reaktion beendet und die wss. Phase mit Et₂O (portionsweise 10 mL) extrahiert, bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten organischen

Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 30 x 3 cm) lieferte Produkt **76** (160.0 mg, 0.6 mmol, 68%) als rotes Öl. Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[47]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (s, 9H, SiMe₃), 1.02-1.06 (dt, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH₂), 3.25 (s, 1H, H-C≡C), 3.34-3.38 (dt, ³J = 8.4 Hz, 2H, CH₂), 7.47-7.50 (AA'BB', 2H, ArH), 7.93-7.95 (AA'BB', 2H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -1.60 (SiMe₃), 14.9 (CH₂-Si), 34.1 (CH₂-S), 80.3 (C≡C-ArC_q), 83.1 (C≡CH), 126.1 (ArC_q-C≡C), 126.8 (Ar), 132.1 (Ar), 144.9 (ArC_q-CS₂), 227.5 (C=S) ppm.

2-(Trimethylsilylethynyl)thiophen (**127**)^[73]



127

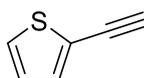
Summenformel: C₉H₁₂SSi

Exakte Masse: 180.0429

2-Bromthiophen (3.0 mL, 31.2 mmol, 1.0 Äq.), Pd(PPh₃)Cl₂ (219.0 mg, 0.3 mmol, 0.01 Äq.), und CuI (60.0 mg, 0.3 mmol, 0.01 Äq.) wurden vorgelegt und in THF (75 mL) gelöst. Trimethylsilylethin (5.3 mL, 37.4 mmol, 1.2 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und anschließend wurde die Reaktionsmischung mit DIPA (30 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM durch Kieselgel (5 x 3 cm) filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 15 x 6 cm) lieferte Produkt **127** (5.6 g, 30.9 mmol, 99%) als blassgelbes Öl. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[82]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 6.95 (t, ³J = 4.4 Hz, 1H, HetArH), 7.24 (m, 2H, HetArH) ppm.

2-Ethynylthiophen (**128**)^[82]



128

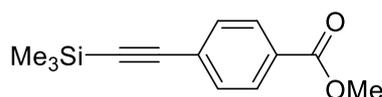
Summenformel: C₆H₄S

Exakte Masse: 108.0034

2-(Trimethylsilylethynyl)thiophen (**127**, 2.5 g, 13.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM/MeOH (1:1, 70 mL) gelöst, mit K₂CO₃ (9.6 g, 69.3 mmol, 5.0 Äq.) versetzt und 16 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von Wasser (30 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Dies lieferte das Produkt **128** [Reinheit 95% (¹H-NMR), 0.8 g, 7.4 mmol, 54%] als blassgelbes Öl. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[82]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.33 (s, 1H, C≡CH), 7.0 (dd, ³J = 5.2 Hz, 1H), 7.31 (m, 2H) ppm.

Methyl-(4-trimethylsilylethynyl)benzoat (**121**)^[79]



121

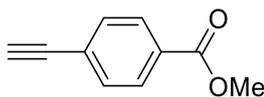
Summenformel: C₁₃H₁₆O₂Si

Exakte Masse: 232.0920

Pd(PPh₃)₄ (177.0 mg, 0.15 mmol, 0.02 Äq.), CuI (58.0 mg, 0.3 mmol, 0.04 Äq.) und Methyl-4-iodbenzoat (**120**, 2.0 g, 7.6 mmol, 1.0 Äq.) wurden in THF (20 mL) gelöst. Nach der Zugabe von Triethylamin (1.6 mL, 11.7 mmol, 1.5 Äq.) wurde die Reaktionslösung auf 0 °C gekühlt und für 10 min gerührt. Anschließend wurde Trimethylsilylethin (1.1 mL, 8.0 mmol, 1.1 Äq.) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei 23 °C gerührt und anschließend über Celite (DCM, 6 x 3 cm) filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:Et₂O 3:1, 20 x 4 cm) lieferte Produkt **121** (1.8 g, 7.5 mmol, 99%) als gelben Feststoff. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[79]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.20 (s, 9H, SiMe_3), 3.85 (s, 3H, CO_2Me), 7.47 (AA'BB', 2H, ArH), 7.89 (AA'BB', 2H, ArH) ppm.

Methyl-(4-ethynyl)benzoat (**122**)^[79]



122

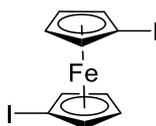
Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$

Exakte Masse: 160.0524

4-(Trimethylsilylethynyl)benzoesäuremethylester (**121**, 0.5 g, 1.6 mmol, 1.0 Äq.) und K_2CO_3 (83.4 mg, 0.6 mmol, 0.2 Äq.) wurden in MeOH (10 mL) gelöst und 1 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von Wasser (20 mL) wurde die Reaktion beendet. Die wss. Phase wurde mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 1:1, 14 x 4 cm) lieferte Produkt **122** (0.5 g, 2.9 mmol, 98%) als rotbraunes Öl. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[79]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.24 (s, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.93 (s, 3H, CH_3), 7.56 (dt, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, ArH), 8.01 (dt, $^3J = 8.4$ Hz, 2H, ArH) ppm.

1,1'-Diiodferrocen (**32**)^[71,72]



32

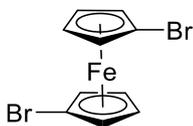
Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{FeI}_2$

Exakte Masse: 437.8065

Ferrocen (5.0 g, 26.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (100 mL) gelöst, mit TMEDA versetzt (10.0 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 26.8 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die orange Suspension wurde wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit THF (250 mL) tropfenweise versetzt. Anschließend wurde Iod (15 g, 59.1 mmol, 2.2 Äq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss weitere 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 2 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. wss. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (200 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, über MgSO_4 getrocknet, über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in PE (50 mL) aufgenommen und mit wss. FeCl_3 -Lösung (0.5M, 20 x 30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit Wasser (5 x 50 mL) gewaschen, bis die wss. Phase farblos blieb. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **32** wurde als rotbraunes Öl (8.6 g, 19.6 mmol, 73%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich und Korrektur der Signalzuordnung.^[72]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.17\text{-}4.18$ (m, 4H, CpH), $4.37\text{-}4.38$ (m, 4H, CpH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.4$ (CpC_q-I), 72.4 (CpH), 77.7 (CpH) ppm.

1,1'-Dibromferrocen (**49**)^[72]



49

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{Fe}$

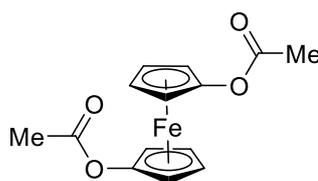
Exakte Masse: 341.8342

Ferrocen (5.0 g, 26.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (100 mL) gelöst, mit TMEDA versetzt (10.0 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 26.8 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min

bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt, so dass der orangefarbene Feststoff verblieb. Der Rückstand wurde in Diethylether (200 mL) aufgenommen und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. In einem zweiten Koben wurde 1,1,2,2-Tetrabromethan in Diethylether (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde langsam über 2 h zum Reaktionsgemisch zugetropft. Das Reaktionsgemisch rührte 16 h unter langsamer Erwärmung von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet, die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Petrolether (50 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan (50 mL) aufgenommen und mit wss. FeCl_3 -Lösung (ges., 2 x 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit Wasser gewaschen (4 x 100 mL) bis die wss. Phase farblos blieb. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **49** wurde als oranger Feststoff (7.5 g, 21.9 mmol, 81%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich und Korrektur der Signalzuordnung.^[72]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.16\text{--}4.17$ (m, 4H, CpH), 4.42–4.43 (m, 4H, CpH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 70.1$ (CpH), 72.8 (CpH), 78.4 (CpC_q-Br) ppm.

1,1'-Diacetoxoferrocen (**68**)^[62]



68

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_4$

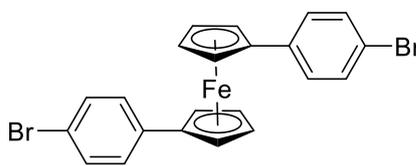
Exakte Masse: 302.0242

1,1'-Diodferrocen (**32**, 6.3 g, 14.4 mmol, 1.0 Äq.), Kupfer(I)-oxid (2.5 g, 17.3 mmol, 1.2 Äq.) und Eisessig (2.1 mL, 36.1 mmol, 2.5 Äq.) wurden in Acetonitril (100 mL) vorgelegt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktion auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ und wurde anschließend mit DCM (120 mL) verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde mit DCM (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen. Die wss. Phase wurde mit DCM (1 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE/DCM 10:1, 25 x 4 cm) und lieferte das Produkt **68** als roten Feststoff (2.2 g, 7.3 mmol, 51%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.18 (s, 6H, CH_3), 4.01 (br. s, 4H, CpH), 4.47 (br. s, 4H, CpH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (CH_3), 62.1 (CpH), 64.7 (CpH), 66.9 (CpC-O), 169.1 (C=O) ppm.

1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**92**)^[14,73]



92

Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Fe}$

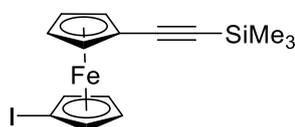
Exakte Masse: 493.8968

Ferrocen (1.0 g, 5.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (30 mL) gelöst, mit TMEDA versetzt (2.4 mL, 16.1 mmol, 3.0 Äq.) und auf -78°C gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 5.4 mL, 13.4 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei -78°C und dann 16 h bei 23°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt, so dass der orangefarbene Feststoff verblieb. Der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen (3 x 30 mL) und anschließend in THF (30 mL) aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde auf 0°C gekühlt und mit einer ZnCl_2 -Lösung (1.7 g, 12.3 mmol, 2.3 Äq. in 20 mL THF) tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde erst 30 min bei 0°C und dann 1 h bei 23°C gerührt. In einem weiteren Kolben wurde $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (75.0 mg, 0.1 mmol, 0.02 Äq.) in THF (10 mL) vorgelegt und mit DIBAL-H (20% in Toluol, 0.2 mL, 0.2 mmol, 0.04 Äq.) versetzt. Diese Lösung wurde zum Reaktionsgemisch gegeben. Danach wurde 1-Brom-4-iodbenzol (3.5 g, 12.3 mmol, 2.3 Äq.) in einer Portion zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 d bei 23°C gerührt und anschließend noch 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wss. NaOH-Lösung (1M, 100 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase mit DCM (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE/DCM 20:1 → 4:1, 30 x 3 cm). Das Produkt **92** wurde als roter Feststoff (1.3 g, 2.7 mmol, 51%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[121]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.24 (m, 4H, CpH), 4.44-4.45 (m, 4H, CpH), 7.05-7.07 + 7.26-7.28 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm.

1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**84**)^[27]



84

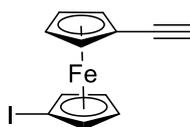
Summenformel: C₁₅H₁₇FeI

Exakte Masse: 407.9494

1,1'-Diiodferrocen (**32**, 5.0 g, 11.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DIPA (200 mL) vorgelegt und mit TMSE (1.3 mL, 9.1 mmol, 0.8 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.16 g, 0.2 mmol, 0.02 Äq.) und Cu(OAc)₂·H₂O (45.6 mg, 0.2 mmol, 0.02 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 30 x 5 cm) lieferte das Produkt **84** als roten Feststoff (1.1 g, 2.8 mmol, 24%). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[27]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.23 (s, 18H, SiMe₃), 4.21-4.22 (m, 4H, CpH), 4.40-4.41 (m, 4H, CpH) ppm.

1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**85**)^[27]



85

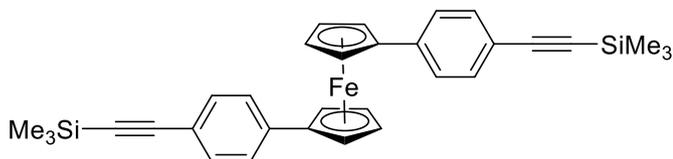
Summenformel: C₁₂H₉FeI

Exakte Masse: 335.9098

1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**84**, 1.1 g, 2.8 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (50 mL) vorgelegt, mit TBAF (1M in THF, 5.5 mL, 5.5 mmol, 2.0 Äq.) versetzt und 1 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatografische Reinigung (PE/DCM 10:1, 25 x 2 cm) lieferte die Verbindung **85** als orangefarbenen Feststoff (0.9 g, 2.3 mmol, 93%). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[27]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.78 (s, 1H, HC≡C), 4.21-4.22 (m, 4H, CpH), 4.41-4.43 (m, 4H, CpH) ppm.

1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**95**)^[14]



95

Summenformel: C₃₂H₃₄FeSi₂

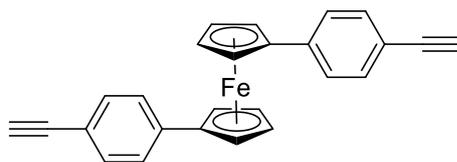
Exakte Masse: 530.1548

1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**92**, 0.5 g, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Et₃N (30 mL) vorgelegt und mit TMSE (0.4 mL, 2.5 mmol, 2.5 Äq.), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (36 mg, 50.7 μmol, 0.05 Äq.) und Cu(OAc)₂·H₂O (20 mg, 0.1 mmol, 0.1 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (30 mL) beendet und anschließend wurde die wss. Phase mit DCM (5 x 30 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde getrennt, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatografische Reinigung (PE/DCM 5:1, 25 x

2 cm) lieferte Verbindung **95** als orangefarbenen Feststoff (0.9 g, 2.3 mmol, 93%). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[14]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.28 (s, 18H, CH₃), 4.23 (m, 4H, CpH), 4.40 (m, 4H, CpH), 7.23 + 7.35 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm.

1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen (**96**)^[14]



96

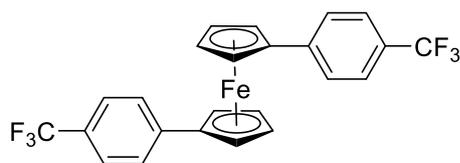
Summenformel: C₂₆H₁₈Fe

Exakte Masse: 386.0758

Verbindung **95** (0.2 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (10 mL) vorgelegt, mit TBAF (1M in THF, 0.9 mL, 0.9 mmol, 2.0 Äq.) versetzt und 30 min bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatografische Reinigung (PE/DCM 5:1, 25 x 3 cm) lieferte Verbindung **96** als orangefarbenen Feststoff (0.1 g, 0.28 mmol, 71%). Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[14]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.13 (s, 2 H, C≡CH), 4.25 (m, 4 H, CpH), 4.45 (m, 4H, CpH), 7.19 + 7.32 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm.

1,1'-Bis(4-trifluormethylphenyl)ferrocen (157)



157

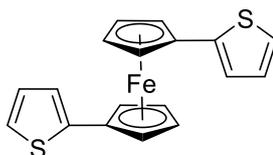
Summenformel: C₂₄H₁₆F₆Fe

Exakte Masse: 474.0506

Ferrocen (0.4 g, 2.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (15 mL) gelöst, mit TMEDA (0.8 mL, 5.4 mmol, 2.5 Äq.) versetzt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 2.2 mL, 5.4 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt, so dass ein orangefarbener Feststoff verblieb. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 15 mL) gewaschen und anschließend in THF (13 mL) aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit einer InCl₃-Lösung (0.45M, 0.4 g, 1.7 mmol, 0.8 Äq. in 4 mL THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt, 60 min gerührt und anschließend mit 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (1.1 g, 4.7 mmol, 2.2 Äq.) und Pd(dppf)Cl₂ (80.0 mg, 0.1 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol (5 Tropfen) und Wasser (7 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (5 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatografische Reinigung (PE, 25 x 2 cm) lieferte Verbindung **157** als orangefarbenes Öl (0.1 g, 0.2 mmol, 26%).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.31-4.32 (m, 4H, CpH), 4.55-4.56 (m, 4H, CpH), 7.25-7.26 + 7.35-7.37 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 68.2 (CpH), 71.2 (CpH), 84.4 (Cp_q), 123.1 (Cp-ArC_q), 125.3 (Ar), 125.7 (Ar), 128.2 (¹J_{C,F} = 31.5 Hz, CF₃), 141.7 (ArC_q-CF₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (377 MHz, CDCl₃): δ = -63.45 ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2931 (m), 1616 (m), 1577 (w), 1458 (w), 1421 (m), 1323 (s), 1278 (w), 1165 (m), 1105 (s), 1087 (s), 1062 (s), 1037 (m), 1014 (m), 891 (w), 821 (s), 732 (w), 688 (m), 513 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI) m/z** (C₂₄H₁₇F₆Fe) [(M+H⁺)]: ber. 475.0584, gef. 475.0583.

1,1'-Bis(2-thienyl)ferrocen (**111**)^[78]



111

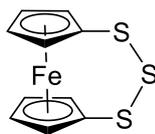
Summenformel: C₁₈H₁₄FeS₂

Exakte Masse: 349.9886

Synthese nach einer Kombination anderer Vorschriften.^[14,73] Ferrocen (5.0 g, 26.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (100 mL) gelöst, mit TMEDA (12.2 mL, 80.6 mmol, 3.0 Äq.) versetzt und auf -78 °C gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 26.9 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei -78 °C und dann 16 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt, so dass ein orangefarbener Feststoff verblieb. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 40 mL) gewaschen und anschließend in THF (120 mL) aufgenommen. Die Reaktionslösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer ZnCl₂-Lösung (8.4 g, 61.8 mmol, 2.3 Äq. in 45 mL THF) tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde erst 30 min bei 0 °C und dann 1 h bei 23 °C gerührt. In einem weiteren Kolben wurde Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.4 g, 0.5 mmol, 0.02 Äq.) in THF (25 mL) vorgelegt und mit DIBAL-H (20% in Toluol, 0.9 mL, 1.1 mmol, 0.04 Äq.) versetzt. Diese Lösung wurde zum Reaktionsgemisch gegeben. Danach wurde 2-Iodthiophen (6.8 mL, 61.8 mmol, 2.3 Äq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 2 d bei 23 °C gerührt und anschließend weitere 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wss. NaOH-Lösung (1M, 300 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase wurde mit DCM (4 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (PE/EE 8:1, 30 x 5 cm). Das Produkt **111** wurde als roter Feststoff (3.9 g, 11.0 mmol, 41%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[78]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.19-4.21 (m, 4H, CpH), 4.43-4.44 (m, 4H, CpH), 6.87-6.88 (m, 4H, S-C=CH), 7.12-7.13 (m, 2H, S-CH) ppm.

1,2,3-Trithia-[3]-ferrocenophan (**134**)^[86]



134

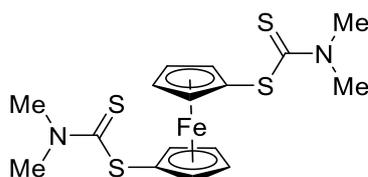
Summenformel: C₁₀H₈FeS₃

Exakte Masse: 279.9138

Ferrocen (5.0 g, 26.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (100 mL) gelöst, mit TMEDA (12.2 mL, 80.6 mmol, 3.0 Äq.) versetzt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Buthyllithium (2.5 M in Hexan, 26.9 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt, so dass ein orangefarbener Feststoff verblieb. Der Rückstand wurde mit Hexan (3 x 40 mL) gewaschen und anschließend in Diethylether (100 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde in fünf Portionen mit Schwefel (5.2 g, 161.4 mmol, 6.0 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von wss. NaOH-Lösung (15%) beendet. Die wss. Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **134** wurde als roter Feststoff erhalten und direkt umgesetzt [Reinheit 90% (¹H-NMR), 4.3 g, 15.3 mmol, 57%]. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[86]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.55 (m, 2H, CpH), 3.80 (m, 2H, CpH), 3.88 (m, 2H, CpH), 4.19 (m, 2H, CpH) ppm.

Ferrocen-1,1'-bis(dimethylcarbamodithioat) (**135**)^[87]



135

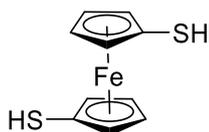
Summenformel: C₁₆H₂₀FeN₂S₄

Exakte Masse: 423.9859

Ferrocen (5.0 g, 26.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in Hexan (100 mL) gelöst, mit TMEDA (12.2 mL, 80.6 mmol, 3.0 Äq.) versetzt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 26.9 mL, 67.2 mmol, 2.5 Äq.) wurde langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dann 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und mit einer Suspension aus Bis(dimethylthiocarbamoyl)disulfid (12.9 g, 53.8 mmol, 2.0 Äq.) und Toluol (250 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 16 h gerührt. Durch Zugabe von Wasser (50 mL) wurde die Reaktion beendet. Der dabei entstandene graue Feststoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (neutrales Al₂O₃, DCM, 15 x 5 cm). Das Produkt **135** wurde als roter Feststoff (4.5 g, 10.7 mmol, 40%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[87]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.46 (s, 6H, NMe), 3.52 (s, 6H, NMe), 4.40-4.41 (m, 4H, CpH), 4.52-4.53 (m, 4H, CpH) ppm.

1,1'-Ferrocendithiol (**136**)^[88]



136

Summenformel: C₁₀H₁₀FeS₂

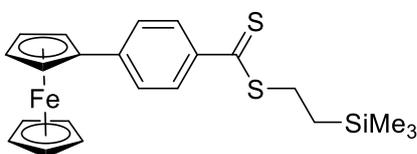
Exakte Masse: 249.9573

LiAlH₄ (180.0 mg, 4.7 mmol, 2.0 Äq.) wurden in THF (50 mL) vorgelegt und auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Verbindung **135** (1.0 g, 2.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde vorsichtig zugegeben. Die Reaktionslösung

wurde 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde in einen Schlenkkolben mit gerührtem, eiskaltem, entgastem Wasser (100 mL) überführt. Zum Nachspülen wurde Diethylether verwendet. Nach der Zugabe von KOH (0.5 g) und Diethylether (20 mL) bildete sich ein Zwei-Phasen-System. Die wss. Phase wurde abgetrennt und anschließend mit konz. HCl (ca. 3 mL) angesäuert, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Der Feststoff wurde durch Extraktion mit Diethylether (4 x 20 mL) in die organische Phase überführt. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **136** wurde als gelber Feststoff (95% Reinheit (¹H-NMR), 0.3 g, 1.2 mmol, 51%) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[88]

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.60 (s, 2H, SH), 3.84-3.85 (m, 4H, CpH), 4.09-4.10 (m, 4H, CpH) ppm.

4-Ferrocenyl-2-[(trimethylsilyl)ethyl]benzodithioat (**80**)^[67]



80

Summenformel: C₂₂H₂₆FeS₂Si

Exakte Masse: 438.0595

Methode 1:

1,1'-Dibromferrocen (**49**, 0.2 g, 0.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (5 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.8 mL, 1.2 mmol, 2.1 Äq.) wurde langsam zugetropft und es wurde 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C erwärmt, ZnCl₂ (170.0 mg, 1.2 mmol, 2.1 Äq.) wurde zugegeben, und es wurde für 90 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden Pd(PPh₃)₄ (20.0 mg, 30.0 μmol, 0.05 Äq.) und 4-Ioddithiobenzoesäure-2-(trimethylsilyl)ethylester (**74**, 360.0 mg, 1.2 mmol, 2.1 Äq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wss. Phase mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wur-

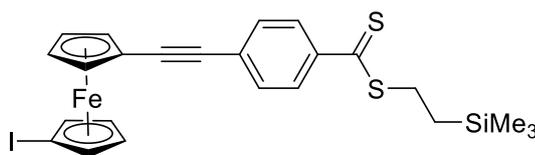
den über MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 30 x 3 cm) lieferte Produkt **80** (80.0 mg, 0.2 mmol, 32%) als dunkelrotes Öl.

Methode 2:

1,1'-Dibromferrocen (**49**, 0.2 g, 0.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (5 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.8 mL, 1.2 mmol, 2.1 Äq.) wurde langsam zugetropft und es wurde 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt, ZnCl_2 (170.0 mg, 1.2 mmol, 2.1 Äq.) wurde zugegeben, und es wurde für 90 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (20.0 mg, $30.0\text{ }\mu\text{mol}$, 0.05 Äq.) und 4-Ioddithiobenzoessäure-2-(trimethylsilyl)ethylester (**74**, 360.0 mg, 1.2 mmol, 2.1 Äq.) hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde im Mikrowellenreaktor (100 W, $90\text{ }^\circ\text{C}$, 75 min) erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und die wss. Phase mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 30 x 3 cm) lieferte Produkt **80** (190.0 mg, 0.4 mmol, 76%) als dunkelrotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.11$ (s, 9H, SiMe_3), 1.03-1.07 (dt, $^3J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-SiMe}_3$), 3.36-3.40 (dt, $^3J = 8.4\text{ Hz}$, 2H, S- CH_2), 4.15 (s, 5H, CpH), 4.51 (m, 2H, CpH), 4.82 (m, 2H, CpH), 7.36-7.38 + 7.95-7.97 (AA'BB', 2 x 2H, ArH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.56$ (SiMe_3), 29.9 (CH_2), 33.7 (CH_2), 67.3 (CpH), 70.4 (br, C_5H_5 , CpH), 125.6 (Ar), 127.1 (Ar), 142.6 ($\text{Ar}_q\text{-Cp}$), 145.1 ($\text{Ar}_q\text{-CH}_2$), 227.6 (C=S) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 3092$ (w, CH_3), 2951 (w, CH_2), 2911 (w), 2853 (w), 1597 (m, Ar), 1518 (w), 1450 (w), 1385 (w), 1303 (w), 1279 (w), 1256 (w), 1246 (m), 1233 (m), 1184 (m), 1115 (w), 1084 (w), 1032 (s), 1007 (m), 970 (w), 897 (w), 860 (s, Ar), 837 (s, Ar), 814 (s, Ar), 770 (w) cm^{-1} . HRMS (EI) m/z ($\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{FeS}_2\text{Si}$) [M^+] ber.: 438.0595, gef. 438.0597.

4-(1-Iod-1'-ethynylferrocenyl)-2-[(trimethylsilyl)ethyl]benzodithioat (**90**)



90

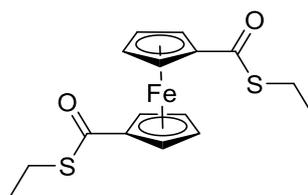
Summenformel: C₂₄H₂₅FeIS₂Si

Exakte Masse: 587.9561

Verbindung **85** (33.5 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit **74** (45.6 mg, 120.0 µmol, 1.2 Äq.), Pd(PPh₃)₄ (11.6 mg, 10.0 µmol, 0.1 Äq.) und CuI (1.9 mg, 10.0 µmol, 0.1 Äq.) vorgelegt und in entgastem DMF/DIPA (2 mL, 20:1) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit ges. wss. NaCl-Lösung (3 x 5 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 20 x 1 cm) lieferte Produkt **90** (17.0 mg, 0.03 mmol, 29%, ca. 50% Reinheit (¹H-NMR)) als dunkelrotes Öl.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.11 (s, 9H, SiMe₃), 1.03-1.07 (dt, ³J = 8.4, 3.7 Hz, 2H, CH₂-SiMe₃), 3.35-3.40 (dt, 2H, ³J = 8.4, 3.6 Hz, CH₂-CH₂-SiMe₃), 4.24-4.25 (m, 2H, CpH), 4.30-4.31 (m, 2H, CpH), 4.45-4.46 (m, 2H, CpH), 4.49-4.50 (m, 2H, CpH), 7.49-7.51 + 7.97-7.99 (AA'BB', 2 x 2H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = -1.6 (SiMe₃), 15.0 (CH₂-SiMe₃), 34.0 (CH₂-CH₂-SiMe₃), 40.9 (Cp_q-I), 71.1 (CpH), 72.1 (Cp_q-C≡C), 72.4 (CpH), 74.3 (CpH), 76.6 (CpH), 78.3 (ArC_q-CH₂), 86.8 (C≡C-C_{Ar}), 91.2 (Cp_q-C≡C), 126.9 (Ar), 131.3 (Ar), 143.9 (ArC_q-C≡C), 227.6 (C=S) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 2949 (m), 2204 (m), 2150 (w), 1649 (m), 1593 (s), 1400 (m), 1342 (w), 1247 (s), 1159 (s), 1028 (s), 914 (m), 812 (s), 642 (m), 466 (s) cm⁻¹. HRMS (EI) *m/z* (C₂₄H₂₅S₂FeISi) [M⁺]: ber. 587.9561, gef. 587.9561.

1,1'-Di(ethylthiocarbonyl)ferrocen (**101**)



101

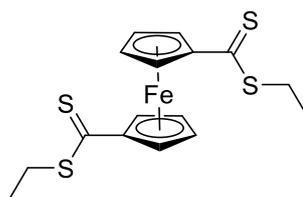
Summenformel: C₁₆H₁₈FeO₂S₂

Exakte Masse: 362.0098

1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**99**, 0.1 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (15 mL) vorgelegt, tropfenweise mit Pyridin (3-4 Tropfen) und Oxalylchlorid (0.15 mL, 1.8 mmol, 3.2 Äq.) versetzt und 2.5 h bei 45 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf 23 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde in DCM (15 mL) gelöst und mit einer Lösung von Ethanthiol (0.1 mL, 1.4 mmol, 2.5 Äq.) und Et₃N (0.3 mL, 2.2 mmol, 4.0 Äq.) in DCM (10 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 23 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM (15 mL) verdünnt, und durch Zugabe halbgesättigter, wss. NaHCO₃-Lösung (40 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase portionsweise mit DCM extrahiert bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 4:1, 25 x 3 cm) lieferte Produkt **101** (183.3 mg, 0.5 mmol, 93%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 53-55 °C).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.32-1.36 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 2.99-3.04 (q, ³J = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 4.46-4.47 (m, 4H, CpH), 4.87-4.88 (m, 4H, CpH) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.3 (CH₃), 23.2 (CH₂), 70.7 (CpH), 74.4 (CpH), 81.3 (Cp_q), 193.2 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3093 (w), 3084 (w), 2983 (w), 2966 (w), 2926 (m), 2868 (w), 1637 (s, C=O), 1440 (m), 1408 (m), 1365 (m), 1240 (s), 1045 (s), 912 (s), 840 (m), 808 (s), 748 (m), 698 (s), 569 (m), 480 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* (C₁₆H₁₈O₂S₂FeNa) [(M+Na⁺)]: ber. 384.9993, gef. 384.9996.

1,1'-Di(ethylthiocarbonyl)ferrocen (**102**)



102

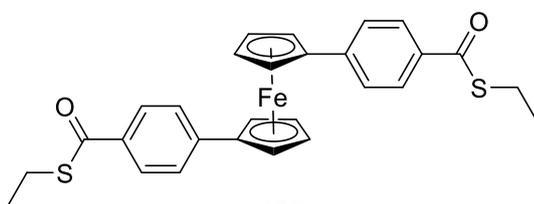
Summenformel: C₁₆H₁₈FeS₄

Exakte Masse: 393.9641

1,1'-Di(ethylthiocarbonyl)ferrocen (**101**, 75.0 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit LAWESSON-Reagenz (0.3 g, 0.8 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt und in Toluol (15 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 120 °C Ölbadtemperatur unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 2:1, 20 x 3 cm) lieferte Produkt **102** (73.8 mg, 0.2 mmol, 91%) als tiefrotes Öl.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.36-1.38 (t, 6H, CH₃), 3.32-3.34 (q, 4H, CH₂), 4.53 (br. s, 4H, CpH), 5.06 (br. s, 4H, CpH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.0 (CH₃), 29.9 (CH₂), 72.3 (CpH), 76.2 (CpH), 90.4 (Cp_q), 225.1 (C=S) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 2962 (w), 2922 (m), 2868 (w), 1654 (m), 1433 (s), 1396 (m), 1265 (s), 1240 (m), 1078 (s), 1041 (w), 1008 (s), 931 (m), 823 (s), 790 (s), 657 (w), 499 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* (C₁₆H₁₉S₄Fe) [(M+H⁺)]: ber. 394.9719, gef. 394.9719.

1,1'-Bis(4-ethylthiobenzoyl)ferrocen (**109**)



109

Summenformel: C₂₈H₂₆FeO₂S₂

Exakte Masse: 514.0724

1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**92**, 0.4 g, 0.8 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (21 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach der Zugabe von Butyllithium (2.5 M, 0.7 mL, 1.7 mmol, 2.1 Äq.), wurde für 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde Trockeneis portionsweise (8 x) im

Überschuss hinzugegeben. Es wurden weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach langsam auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, orangefarbene Feststoff wurde in Chloroform (50 mL) gelöst, tropfenweise mit Pyridin (3-4 Tropfen), Oxalylchlorid (0.22 mL, 2.6 mmol, 3.2 Äq.) und DMF (1 mL zur Erhöhung der Löslichkeit) versetzt und 2.5 h bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde in Chloroform (30 mL) aufgenommen und mit einer Lösung von Ethanthiol (0.15 mL, 2.0 mmol, 2.5 Äq.) und Et_3N (0.9 mL, 6.5 mmol, 8.0 Äq.) in Chloroform (13 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM (20 mL) verdünnt, und durch Zugabe halbgesättigter, wss. NaHCO_3 -Lösung (50 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase portionsweise mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 6:1, 25 x 3 cm) lieferte Produkt **109** (0.26 g, 0.5 mmol, 62%) als roten Feststoff (**Smp.**: $122\text{-}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ Zers.).

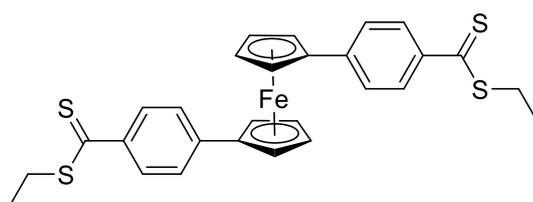
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36\text{-}1.39$ (t, $^3J = 7.4\text{ Hz}$, 6H, CH_3), $3.06\text{-}3.11$ (q, $^3J = 7.4\text{ Hz}$, 4H, CH_2), $4.31\text{-}4.32$ (m, 4H, CpH), $4.54\text{-}4.55$ (m, 4H, CpH), $7.23\text{-}7.25 + 7.74\text{-}7.76$ (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.0$ (CH_3), 23.5 (CH_2), 68.5 (CpH), 71.6 (CpH), 84.5 (Cp_q), 125.0 (Ar), 127.4 (Ar), 134.7 (ArC_q-Cp), 143.7 (ArC_q-C=O), 191.4 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 2924$ (w), 1654 (s, C=O), 1600 (s), 1564 (w), 1521 (w), 1454 (m), 1415 (m), 1215 (m), 1174 (s), 1111 (w), 1082 (m), 1037 (m), 916 (s), 885 (s), 840 (s), 813 (s), 740 (m), 715 (s), 648 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2\text{Fe}$) [M^+]: ber. 514.0724, gef. 514.0727.

Kristallstrukturanalyse:

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{S}_2$, Kristallform: rote Plättchen, Molekulargewicht 512.44 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $\text{P1 } 2_1/c1$, $a = 8.7952(18)\text{ \AA}$, $b = 10.439(2)\text{ \AA}$, $c = 26.076(5)\text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 97.905(8)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2371.4(8)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.435\text{ g/cm}^3$, $F(000) = 1064$, $\mu = 0.836\text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X2S Diffraktometer, $T = 200(2)\text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ Strahlung = 0.71073 \AA , θ -Bereich der Datenerfassung $2.34 - 22.24^\circ$, gemessene Reflexe 19282 ($-9 \leq h \leq 9$, $-11 \leq k \leq 11$, $-27 \leq l \leq 22$), Reflexe/Parameter/Restriants 2976/299/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-

2014/7 (Sheldrick, 2014)^[122], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.026, $R1 = 0.0499$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1375$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.447 und $-0.258 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

1,1'-Bis(4-ethylthiobenzoyl)ferrocen (**110**)



110

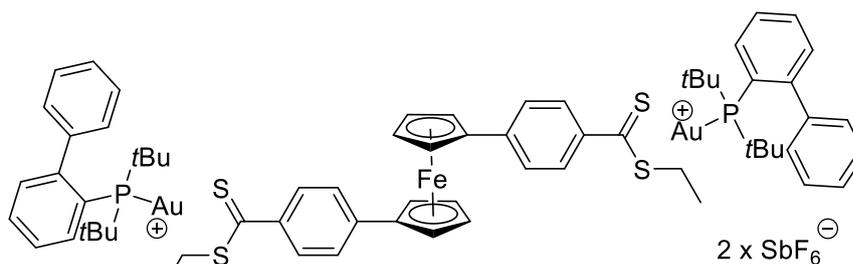
Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{FeS}_4$

Exakte Masse: 546.0267

109 (64.0 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit Lawesson-Reagenz (0.2 g, 0.5 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt und in Toluol (14 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (neutrales Al_2O_3 , PE:DCM 1:1, 23 x 3 cm) lieferte Produkt **110** (61.9 mg, 0.1 mmol, 91%) als tiefroten Feststoff (**Smp.:** 97-103 °C Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.41\text{-}1.45$ (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, CH_3), 3.34-3.40 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, CH_2), 4.33-4.34 (m, 4H, CpH), 4.57-4.58 (m, 4H, CpH), 7.15-7.17 + 7.82-7.84 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.6$ (CH_3), 31.4 (CH_2), 68.3 (CpH), 71.5 (CpH), 84.6 (Cp_q), 125.3 (Ar), 127.2 (Ar), 142.5 ($\text{ArC}_q\text{-Cp}$), 142.8 ($\text{ArC}_q\text{-C=S}$), 226.9 (C=S) ppm. **IR:** $\tilde{\nu} = 2964$ (w), 2920 (w), 2850 (w), 1595 (s), 1500 (m), 1410 (m), 1259 (s), 1238 (s), 1184 (s), 1120 (m), 1083 (m), 1031 (s), 916 (m), 829 (m), 815 (s), 763 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI) m/z** ($\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{Fe}$) [M^+]: ber. 546.0267, gef. 546.0266.

Goldkomplex I (138)



138

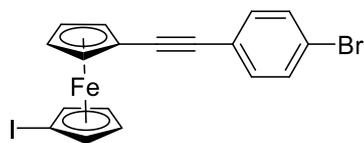
Summenformel: C₆₈H₈₀Au₂F₁₂FeP₂S₄Sb₂

Exakte Masse: 2006.1183

Verbindung **110** (20.0 mg, 0.04 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (5 mL) vorgelegt und mit Gold-Salz **137** (50.9 mg, 0.07 mmol, 1.8 Äq.) versetzt. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel über vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (5 x 5 mL) gewaschen. Das Produkt **138** (66.1 mg, 0.03 mmol, 90%) wurde als türkisfarbener Feststoff erhalten (**Smp.**: 228-232 °C Zers.).

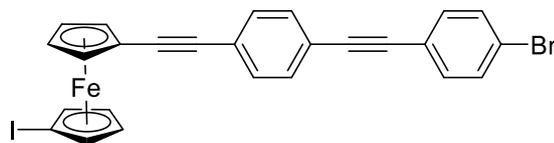
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.16-1.19 (d, ³J = 16 Hz, 36H, tBu), 1.61-1.64 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃), 3.48-3.52 (q, ³J = 7.5 Hz, 4H, CH₂), 4.65 (br. s, 4H, CpH), 5.03 (br. s, 4H, CpH), 6.98 (br. s, 4H, Ar_{Fc}H), 7.16-7.17 (m, 4H, Ar_LC₆H₅), 7.25 (br. s, 2H, Ar_LC₆H₄), 7.37-7.38 (AA'BB', 4H, Ar_{Fc}H), 7.47-7.49 (m, 8H, Ar_L), 7.51-7.54 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, Ar_LC₆H₄), 7.75-7.78 (t, ³J = 7.8 Hz, 2H, Ar_LC₆H₄) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 12.3 (CH₂-CH₃), 30.7 (d, ²J = 6.3 Hz, tBu), 35.2 (CH₂), 38.2 (d, ¹J = 23.5 Hz, PCCH₃), 125.2 (d, ¹J = 45.1 Hz, Ar_LC₆H₄), 126.2 (Ar_{Fc}H), 127.5 (d, ²J = 6.9 Hz, Ar_LC₆H₄), 128.0 (Ar_{Fc}H), 128.2 (FcArC_q-C=S), 129.2 (Ar_LC₆H₄), 130.0 (Ar_LC₆H₅), 131.3 (d, ⁴J = 2.3 Hz, Ar_LC₆H₄), 133.4 (d, ³J = 5.1 Hz, Ar_LC₆H₄), 133.5 (Ar_LC₆H₄), 142.9 (d, ³J = 6.7 Hz, Ar_{Lq}C₆H₅), 145.8 (FcArC_q-Cp), 149.2 (d, ²J = 13.4 Hz, Ar_{Lq}C₆H₄), 235.8 (C=S) ppm. Vermutlich sind die Cp-Kohlenstoffe aufgrund von Koaleszenz Effekten nicht detektierbar. **³¹P-NMR** (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 64.28 ppm. **IR**: ν̄ = 2953 (w), 2926 (w), 2870 (w), 1591 (m), 1462 (w), 1369 (w), 1253 (m), 1188 (m), 1056 (w), 1008 (m), 887 (w), 808 (m), 734 (m), 653 (s, SbF₆⁻), 526 (m) cm⁻¹. **HRMS** wegen Zerfall zum Startmaterial **110** nicht möglich. Ar_L steht für die Phenylringe des Liganden. Ar_{Fc} steht für die Phenylringe, die am Ferrocen substituiert sind.

1-[2-(4-Bromphenyl)ethinyl]-1'-iodferrocen (118) und 1-{2-[4-(4-Bromphenylethinyl)phenyl]ethinyl}-1'-iodferrocen (119)



118

Summenformel: C₁₈H₁₂BrFeI
Exakte Masse: 489.8516



119

Summenformel: C₂₆H₁₆BrFeI
Exakte Masse: 589.8829

1,1'-Diiodferrocen (**32**, 0.3 g, 0.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde zusammen mit 4-Bromphenylethin (0.27 g, 1.5 mmol, 2.2 Äq.), Pd(PtBu₃)₂ (21.0 mg, 0.04 mmol, 0.06 Äq.) und CuI (9.0 mg, 0.05 mmol, 0.07 Äq.) vorgelegt und anschließend in THF/DIPA (1 mL, 3:1) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 4:1, 25 x 3 cm) lieferte Produkt **118** (38.3 mg, 0.08 mmol, 12%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 96-101 °C) und **119** (21.4 mg, 0.04 mmol, 5%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 138-143 °C Zers.).

Verbindung 118:

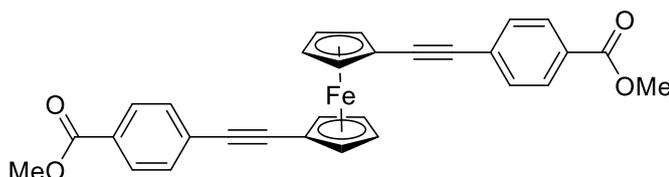
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.23-4.24 (m, 2H, CpH), 4.27-4.28 (m, 2H, CpH), 4.44-4.45 (m, 2H, CpH), 4.46-4.47 (m, 2H, CpH), 7.36-7.38 + 7.45-7.47 (AA'BB', 2 x 2H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 41.4 (Cp_q-I), 67.4 (CpC_q-C≡C), 71.0 (CpH), 72.2 (CpH), 74.2 (CpH), 76.5 (CpH), 86.1 (Cp_q-C≡C), 88.5 (Cp_q-C≡C-Ar), 122.1 (Ar_q-C≡C), 122.9 (ArC_qBr), 131.7 (Ar), 133.0 (Ar) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2900 (w), 2850 (w), 1730 (w), 1650 (w), 1492 (m), 1390 (m), 1342 (w), 1070 (m), 1024 (m), 1008 (m), 921 (m), 862 (m), 821 (s), 788 (w), 540 (s), 493 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* (C₁₈H₁₂BrFeI) [M⁺]: ber. 489.8517, gef. 489.8514.

Verbindung 119:

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.24-4.25 (m, 2H, CpH), 4.28-4.29 (m, 2H, CpH), 4.45-4.46 (m, 2H, CpH), 4.48-4.49 (m, 2H, CpH), 7.38-7.40 (m, 2H, ArH), 7.48-7.50 (m, 6H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 41.4 (Cp_q-I), 68.0 (CpC_q-C≡C), 71.1 (CpH), 72.3 (CpH), 74.3 (CpH), 76.5 (CpH), 86.8 (Cp_q-C≡C), 90.1 (Cp_q-C≡C-Ar), 90.5 (2 C, Ar-C≡C-Ar), 122.2 (Ar-C≡C-ArC_q), 122.3 (2 C, Cp_q-C≡C-ArC_q), 124.1 (ArC_qBr), 131.5 (ArC_q-Br), 131.6 (4 C, ArC₁), 133.2 (ArC-Br) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2920 (m), 2850 (m), 2154 (w), 1725 (w), 1512 (m), 1458 (w), 1392 (m), 1261 (w), 1066 (m),

1028 (m), 1008 (s), 923 (w), 823 (s), 729 (w), 522 (m), 499 (m), 472 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI) m/z** ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{BrFe}$) [M^+]: ber. 589.8830, gef. 589.8821.

1,1'-Bis[(4-methylbenzoyl)ethynyl]ferrocen (**123**)



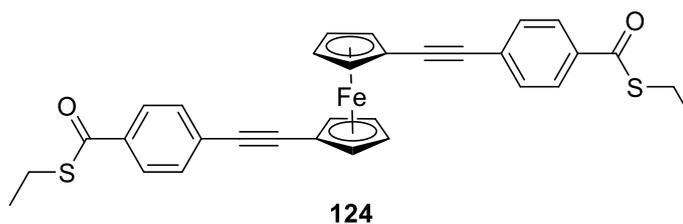
123

Summenformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{FeO}_4$
Exakte Masse: 502.0868

1,1'-Diodferrocen (**32**, 0.57 g, 1.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde zusammen mit Methyl-4-ethynylbenzoat (0.45 g, 2.8 mmol, 2.2 Äq.), $\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2$ (40.9 mg, 0.08 mmol, 0.06 Äq.) und CuI (17.8 mg, 0.09 mmol, 0.07 Äq.) vorgelegt und anschließend in THF/DIPA (8 mL, 3:1) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 1:3, 20 x 5 cm) lieferte Produkt **123** (0.6 g, 1.2 mmol, 96%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 106-111 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 3.92 (s, 6H, OMe), 4.35-4.36 (m, 4H, CpH), 4.57-4.58 (m, 4H, CpH), 7.38-7.40 + 7.84-7.86 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 52.3 (OMe), 67.0 (Cp_q), 71.2 (CpH), 73.2 (CpH), 86.6 ($\text{Cp}_q\text{-C}\equiv\text{C-Ar}_q$), 90.5 ($\text{Cp}_q\text{-C}\equiv\text{C-Ar}_q$), 128.6 ($\text{ArC}_q\text{-C=O}$), 128.8 ($\text{C}\equiv\text{C-ArC}_q$), 129.5 (Ar), 131.2 (Ar), 166.7 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2990 (w), 2940 (w), 2880 (w), 2208 (w), 1712 (s, C=O), 1602 (m), 1431 (m), 1406 (w), 1307 (w), 1276 (s), 1163 (m), 1109 (m), 1016 (m), 968 (w), 765 (m), 692 (w) cm^{-1} . **HRMS (ESI) m/z** ($\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{FeO}_4\text{Na}$) [($\text{M}+\text{Na}^+$)]: ber. 525.0765, gef. 525.0767.

1,1'-Bis[(4-ethylthiobenzoyl)ethynyl]ferrocen (**124**)



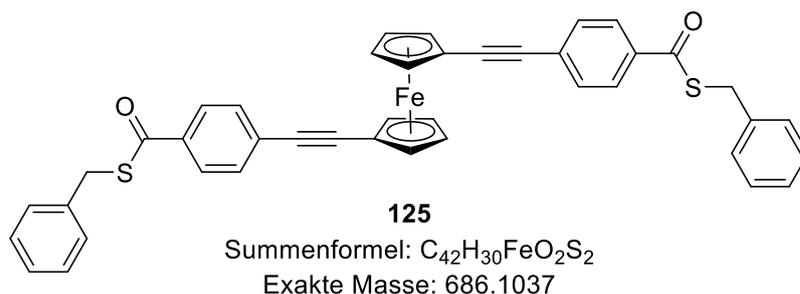
Summenformel: C₃₂H₂₆FeO₂S₂

Exakte Masse: 562.0724

Verbindung **123** (0.1 g, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde vorgelegt und in DCM (3 mL) gelöst. In einem weiteren Kolben wurde Trimethylaluminium (2M in Hexan, 0.4 mL, 0.8 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und in DCM (1 mL) gelöst. Ethanthiol (0.06 mL, 0.8 mmol, 4.0 Äq.) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde langsam zur ersten Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Verdünnung mit Et₂O beendet und anschließend mit wss. HCl (3%, 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (1 x 10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit wss. NaOH-Lösung (5%, 3 x 10 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 1:2, 16 x 4 cm) lieferte Produkt **124** (0.1 g, 0.18 mmol, 90%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 161-164 °C).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.34-1.38 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 3.05-3.10 (q, ³J = 7.4 Hz, 4H, CH₂), 4.36-4.37 (m, 4H, CpH), 4.58-4.59 (m, 4H, CpH), 7.39-7.41 + 7.79-7.81 (AA'BB', 2 x 4H, ArH) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14.9 (CH₃), 23.7 (CH₂), 66.9 (Cp_q), 71.3 (CpH), 73.3 (CpH), 86.6 (Cp_q-C≡C-Ar_q), 91.0 (Cp_q-C≡C-Ar_q), 127.1 (Ar), 129.0 (C≡C-ArC_q), 131.4 (Ar), 135.8 (ArC_q-C=O), 191.3 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2990 (w), 2910 (w), 2206 (m), 1654 (s, C=O), 1597 (s), 1390 (w), 1207 (s), 1180 (m), 1157 (s), 1040 (w), 912 (s), 821 (m), 790 (m), 644 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* (C₃₂H₂₆FeO₂S₂) [M⁺]: ber. 562.0724, gef. 562.0723.

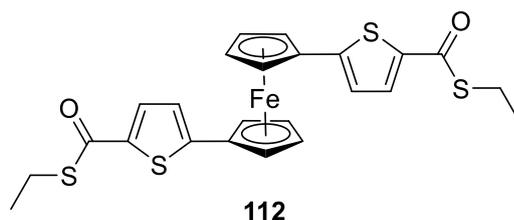
1,1'-Bis[(4-benzylthiobenzoyl)ethynyl]ferrocen (**125**)



Verbindung **123** (50.0 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) wurde vorgelegt und in DCM (1.5 mL) gelöst. In einem weiteren Kolben wurde Trimethylaluminium (2 M in Hexan, 0.2 mL, 0.4 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und in DCM (0.5 mL) gelöst. Benzylthiol (0.05 mL, 0.4 mmol, 4.0 Äq.) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung wurde 15 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde langsam zur ersten Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Verdünnung mit Et₂O beendet und das Gemisch anschließend mit wss. HCl (3%, 5 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (1 x 5 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit wss. NaOH-Lösung (5%, 3 x 5 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 1:2, 15 x 3 cm) lieferte Produkt **125** (58.2 mg, 0.08 mmol, 85%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 159-163 °C).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.29 (s, 4H, CH₂), 4.36-4.37 (m, 4H, CpH), 4.57-4.58 (m, 4H, CpH), 7.27-7.28 (m, 2H, C₆H₅), 7.30-7.34 (m, 4H, C₆H₅), 7.37-7.40 (m, 8H, C₆H₅/C₆H₄), 7.80-7.82 (m, 4H, C₆H₄) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 33.6 (CH₂), 68.8 (Cp_q), 71.3 (CpH), 73.3 (CpH), 86.5 (Ar-C≡C), 91.3 (Ar-C≡C), 127.3 (C₆H₄), 127.5 (C₆H₅), 128.8 (C₆H₅), 129.1 (C₆H₅), 129.2 (C≡C-ArC_q), 131.4 (C₆H₄), 135.4 (ArC_q-C=O), 137.5 (C₆H₅-CH₂), 190.5 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2929 (w), 2202 (m), 1651 (s, C=O), 1597 (s), 1494 (m), 1452 (m), 1404 (m), 1303 (w), 1282 (w), 1209 (s), 1176 (m), 1157 (s), 1109 (w), 1028 (m), 914 (s), 829 (s), 696 (s), 638 (s), 549 (w) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* (C₄₂H₃₀FeO₂S₂) [M⁺]: ber. 686.1037, gef. 686.1026.

1,1'-Bis[(5-ethylthiocarbonyl)-2-thienyl]ferrocen (**112**)



112

Summenformel: C₂₄H₂₂FeO₂S₄

Exakte Masse: 525.9852

Verbindung **111** (0.3 g, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (16 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach der Zugabe von Butyllithium (2.5 M, 0.7 mL, 1.8 mmol, 2.1 Äq.) wurde für 30 min $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Trockeneis portionsweise (8 x) im Überschuss hinzugegeben. Es wurden weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach langsam auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, orangefarbene Feststoff wurde in Chloroform (40 mL) gelöst, tropfenweise mit Pyridin (3-4 Tropfen), Oxalylchlorid (0.24 mL, 2.8 mmol, 3.2 Äq.) und DMF (1 mL zur Erhöhung der Löslichkeit) versetzt und 2.5 h bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde in Chloroform (20 mL) aufgenommen und mit einer Lösung aus Ethanthiol (0.16 mL, 2.1 mmol, 2.5 Äq.) und Et₃N (0.95 mL, 6.9 mmol, 8.0 Äq.) in Chloroform (10 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM (20 mL) verdünnt, und durch Zugabe halbgesättigter, wss. NaHCO₃-Lösung (40 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase portionsweise mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 2:1, 30 x 3 cm) lieferte Produkt **112** (0.23 g, 0.4 mmol, 51%) als roten Feststoff (**Smp.**: $117\text{-}121\text{ }^{\circ}\text{C}$ Zers.).

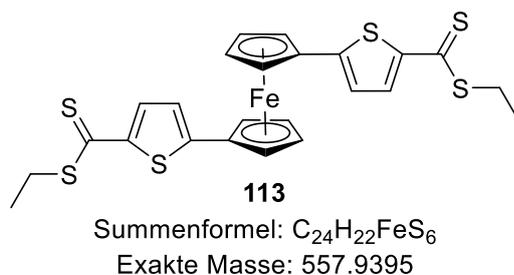
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.35-1.39 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 3.05-3.10 (q, ³J = 7.4 Hz, 4H, CH₂), 4.32-4.33 (m, 4H, CpH), 4.55-4.56 (m, 4H, CpH), 6.74-6.75 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, SC=CH), 7.48-7.49 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, SC=CH) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.1 (CH₃), 23.7 (CH₂), 69.0 (CpH), 71.7 (CpH), 80.2 (Cp_q), 123.3 (C₄H₂S), 131.8 (C₄H₂S), 139.0 (S-C_q-Cp), 149.8 (C-C=O), 183.5 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3093 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1654 (w), 1620 (s, C=O), 1535 (m), 1477 (m), 1417 (m), 1348 (w), 1255 (m), 1209 (s), 1072 (m), 1049 (m), 1033 (m), 979 (w),

862 (m), 819 (s), 802 (s), 694 (w), 657 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI) m/z** ($\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{S}_4\text{Na}$) [(M+Na⁺)]: ber. 548.9750, gef. 548.9749.

Kristallstrukturanalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{S}_4$, Kristallform: rote Plättchen, Molekulargewicht 526.50 g/mol, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1, $a = 9.9828(5)$ Å, $b = 10.8793(6)$ Å, $c = 11.1679(6)$ Å, $\alpha = 104.386(4)^\circ$, $\beta = 90.687(3)^\circ$, $\gamma = 1007.406(4)^\circ$, $V = 1116.17$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.567$ g/cm³, $F(000) = 544$, $\mu = 1.567$ mm⁻¹, Bruker KAPPA Apex II Diffraktometer, $T = 233(0)$ K, $\text{CuK}\alpha$ Strahlung = 1.54178 Å, θ -Bereich der Datenerfassung 4.41 – 65.93°, gemessene Reflexe 10867 ($-9 \leq h \leq 11$, $-12 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 12$), Reflexe/Parameter/Restraints 3679/282/0, Strukturlösung mit ShelXS (Sheldrick, 2008) und -verfeinerung mit ShelXL (Sheldrick, 2014)^[122], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.070, $R1 = 0.0584$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1796$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.735 und -0.616 eÅ⁻³.

1,1'-Bis[(5-ethylthiocarbonyl)-2-thienyl]ferrocen (**113**)

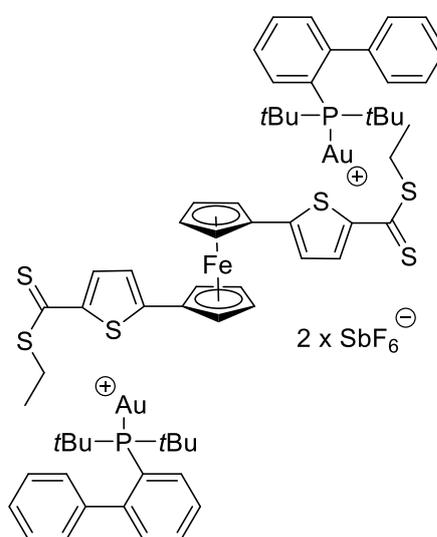


Verbindung **112** (231.3 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit LAWESSON-Reagenz (0.7 g, 1.8 mmol, 4.0 Äq.) vorgelegt und in Toluol (40 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 100 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (neutrales Al_2O_3 , PE:DCM 1:2, 17 x 3 cm) lieferte Produkt **113** (0.23 g, 0.4 mmol, 94%) als schwarzen Feststoff (**Smp.**: 109-111 °C Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.39$ -1.43 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH_3), 3.34-3.40 (q, ³J = 7.4 Hz, 4H, CH_2), 4.37-4.38 (m, 4H, CpH), 4.59-4.60 (m, 4H, CpH), 6.75-6.76 (d, ³J = 4.1 Hz, 2H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$), 7.49-

7.50 (d, $^3J = 4.1$ Hz, C_4H_2S) ppm. ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 13.1$ (CH_3), 30.6 (CH_2), 68.8 (CpH), 71.8 (CpH), 80.6 (Cp_q), 124.4 (C_4H_2S), 127.6 (C_4H_2S), 148.9 (S- C_q -Cp), 152.3 (C_q -C=S), 211.7 (C=S) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 3074$ (w), 2964 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2366 (w), 2326 (w), 1716 (w), 1462 (s), 1413 (s), 1346 (m), 1317 (m), 1261 (s), 1240 (m), 1180 (w), 1072 (w), 1033 (s), 860 (m), 796 (s), 655 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI) m/z ($C_{24}H_{22}FeS_6$) [M^+]: ber. 557.9395, gef. 557.9385.

Goldkomplex II (139)



139

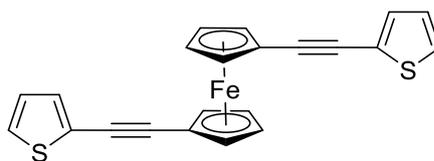
Summenformel: $C_{64}H_{76}Au_2F_{12}FeP_2S_6Sb_2$
Exakte Masse: 2018.0312

Verbindung **113** (25.0 mg, 0.04 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (5.5 mL) vorgelegt und mit Goldsalz **137** (62.3 mg, 0.08 mmol, 1.8 Äq.) versetzt. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (5 x 5 mL) gewaschen. Das Produkt **139** (79.5 mg, 0.04 mmol, 88%) wurde als tiefgrüner Feststoff erhalten (**Smp.**: 191-195 °C Zers.).

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.36$ -1.40 (d, $^3J = 16.1$ Hz, 36H, tBuH), 1.58-1.61 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6H, CH_3), 3.51-3.56 (q, $^3J = 7.4$ Hz, 4H, CH_2), 4.63-4.64 (m, 4H, CpH), 4.86-4.87 (m, 4H, CpH), 7.04-7.05 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, C_4H_2S), 7.09-7.11 (m, 4H, $Ar_LC_6H_5$), 7.22-7.24 (m, 2H, $Ar_LC_6H_4$), 7.29-7.32 (m, 4H, $Ar_LC_6H_5$), 7.36-7.39 (m, 2H, $Ar_LC_6H_5$), 7.49-7.56 (m, 4H, $Ar_LC_6H_4$), 7.83-7.87 (dt, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, $Ar_LC_6H_4$), 7.90-7.91 (d, $^3J = 4.4$ Hz, 2H, C_4H_2S) ppm. ^{13}C -NMR (100.6 MHz,

CDCl₃): δ = 13.2 (CH₃), 30.8 (d, ²J = 6.3 Hz, tBu), 33.7 (CH₂), 38.3 (tBu_q, ¹J = 23.4 Hz), 70.4 (CpH), 74.8 (CpH), 79.5 (Cp_q), 125.2 (q, ¹J = 45.0 Hz, P-ArC_{qL}), 127.5 (d, ²J = 6.9 Hz, Ar_LC₆H₄), 128.0 (Ar_LC₆H₅), 128.1 (C₄H₂S), 129.0 (Ar_LC₆H₅), 129.8 (Ar_LC₆H₅), 131.4 (Ar_LC₆H₄), 133.5 (Ar_LC₆H₄), 133.7 (Ar_LC₆H₄), 137.0 (C₄H₂S), 142.8 (d, ³J = 6.6 Hz, Ar_{qL}C₆H₅), 143.6 (C_q-C=S), 149.3 (d, ²J = 13.2 Hz, Ar_{Lq}C₆H₄), 159.4 (C_q-Cp), 210.7 (C=S) ppm. ³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 63.3 ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3093 (w), 2953 (w), 2929 (w), 2870 (w), 1519 (w), 1452 (m), 1417 (m), 1323 (m), 1276 (m), 1176 (w), 1058 (m), 991 (m), 756 (m), 702 (s), 651 (s, SbF₆⁻), 526 (m) cm⁻¹. HRMS wegen Zerfall zum Startmaterial **113** nicht möglich. Ar_L steht für die Phenylringe des Liganden.

1,1'-Bis[(2-thienyl)ethinyl]ferrocen (**129**)



129

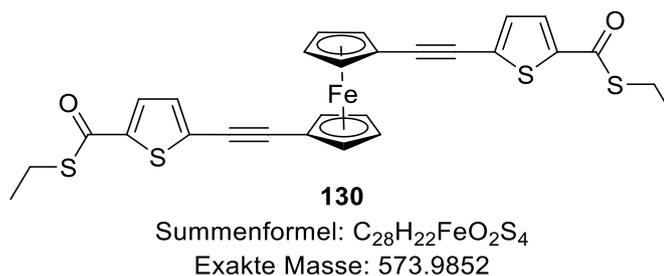
Summenformel: C₂₂H₁₄FeS₂

Exakte Masse: 397.9886

1,1'-Diodferrocen (**32**, 0.7 g, 1.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde zusammen mit 2-Ethynylthiophen (0.4 g, 0.36 mL, 3.7 mmol, 2.2 Äq.), Pd(PtBu₃)₂ (65.4 mg, 0.1 mmol, 0.06 Äq.) und CuI (22.6 mg, 0.12 mmol, 0.07 Äq.) vorgelegt und anschließend in THF/DIPA (10 mL, 3:1) gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 23 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 4:1, 20 x 4 cm) lieferte Produkt **129** (0.6 g, 1.5 mmol, 91%) als roten Feststoff (Smp.: 111-116 °C Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.33-4.34 (m, 4H, CpH), 4.54-4.55 (m, 4H, CpH), 6.93-6.95 (dd, ³J = 5.2 Hz, 2H, C₄H₂S), 7.15-7.16 (dd, ³J = 3.6 Hz, 2H, C₄H₂S) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 66.7 (Cp_q), 71.4 (CpH), 73.0 (CpH), 79.8 (Cp_q-C≡C-HetAr), 91.2 (Cp_q-C≡C), 124.1 (C≡C-C_q-S), 126.6 (C₄H₂S), 127.1 (C₄H₂S), 131.5 (C₄H₂S) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3100 (w), 2900 (w), 1525 (w), 1413 (w), 1217 (m), 1124 (m), 1043 (w), 1024 (m), 920 (m), 848 (m), 815 (s), 694 (s), 491 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* (C₂₂H₁₄FeS₂) [M⁺]: ber. 397.9886, gef. 397.9885.

1,1'-Bis[5-ethylthiocarbonyl-(2-thienyl)ethynyl]ferrocen (**130**)

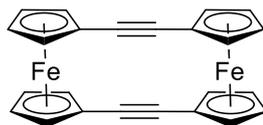


Verbindung **129** (0.15 g, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (10 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach der Zugabe von Butyllithium (2.5 M, 0.3 mL, 0.8 mmol, 2.1 Äq.) wurde für 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde Trockeneis portionsweise (8 x) im Überschuss hinzugegeben. Es wurden weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach langsam auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene, orangefarbene Feststoff wurde in Chloroform (40 mL) gelöst, tropfenweise mit Pyridin (3-4 Tropfen), Oxalylchlorid (0.1 mL, 1.2 mmol, 3.2 Äq.) und DMF (5-6 Tropfen zur Erhöhung der Löslichkeit) versetzt und 2.5 h bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde in Chloroform (20 mL) aufgenommen und mit einer Lösung aus Ethanthiol (0.7 mL, 0.9 mmol, 2.5 Äq.) und Et₃N (0.4 mL, 3.0 mmol, 8.0 Äq.) in Chloroform (10 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit DCM (20 mL) verdünnt, und durch Zugabe halbgesättigter, wss. NaHCO₃-Lösung (40 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase portionsweise mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 1:1.5, 25 x 3 cm) lieferte Produkt **130** (93.4 mg, 0.16 mmol, 43%) als roten Feststoff (**Smp.**: $109\text{-}113\text{ }^{\circ}\text{C}$).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.34-1.38 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, CH₃), 3.04-3.10 (q, ³J = 7.4 Hz, 4H, CH₂), 4.37-4.38 (m, 4H, H), 4.58-4.59 (m, 4H, CpH), 7.01-7.02 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, C₄H₂S), 7.54-7.55 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, C₄H₂S) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.0 (CH₃), 23.9 (CH₂), 66.5 (Cp_q), 71.4 (CpH), 73.2 (CpH), 80.0 (Cp_q-C≡C), 95.1 (Cp_q-C≡C), 130.7 (C₄H₂S), 131.7 (C_{q4}H₂S), 131.6 (C₄H₂S), 141.5 (C_{q4}H₂S), 183.4 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2926 (w), 2870 (w), 2210 (w), 2187 (w), 1676 (w), 1625 (s, C=O), 1479 (m), 1421 (s), 1390 (w), 1273 (w), 1205 (s),

1049 (m), 1028 (s), 921 (w), 840 (s), 804 (s), 657 (m), 543 (w), 503 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI) m/z** ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{S}_4\text{Na}$) [($\text{M}+\text{Na}^+$)]: ber. 596.9750, gef. 596.9746.

[2.2]-Ferrocenophan-1,13-diin (91)^[93]



91

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Fe}_2$

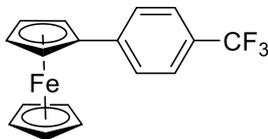
Exakte Masse: 415.9951

Alle Lösungsmittel wurden mittels FPT-Verfahren entgast. Verbindung **85** (0.1 g, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) wurde in EtOH (5 mL) gelöst und mit einer Lösung aus CuI (85.0 mg, 0.4 mmol, 1.5 Äq.) in wss. NH_3 (25%, 5 mL) versetzt. Der orangefarbene Feststoff wurde mit Wasser (2 x 10 mL), EtOH (2 x 10 mL) und Et_2O (2 x 10 mL) gewaschen. Der Feststoff wurde unter vermindertem Druck von Lösungsmittelresten befreit und anschließend in Toluol (40 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde bei 115 °C unter Rückfluss erhitzt. Bei Erreichen der Siedetemperatur von Toluol wurde Pyridin (ca. 30 mL) zugegeben, bis die Suspension klar wurde. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von kaltem Toluol (100 mL) beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (5 x 100 mL), wss. HCl (0.5M, 5 x 100 mL) und wieder mit Wasser (6 x 100 mL, bis zur Neutralisation) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand zum Lösen der Verunreinigungen mit Petrolether (50 mL) versetzt und abdekantiert. Der Vorgang wurde wiederholt, bis die PE-Phase farblos blieb. Der rotbraune Rückstand ist das Produkt **91** [24.5 mg, 0.06 mmol, 40%, Reinheit 90% ($^1\text{H-NMR}$), **Smp.:** > 350 °C].

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.39 (br. s, 8 H, CpH), 4.68 (br. s, 8 H, CpH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 69.7 (CpH), 75.5 (CpH), 77.4 (CpH), 84.3 (CpH) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2922 (m), 2851 (m), 1721 (m), 1260 (s), 1188 (m), 1092 (s), 1043 (s), 1016 (s), 937 (m), 799 (s), 727 (m) cm^{-1} . **HRMS (EI) m/z** ($\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Fe}_2$) [M^+] ber.: 415.9951, gef. 415.9946.

4.3. Synthese zu Push-Pull Verbindungen

4-Trifluormethylphenylferrocen (**156**)^[103]



156

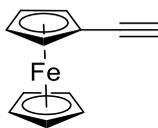
Summenformel: C₁₇H₁₃F₃Fe

Exakte Masse: 330.0319

Ferrocen (**51**, 0.5 g, 2.7 mmol, 1.0 Äq.) und KO^tBu (30.0 mg, 0.3 mmol, 0.1 Äq.) wurden in THF (25 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 2.8 mL, 5.4 mmol, 2.0 Äq.) wurde langsam über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 90 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde eine InCl₃-Lösung (0.45 M in THF, 238.0 mg, 2.4 mL, 1.1 mmol, 0.4 Äq.) bei -78 °C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C erwärmt, 60 min gerührt und anschließend mit 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (0.37 mL, 2.7 mmol, 1.0 Äq.) und Pd(dppf)Cl₂ (98.0 mg, 0.13 mmol, 0.05 Äq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von MeOH (5-6 Tropfen) und Wasser (10 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit EE (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 100:1, 25 x 4 cm) lieferte Produkt **156** (0.57 g, 1.7 mmol, 65%) als orangefarbenen Feststoff. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[103]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.05 (s, 5H, C₅H₅), 4.39 (m, 2H, CpH), 4.69 (m, 2H, CpH), 7.58–7.50 (m, 4H, ArH) ppm.

Ethynylferrocen (**149**)^[105]



149

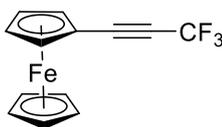
Summenformel: C₁₂H₁₀Fe

Exakte Masse: 210.0132

(2-Formyl-(Z)-1-chlorvinyl)ferrocen (**161**, 1.0 g, 3.7 mmol, 1.0 Äq.) wurde in 1,4-Dioxan (30 mL) gelöst und 5 min unter Rückfluss erhitzt. Wss. NaOH-Lösung (0.5M, 21.0 mL, 10.5 mmol, 2.9 Äq.) wurden zugegeben und weitere 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf 23 °C abgekühlt, auf Eis (ca. 100 g) gegossen und mit wss. HCl (2M) neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt und anschließend mit Wasser (40 mL) und PE (200 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit ges. wss. NaHCO₃-Lösung (2 x 40 mL) und Wasser (2 x 40 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE, 40 x 3 cm) lieferte Produkt **149** (0.7 g, 3.3 mmol, 91%) als braunen Feststoff. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich und Korrektur der Signalzuordnung.^[105]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.71 (s, 1H, C≡CH). 4.19-4.20 (m, 2H, CpH), 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 4.45-4.46 (m, 2H, CpH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 63.7 (CpH), 68.6 (CpH), 69.9 (CpH), 71.5 (CpH), 73.9 (C≡CH), 82.4 (Cp_q-C≡CH) ppm.

(Trifluormethylethynyl)ferrocen (**162**)^[106]



162

Summenformel: C₁₃H₉F₃Fe

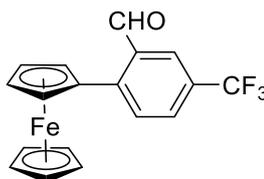
Exakte Masse: 278.0006

CuI (0.54 g, 2.9 mmol, 1.5 Äq.), TMEDA (0.4 mL, 2.9 mmol, 1.5 Äq.), K₂CO₃ (0.8 g, 5.7 mmol, 3.0 Äq.) wurden in DMF (10 mL) gelöst und 15 min bei 23 °C unter O₂-Atmosphäre gerührt.

Nach der Zugabe von Me_3SiCF_3 (0.56 mL, 3.8 mmol, 2.0 Äq.) wurde die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus Ethinylferrocen (**149**, 0.4 g, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) und Me_3SiCF_3 (0.56 mL, 3.8 mmol, 2.0 Äq.) in DMF (10 mL) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C und dann 20 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von Wasser (15 mL) bei 0 °C wurde die Reaktion beendet. Die wss. Phase wurde mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3 x 20 mL) und ges. wss. NaCl-Lösung (1 x 20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 5:1, 20 x 4 cm) lieferte Produkt **162** (0.16 g, 0.5 mmol, 44%) als braunes Öl. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[106]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.29 (s, 5H, C_5H_5), 4.34-4.35 (m, 4H, CpH), 4.58-4.59 (m, 4H, CpH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 59.1 (Cp_q), 70.1 (CpH), 70.4 (CpH), 72.3 (q, 3J = 52.3 Hz, $\text{C}\equiv\text{C-CF}_3$), 87.9 (q, 2J = 6.1 Hz, $\text{C}\equiv\text{C-CF}_3$), 114.9 (q, 1J = 253.4 Hz, CF_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = - 48.8 ppm.

(2-Formyl-4-trifluormethylphenyl)ferrocen (**159**)



159

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{FeO}$

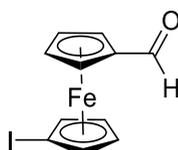
Exakte Masse: 358.0268

Verbindung **156** (70.0 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) wurde mit KOtBu (3.0 mg, 0.03 mmol, 0.125 Äq.) vorgelegt, in THF (3 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. $t\text{BuLi}$ (1.9 M in Pentan, 0.22 mL, 0.4 mmol, 2.0 Äq.) wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. DMF (38.0 μL , 0.5 mmol, 2.3 Äq.) wurde bei dieser Temperatur zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h unter langsamer Erwärmung gerührt (-78 -> 23 °C). Zur Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionslösung auf 0 °C

gekühlt und mit Wasser (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 8:1, 20 x 3 cm) lieferte Produkt **159** (30.0 mg, 0.08 mmol, 40%) als orangefarbenen Feststoff (**Smp.**: 93-97 °C).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.06 (s, 5H, C₅H₅), 4.44-4.45 (m, 2H, CpH), 4.75-4.76 (m, 2H, CpH), 7.66-7.68 (m, 1H, ArH), 7.73-7.75 (m, 1H, ArH), 8.15-8.16 (m, 1H, ArH), 10.40-10.42 (q, ³J = 2.1 Hz, 1H, CHO) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 67.2 (CpH), 70.1 (C₅H₅), 70.4 (CpH), 81.8 (Cp_q), 125.9 (Ar), 126.5 (Ar), 127.9 (CF₃, q, ¹J = 16.0 Hz), 130.3 (Ar), 133.9 (ArC_q-Cp), 145.4 (ArC_q-CF₃), 189.5 (C=O) ppm. **¹⁹F-NMR** (377 MHz, CDCl₃): δ = -56.18 ppm. **IR**: ν̄ = 2985 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1697 (m, CHO), 1590 (m), 1315 (s), 1159 (s), 1120 (s), 1050 (m), 920 (w), 837 (m), 503 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* (C₁₉H₁₇F₃FeO₂) [(M+MeOH)]: ber. 390.0530, gef. 390.0530.

1-Formyl-1'-iodferrocen (**165**)^[109]



165

Summenformel: C₁₁H₉FeIO

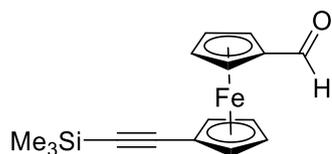
Exakte Masse: 339.9048

*t*BuLi (1.9 M in Pentan, 6.7 mL, 12.7 mmol, 1.1 Äq.) wurde bei 23 °C zu einer Lösung aus 1-Methylpiperazin (0.9 mL, 14.7 mmol, 1.3 Äq.) in THF (25 mL) zugetropft und 15 min gerührt. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde mit Formylferrocen (2.5 g, 11.7 mmol, 1.0 Äq.) in THF (25 mL) tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei 23 °C gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. *t*BuLi (1.9 M in Pentan, 7.6 mL, 14.5 mmol, 1.2 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei 0 °C gerührt. Eine Lösung aus 1,2-Diodethan (13.2 g, 46.7 mmol, 4.0 Äq.) in THF (15 mL) wurde der Reaktionsmischung bei -78 °C unter Lichtausschluss zugefügt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei -78 °C und anschließend 18 h bei 23 °C unter Lichtausschluss gerührt. Durch Zugabe von Wasser (25 mL) wurde

die Reaktion beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (portionsweise 30 mL) extrahiert, bis die wss. Phase farblos war. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 4:1, 25 x 4 cm) lieferte Produkt **165** (2.7 g, 7.8 mmol, 67%) als rotbraunes Öl. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[109]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.26 (m, 2H, CpH), 4.50 (m, 2H, CpH), 4.59 (m, 2H, CpH), 4.77 (m, 2H, CpH), 10.00 (s, 1H, CHO) ppm.

1-Formyl-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**166**)^[110]



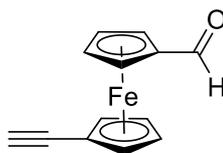
166

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeOSi}$
Exakte Masse: 310.0476

Trimethylsilylethin (1.7 mL, 11.7 mmol, 1.5 Äq.) wurde zu 1-Formyl-1'-iodferrocen (**165**, 2.7 g, 7.8 mmol, 1.0 Äq.), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (273.0 mg, 0.4 mmol, 0.05 Äq.) und CuI (178.0 mg, 0.8 mmol, 0.1 Äq.) in THF/DIPA (1:1, 50 mL) bei 0 °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 36 h bei 60 °C gerührt. Durch die Zugabe von Wasser (25 mL) wurde die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die wss. Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE, 4:1, 25 x 4 cm) lieferte Produkt **166** (1.1 g, 3.7 mmol, 47%) als braunen Feststoff. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[110]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.23 (s, 9H, SiMe_3), 4.27 (m, 2H, CpH), 4.52 (m, 2H, CpH), 4.60 (m, 2H, CpH), 4.80 (m, 2H, CpH), 9.93 (s, 1H, CHO) ppm.

1-Ethynyl-1'-formylferrocen (**167**)^[110]



167

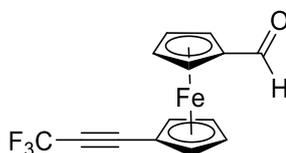
Summenformel: C₁₃H₁₀FeO

Exakte Masse: 238.0081

Verbindung **166** (0.5 g, 1.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in MeOH (80 mL) gelöst und bei 0 °C mit einer wss. KOH-Lösung (2.5M, 1.3 mL, 3.1 mmol, 2.0 Äq.) tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter langsamer Erwärmung (0 → 23 °C) gerührt. Durch Zugabe von Wasser (20 mL) wurde die Reaktion beendet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:DCM 1:8, 25 x 3 cm) lieferte Produkt **167** (0.3 g, 1.2 mmol, 77%) als rotbraunes Öl. Die Identifikation erfolgte durch Spektrenvergleich.^[110]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.82 (s, 1H, C≡CH), 4.31 (br. s, 2H, CpH), 4.56 (br. s, 2H, CpH), 4.64 (br. s, 2H, CpH), 4.84 (br. s, 2H, CpH), 9.96 (s, 1H, CHO) ppm.

1-Formyl-1'-(trifluormethylethynyl)ferrocen (**168**)



168

Summenformel: C₁₄H₉F₃FeO

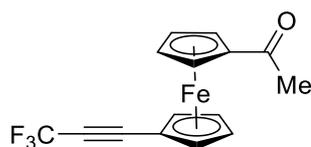
Exakte Masse: 305.9955

CuI (0.34 g, 1.8 mmol, 1.5 Äq.), TMEDA (0.3 mL, 1.8 mmol, 1.5 Äq.), K₂CO₃ (0.5 g, 3.6 mmol, 3.0 Äq.) wurden in DMF (9.5 mL) gelöst und 15 min bei 23 °C unter O₂-Atmosphäre gerührt. Nach der Zugabe von Me₃SiCF₃ (0.35 mL, 4.8 mmol, 2.0 Äq.) wurde die Reaktionslösung für weitere 20 min gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung aus 1-Ethynyl-1'-

formylferrocen (**167**, 0.29 g, 1.2 mmol, 1.0 Äq.) und Me_3SiCF_3 (0.35 mL, 4.8 mmol, 2.0 Äq.) in DMF (9.5 mL) wurde zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei 0 °C und dann 20 h bei 23 °C gerührt. Durch Zugabe von Wasser (15 mL) bei 0 °C wurde die Reaktion beendet. Die wss. Phase wurde mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (20 mL) und ges. wss. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 5:1, 20 x 4 cm) lieferte Produkt **168** (0.16 g, 0.5 mmol, 44%) als rotbraunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 4.43-4.44 (m, 2H, CpH), 4.65-4.66 (m, 2H, CpH), 4.67-4.68 (m, 2H, CpH), 4.88-4.89 (m, 2H, CpH), 9.97 (s, 1H, CHO) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 61.3 (Cp_q), 73.5 (CpH), 75.3 (CpH), 71.5 (CpH), 80.4 (C \equiv C-CF₃), 85.6 (q, $^2J_{\text{C,F}}$ = 6.2 Hz, C \equiv C-CF₃), 119.7 (q, $^1J_{\text{C,F}}$ = 45.0 Hz, CF₃), 193.0 (CHO) ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$** (377 MHz, CDCl_3): δ = -50.4 (s, CF₃) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 2960 (w), 2910 (w), 2252 (m, C \equiv C), 1681 (m, CHO), 1662 (m), 1458 (m), 1369 (w), 1336 (w), 1301 (s), 1244 (w), 1186 (s), 1120 (s), 1035 (m), 827 (m), 742 (m), 655 (m), 493 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{FeO}$) [(M+H⁺)]: ber. 307.0033, gef. 321.0033.

1-Acetyl-1'-(trifluormethylethynyl)ferrocen (**163**)



163

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{FeO}$
Exakte Masse: 320.0111

Aluminiumchlorid (86.0 mg, 0.6 mmol, 1.2 Äq.) in DCM (0.9 mL) wurde bei 0 °C mit einer Lösung aus Acetylchlorid (46.0 μL , 0.6 mmol, 1.2 Äq.) in DCM (0.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 0 °C in eine Lösung aus (Trifluormethylethynyl)ferrocen (**162**, 0.15 g, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (1.3 mL) zugetropft. Das resultierende Gemisch wurde 2 h bei 23 °C gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von Eiswasser (50 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wss. HCl (1M, 20 mL), Wasser (20 mL) und wss. Na_2CO_3 -Lösung (5%, 20 mL) gewaschen, über

MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (PE:EE 5:1, 25 x 3 cm) lieferte Produkt **163** (18.5 mg, 0.6 mmol, 11%) als rotbraunes Öl.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.41 (s, 3H, CCH₃O), 4.36-4.37 (m, 2H, CpH), 4.56-4.58 (m, 4H, CpH), 4.83-4.84 (m, 2H, CpH) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 27.6 (CH₃), 61.0 (Cp_q), 71.6 (CpH), 71.7 (CpH), 73.7 (CpH), 74.2 (CpH), 81.0 (C \equiv C-CF₃), 85.7 (q, ²J = 6.2 Hz, C \equiv C-CF₃), 114.7 (q, ¹J_{C,F} = 256.8 Hz, CF₃), 200.9 (CHO) ppm. **¹⁹F-NMR** (377 MHz, CDCl₃): δ = -50.2 ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3076 (w), 2922 (w), 2850 (w), 2254 (m, C \equiv C), 1654 (s, CH₃O), 1458 (m), 1377 (w), 1357 (w), 1311 (s), 1280 (s), 1188 (s), 1114 (s), 1035 (m), 962 (w), 894 (w), 831 (m), 661 (w), 603 (w) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* (C₁₅H₁₁F₃FeO) [(M+H⁺)]: ber. 321.0190, gef. 321.0191.

5. Literaturverzeichnis

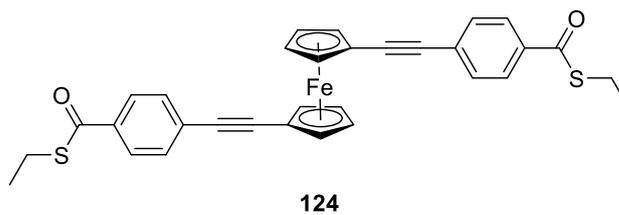
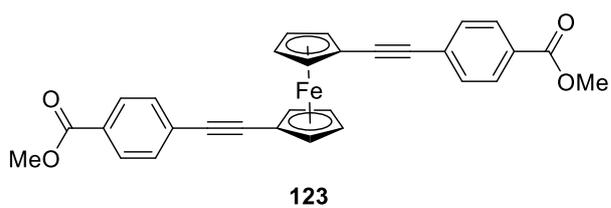
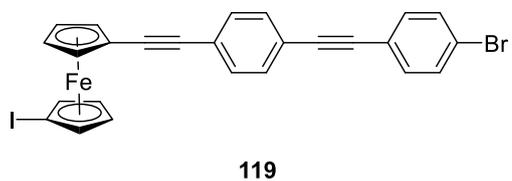
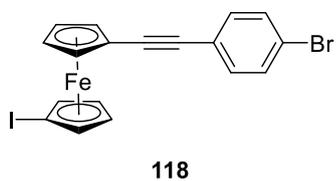
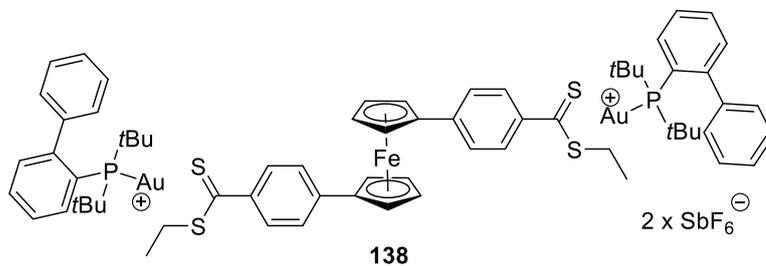
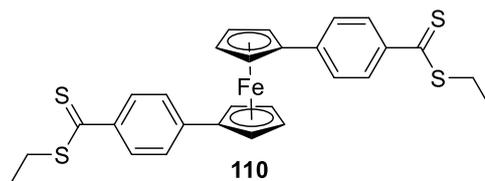
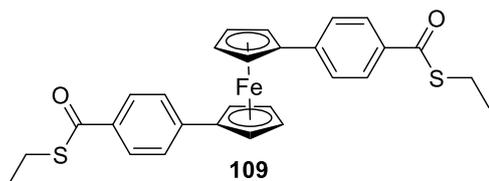
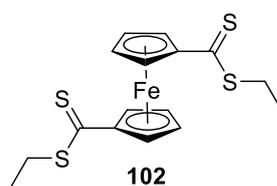
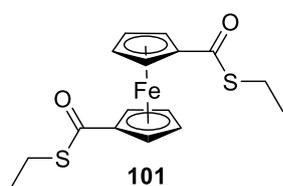
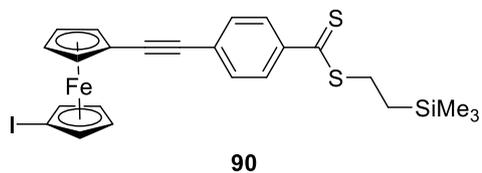
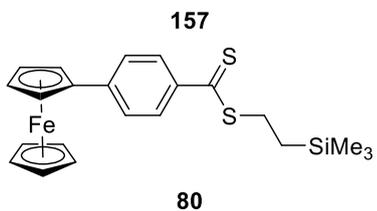
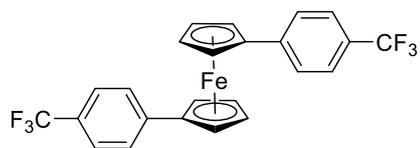
- [1] H. Sixl, *Phys. Bl.* **1984**, *40*, 35–38.
- [2] <https://newsroom.intel.de/news-releases/mooresches-gesetz-seit-50-jahren-das-leit-prinzip-der-it-industrie/#gs.1vjedr> (21.03.19).
- [3] https://cringely-wpengine.netdna-ssl.com/wp-content/uploads/2013/10/642px-Moores_law_1970-2011.png (21.03.19).
- [4] E. Fleisch, F. Mattern (Eds.) *Das Internet der Dinge*, Springer, Berlin, **2005**.
- [5] http://www.mi.fu-berlin.de/inf/groups/ag-tech/teaching/2008-09_WS/S_19565_Proseminar_Technische_Informatik/beyaz09parallele.pdf (21.03.19).
- [6] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378–4400; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556–4579.
- [7] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- [8] J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 537–554.
- [9] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376–1387.
- [10] L. Jones, J. S. Schumm, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1388–1410.
- [11] W. Hong, D. Z. Manrique, P. Moreno-García, M. Gulcur, A. Mishchenko, C. J. Lambert, M. R. Bryce, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2292–2304.
- [12] S. Saha Roy, A. Sil, D. Giri, S. Roy Chowdhury, S. Mishra, S. K. Patra, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14304–14317.
- [13] S. Rigaut, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 68–76.
- [14] I. Baumgardt, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1076–1087.
- [15] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- [16] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 810–822.
- [17] Y. Tanaka, Y. Kato, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi, M. Akita, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10080–10084.
- [18] R. R. Tykwinski, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 1060–1074.
- [19] W. Nojo, H. Tamaoki, Y. Ishigaki, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Fukushima, T. Suzuki, *ChemPlusChem* **2018**, *9*, 355.
- [20] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [21] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [22] S. A. Getty, C. Engtrakul, L. Wang, R. Liu, S.-H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, M. S. Fuhrer, L. R. Sita, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 2677.
- [23] M. Vollmann, H. Butenschön, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1282–1285.
- [24] S. Taşdelen, *Masterarbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2015**.
- [25] K. Kanthasamy, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [26] M. S. Inkpen, A. J. P. White, T. Albrecht, N. J. Long, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5663–5665.
- [27] J. Ma, M. Vollmann, H. Menzel, S. Pohle, H. Butenschön, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2008**, *18*, 41–50.
- [28] R. Shimizu, N. Hayashi, H. Higuchi, *Phosphorus, Sulfur Silicon Rel. Elem.* **2010**, *185*, 952–956.
- [29] J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1994**, *13*, 3095–3109.
- [30] N. Krauß, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6686–6695.

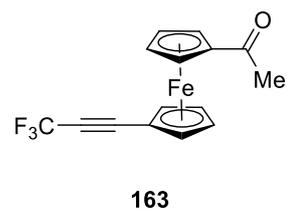
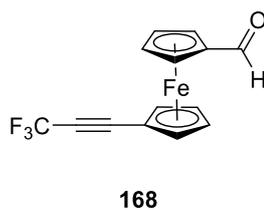
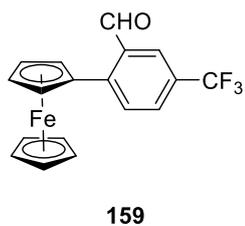
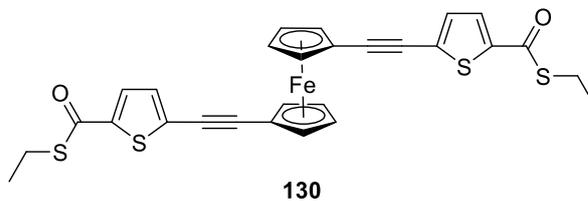
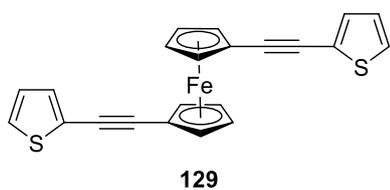
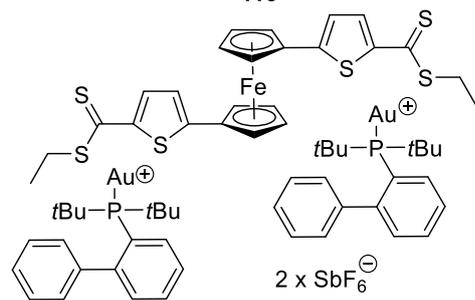
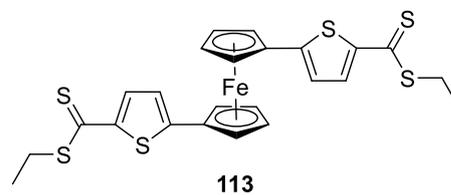
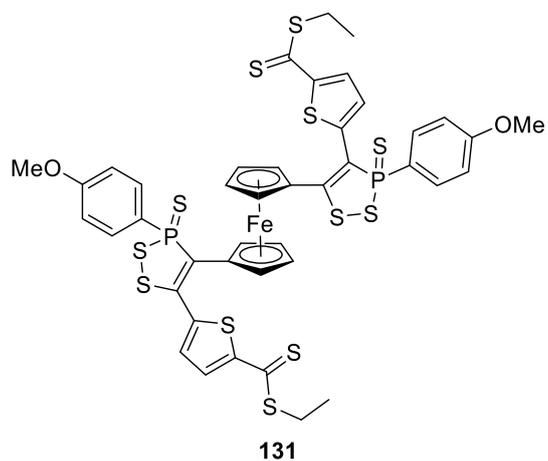
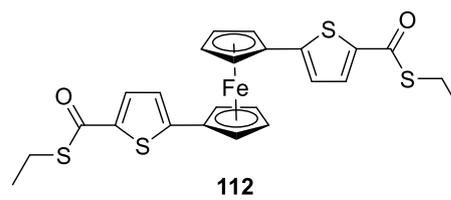
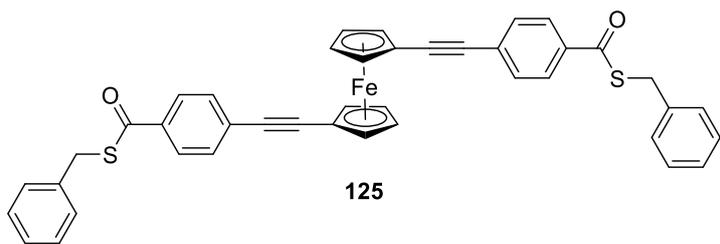
- [31] J. Ma, N. Krauße, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2015, 4510–4518.
- [32] L. E. Wilson, C. Hassenrück, R. F. Winter, A. J. P. White, T. Albrecht, N. J. Long, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 496–504.
- [33] L. E. Wilson, C. Hassenrück, R. F. Winter, A. J. P. White, T. Albrecht, N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 6838–6842; *Angew. Chem.* **2017**, 129, 6942–6946..
- [34] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 702–717; *Angew. Chem.* **1986**, 98, 700–716.
- [35] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 37, 1893–1899.
- [36] R. W. Heo, T.R. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 31–42.
- [37] M. S. Inkpen, S. Scheerer, M. Linseis, A. J. P. White, R. F. Winter, T. Albrecht, N. J. Long, *Nat. Chem.* **2016**, 8, 825.
- [38] F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, 4, 58826–58851.
- [39] https://www.hs-aalen.de/uploads/publication/file/9380/0904_Nolting.pdf (22.03.19).
- [40] I. Janowska, F. Miomandre, G. Clavier, P. Audebert, J. Zakrzewski, K. H. Thi, I. Ledoux-Rak, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12971–12975.
- [41] N. Krauße, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2014**.
- [42] M. Minato, C. Sorai, T. Ito, M. Kiguchi, M. Kato, *Int. J. Org. Chem.* **2017**, 7, 284–294.
- [43] S. Kato, M. Wakamatsu, M. Mizuta, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 78, 405–414.
- [44] M. S. Inkpen, T. Albrecht, N. J. Long, *Organometallics* **2013**, 32, 6053–6060.
- [45] Y. Yuan, J.-F. Yan, D.-Q. Lin, B.-W. Mao, Y.-F. Yuan, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 3545–3555.
- [46] Z. Li, H. Li, S. Chen, T. Froehlich, C. Yi, C. Schönenberger, M. Calame, S. Decurtins, S.-X. Liu, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8867–8870.
- [47] T.-H. Park, M. J. Therien, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2779–2782.
- [48] Z. Li, M. Smeu, T.-H. Park, J. Rawson, Y. Xing, M. J. Therien, M. A. Ratner, E. Borguet, *Nano Lett.* **2014**, 14, 5493–5499.
- [49] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252–254.
- [50] C. Kaub, T. Augenstein, T. O. Bauer, E. Rothe, L. Esmezjan, V. Schünemann, P. W. Ro- esky, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4491–4499.
- [51] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/> (08.02.19).
- [52] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467–4470.
- [53] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313–3315.
- [54] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46–49.
- [55] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084–5121.
- [56] R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874–922.
- [57] M. S. Inkpen, A. J. P. White, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15287–15290.
- [58] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [59] M. García-Melchor, B. Fuentes, A. Lledós, J. A. Casares, G. Ujaque, P. Espinet, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13519–13526.
- [60] K. V. Gothelf, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 494, 147–150.
- [61] P. Chinwangso, A. C. Jamison, T. R. Lee, *Acc. chem. res.* **2011**, 44, 511–519.
- [62] G. Werner, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2012**.

- [63] V. M. Fomin, A. E. Shirokov, N. G. Polyakova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, *78*, 1361–1370.
- [64] M. I. Mangione, R. A. Spanevello, A. Rumbero, D. Heredia, G. Marzari, L. Fernandez, L. Otero, F. Fungo, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4754–4763.
- [65] I. Abrunhosa, M. Gulea, S. Masson, *Synthesis* **2004**, 928–934.
- [66] T. K. Tran, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, D. Rondeau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5628–5640.
- [67] C. Schrand, *Bachelorarbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [68] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis*, CEM Publishing, **2002**.
- [69] L. Anastasia, E.-i. Negishi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3111–3113.
- [70] A. Orita, H. Taniguchi, J. Otera, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 430–437.
- [71] M. Roemer, C. A. Nijhuis, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11815–11818.
- [72] M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813–2816.
- [73] J. Ma, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2010**.
- [74] M. M. Cerda, T. D. Newton, Y. Zhao, B. K. Collins, C. H. Hendon, M. D. Pluth, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1773–1779.
- [75] M. Ferraroni, F. Carta, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *J. med. chem.* **2016**, *59*, 462–473.
- [76] Z.-J. Cai, C.-X. Liu, Q. Gu, S.-L. You, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1296–1299; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1310–1313.
- [77] M. Jesberger, T. P. Davis, L. Barner, *Synthesis* **2003**, 1929–1958.
- [78] Y. Zhu, M. O. Wolf, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2995–3001.
- [79] S. R. Parsons, J. F. Hooper, M. C. Willis, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 998–1000.
- [80] A. Drop, H. Wojtasek, B. Frąckowiak-Wojtasek, *Tetrahedron: Asymmetry* **2014**, *25*, 1396–1400.
- [81] R. P. Hatch, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3960–3961.
- [82] K. Kasten, A. M. Z. Slawin, A. D. Smith, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5182–5185.
- [83] G. Hua, Y. Li, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 891–897.
- [84] D. Xiang, H. Jeong, T. Lee, D. Mayer, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4845–4867.
- [85] C. A. Martin, R. H. M. Smit, R. van Egmond, H. S. J. van der Zant, J. M. van Ruitenbeek, *The Review of scientific instruments* **2011**, *82*, 53907.
- [86] X. Wang, A. Thevenon, J. L. Brosmer, I. Yu, S. I. Khan, P. Mehrkhodavandi, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11264–11267.
- [87] B. McCulloch, C. H. Brubaker, *Organometallics* **1984**, *3*, 1707–1711.
- [88] J. R. Dilworth, S. K. Ibrahim, *Transition Met. Chem.* **1991**, *16*, 239–240.
- [89] J. Holz, M. Ayerbe García, W. Frey, F. Krupp, R. Peters, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 3880–3905.
- [90] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831–847; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- [91] Elgrishi, Noémie, Rountree, Kelley J., B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, Dempsey, Jillian, L., *J. Chem. Educ.* **2018**, *95*, 197–206.
- [92] I. Baumgardt, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, **2008**.
- [93] M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappenelli, J. Tancrede, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 469–477.

- [94] J. Ma, B. Kühn, T. Hackl, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1859–1870.
- [95] M. Scharf, *Bachelorarbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [96] P. Chuentragool, K. Vongnam, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt, S. Wacharasindhu, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8177–8182.
- [97] R. Severin, J. Reimer, S. Doye, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3518–3521.
- [98] T. Mochida, S. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3559–3564.
- [99] N. Krauß, M. Kielmann, J. Ma, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2622–2631.
- [100] T. Michinobu, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1001–1009.
- [101] T. Michinobu, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3552–3577; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3612–3638.
- [102] M. J. O'Connor, K. N. Boblak, M. J. Topinka, P. J. Kindelin, J. M. Briski, C. Zheng, D. A. Klumpp, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3266–3267.
- [103] M. Mato, C. Pérez-Caaveiro, L. A. Sarandeses, J. Pérez Sestelo, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1388–1393.
- [104] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219–224.
- [105] X. Wu, W. Wu, X. Cui, J. Zhao, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 2843–2853.
- [106] Y. Yamamoto, E. Ohkubo, M. Shibuya, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4628–4632.
- [107] J. Jover, F. Maseras, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10486–10488.
- [108] C. P. Grugel, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15223–15226.
- [109] G. Iftime, C. Moreau-Bossuet, E. Manoury, G. G. A. Balavoine, *Chem. Commun.* **1996**, *34*, 527–528.
- [110] G. Grelaud, G. Argouarch, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, F. Paul, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3316–3322.
- [111] S. Bhattacharyya, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2001–2008.
- [112] E. Quesada, R. J. K. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6473–6476.
- [113] E. Champeil, S. M. Draper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1440–1447.
- [114] G.-W. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7668–7700.
- [115] P. Witte, T. K. Lal, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1999**, *18*, 4147–4155.
- [116] A. C. Benniston, D. Sirbu, C. Turta, M. R. Probert, W. Clegg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6212–6219.
- [117] E. Viola, C. Lo Sterzo, F. Trezzi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4352–4354.
- [118] http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/Freeze_Pump_Thaw.pdf (29.03.19).
- [119] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [120] http://www.umg-verlag.de/umwelt-medizin-gesellschaft/414_sch.pdf (29.03.19).
- [121] R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 235–240.
- [122] Sheldrick, G. M., *SHELXL, rel. 2014/7*, Göttingen, **2014**.

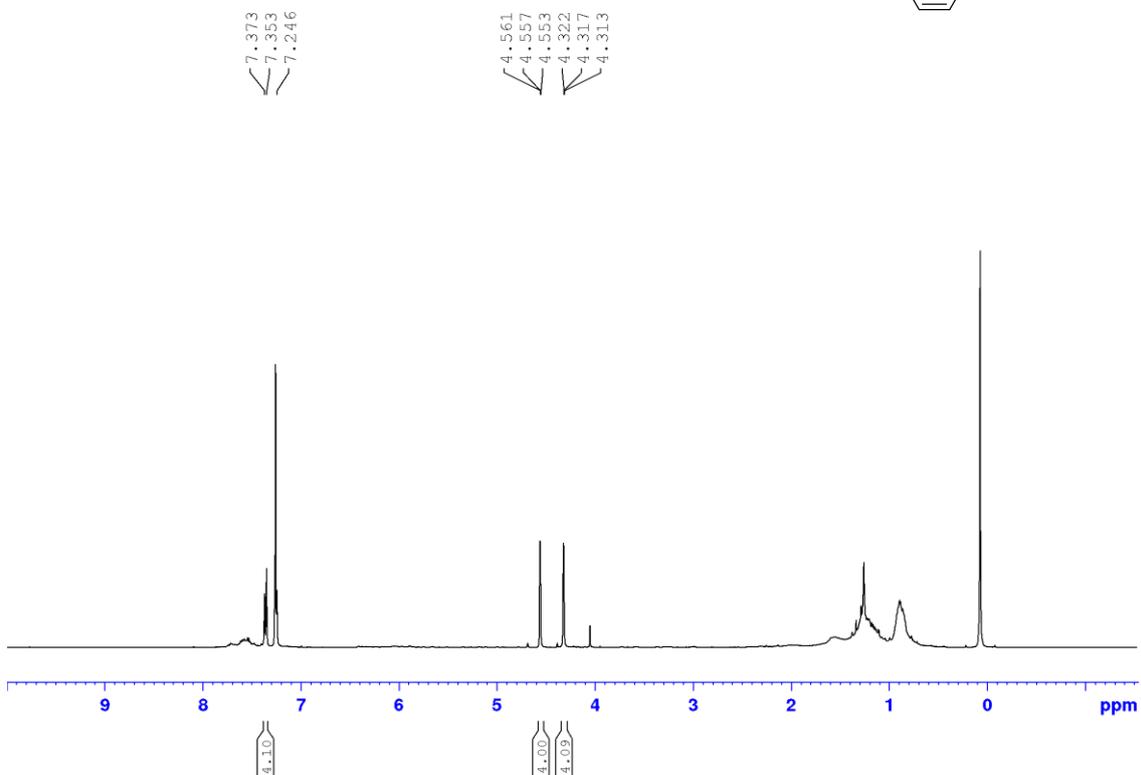
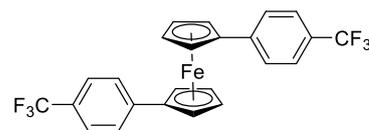
6. Spektrenanhang



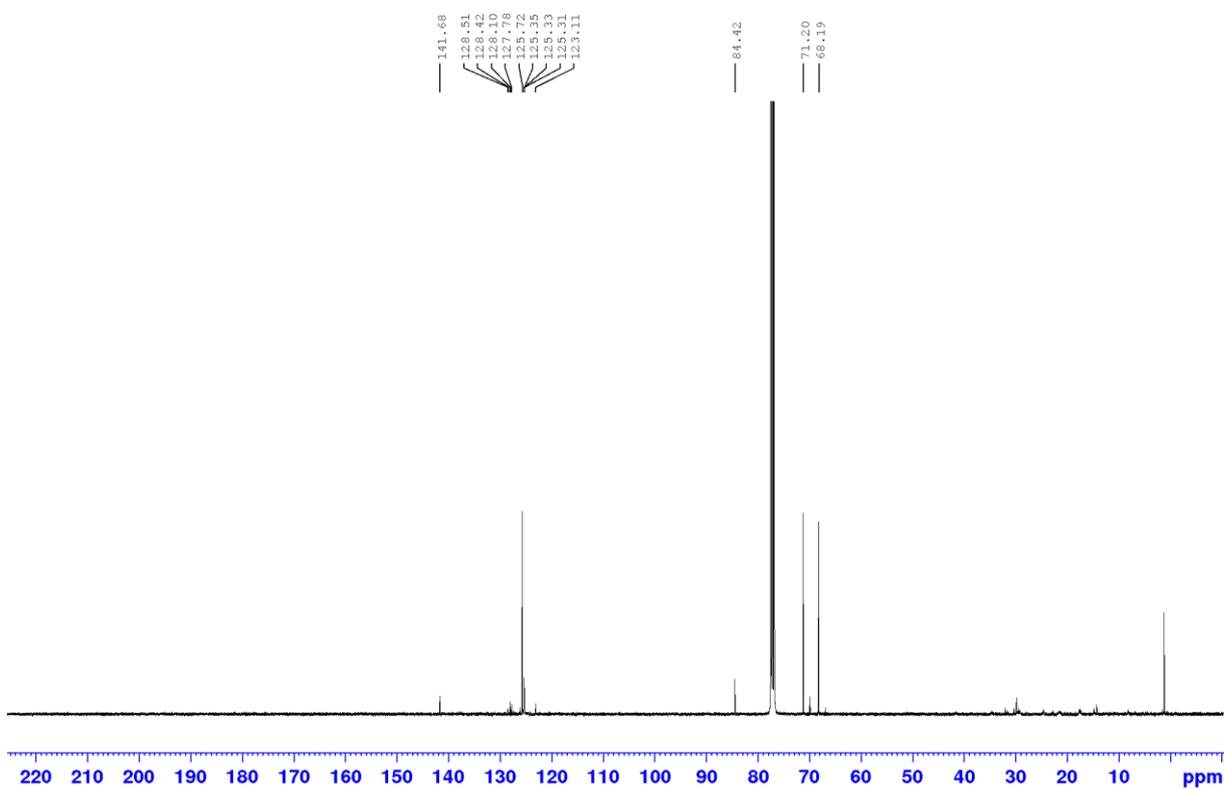


1,1'-Bis(4-trifluoromethylphenyl)ferrocen (157)

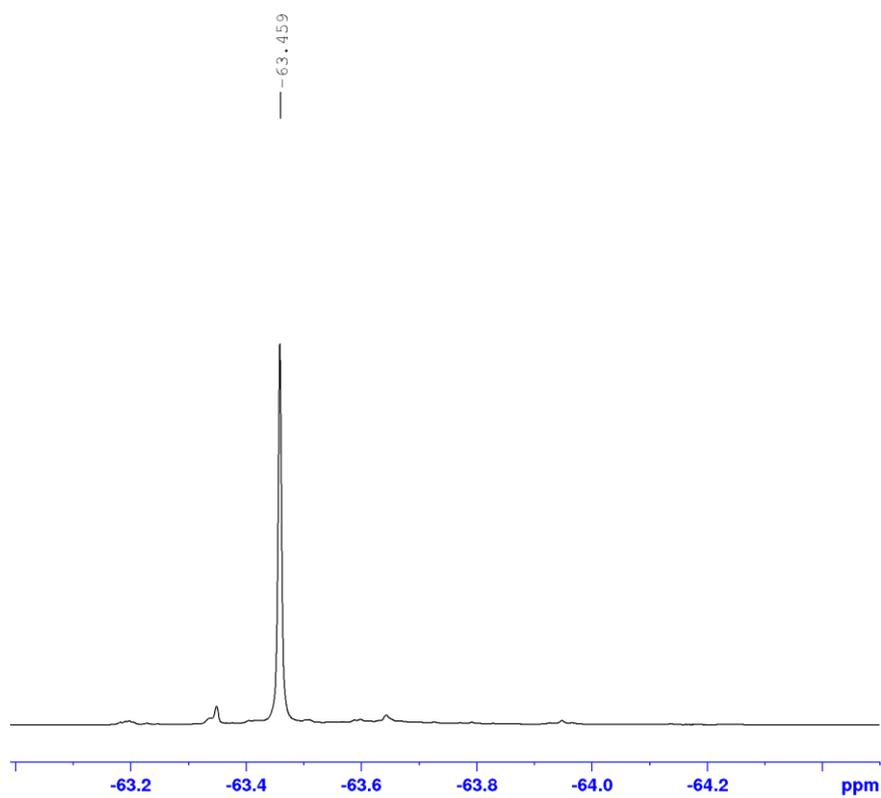
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



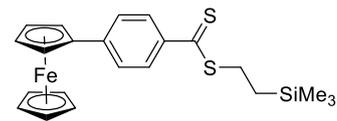
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):



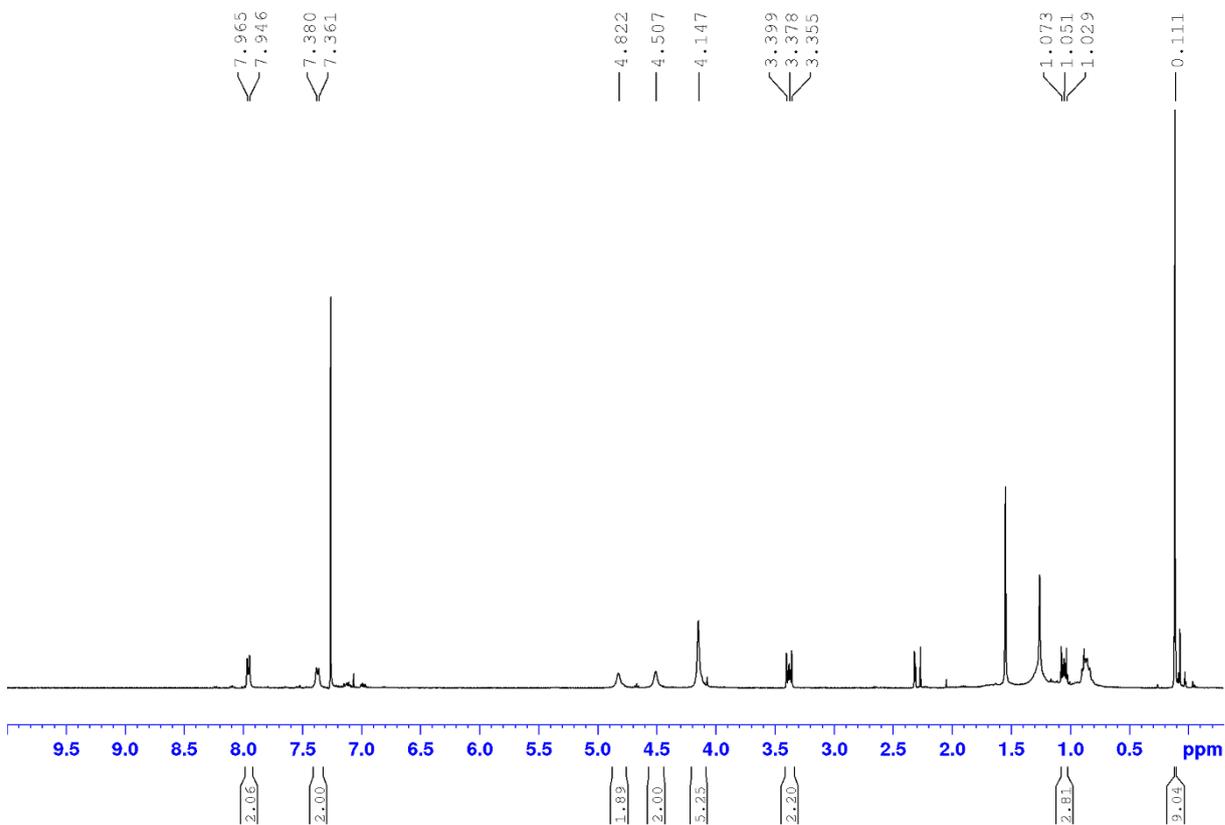
^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3):



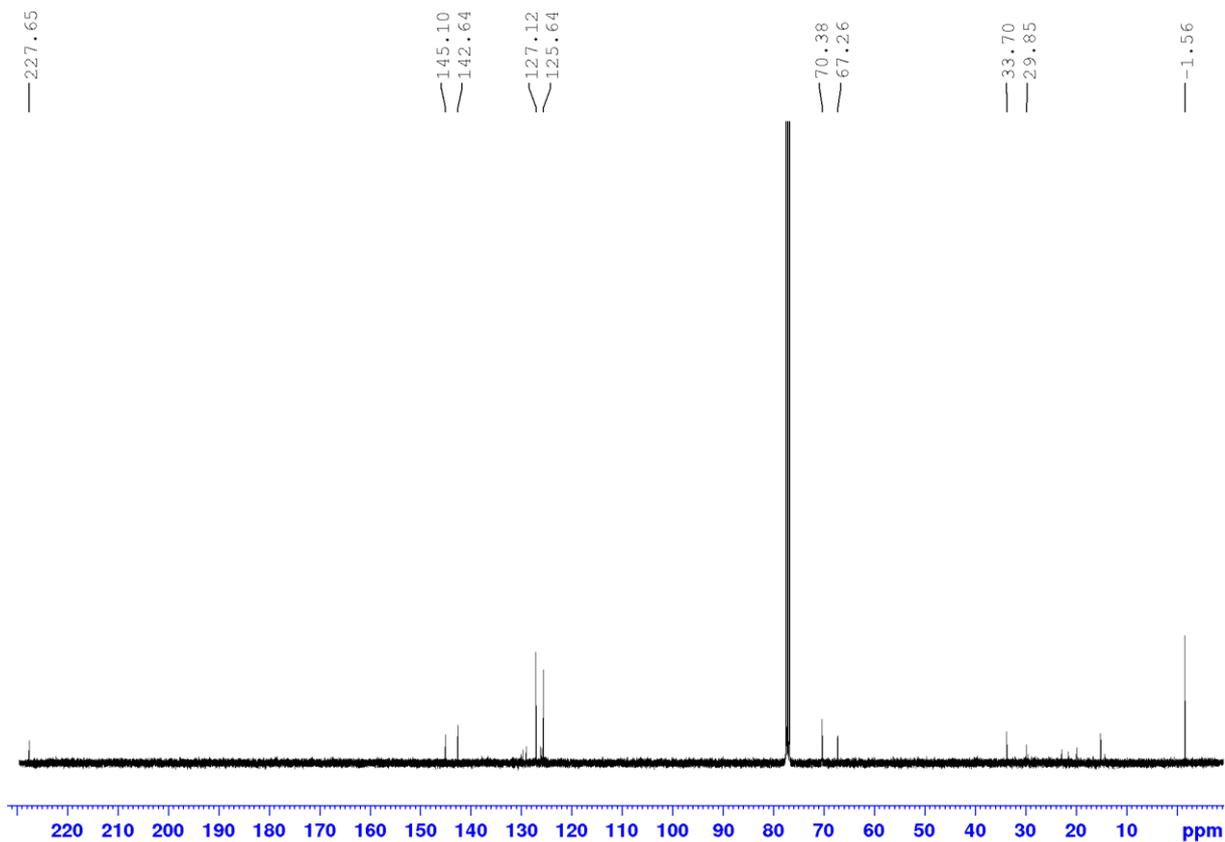
4-Ferrocenyl-2-[(trimethylsilyl)ethyl]benzodithioat (80)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

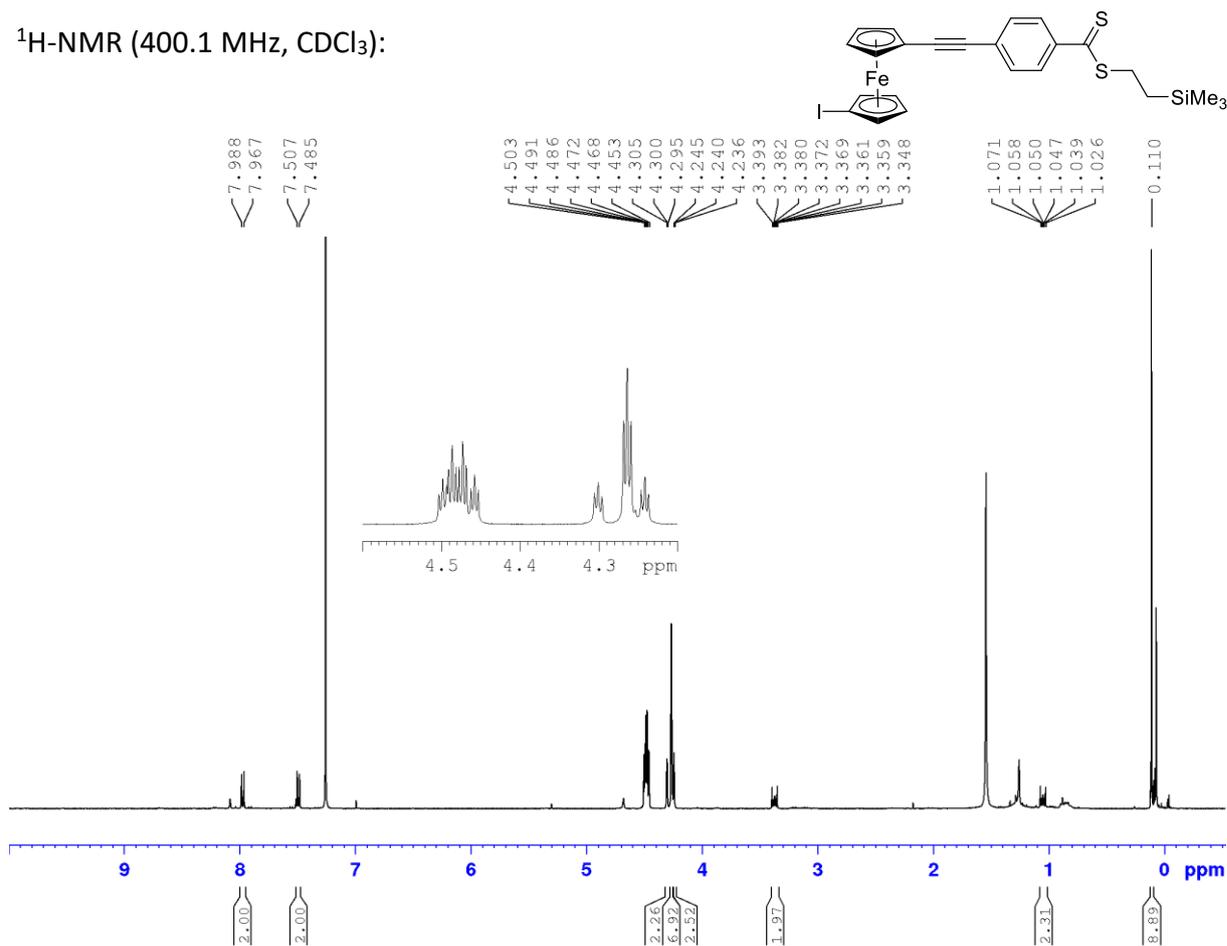


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

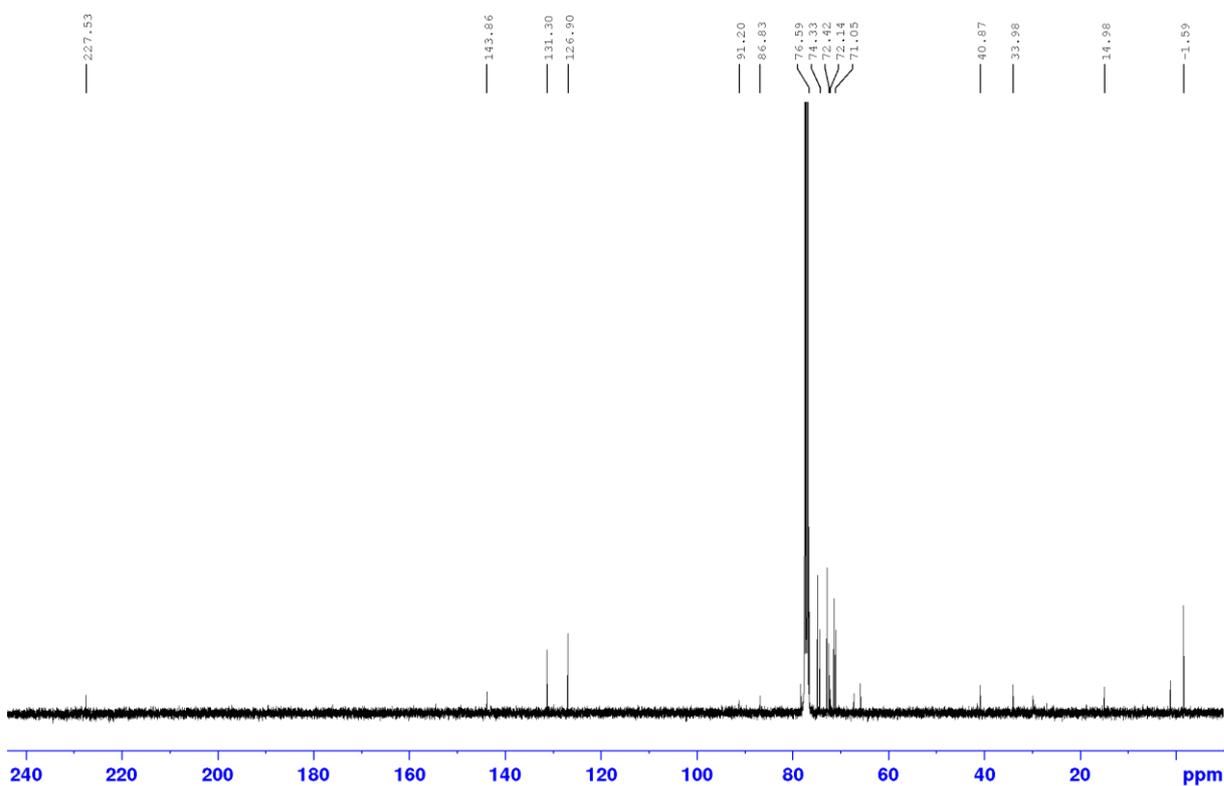


4-(1-Iod-1'-ethynylferrocenyl)-2-[(trimethylsilyl)ethyl]benzodithioat (90)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

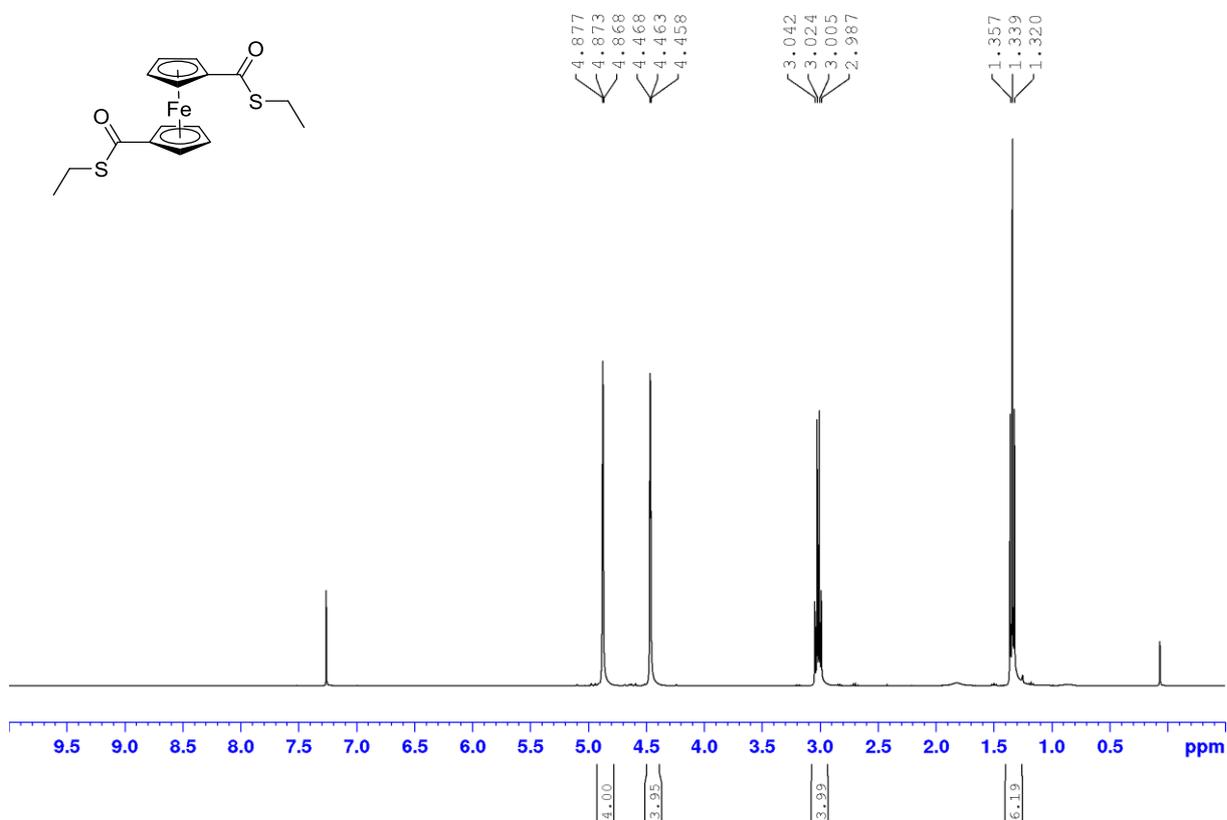


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

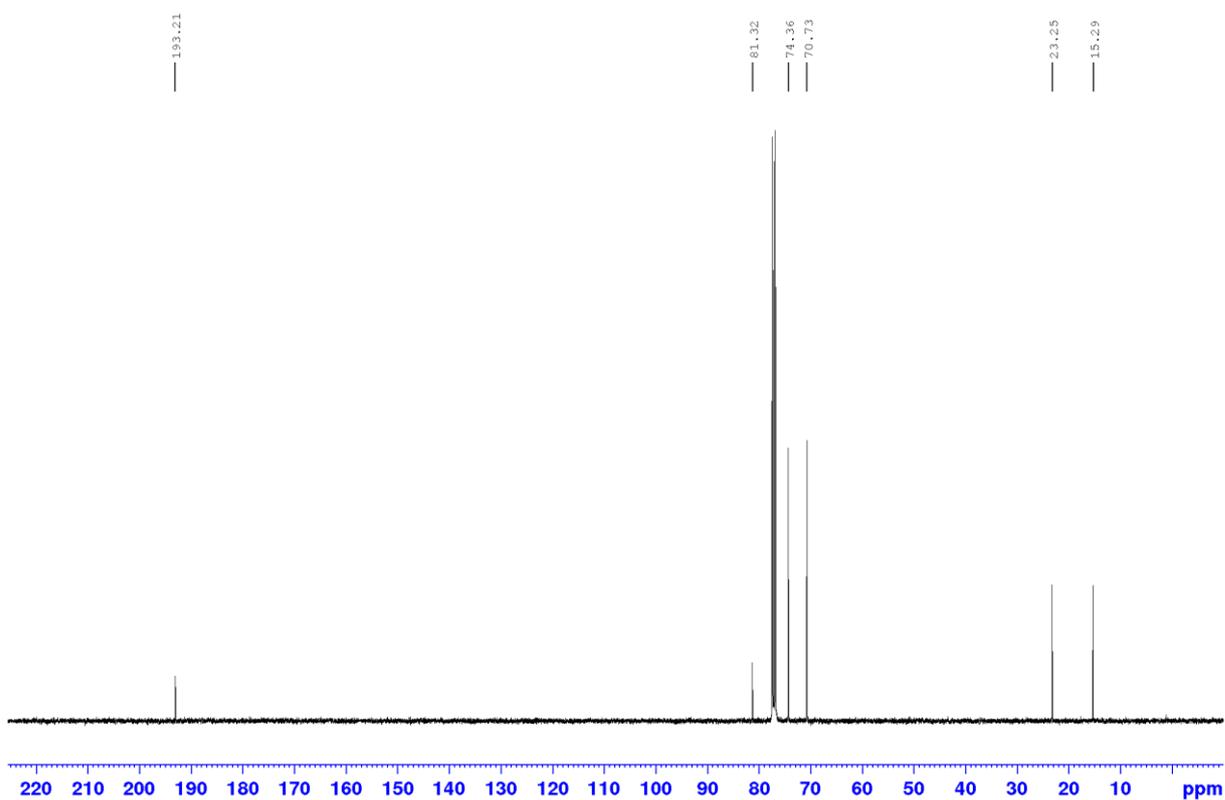


1,1'-Di(ethylthiocarbonyl)ferrocen (101)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

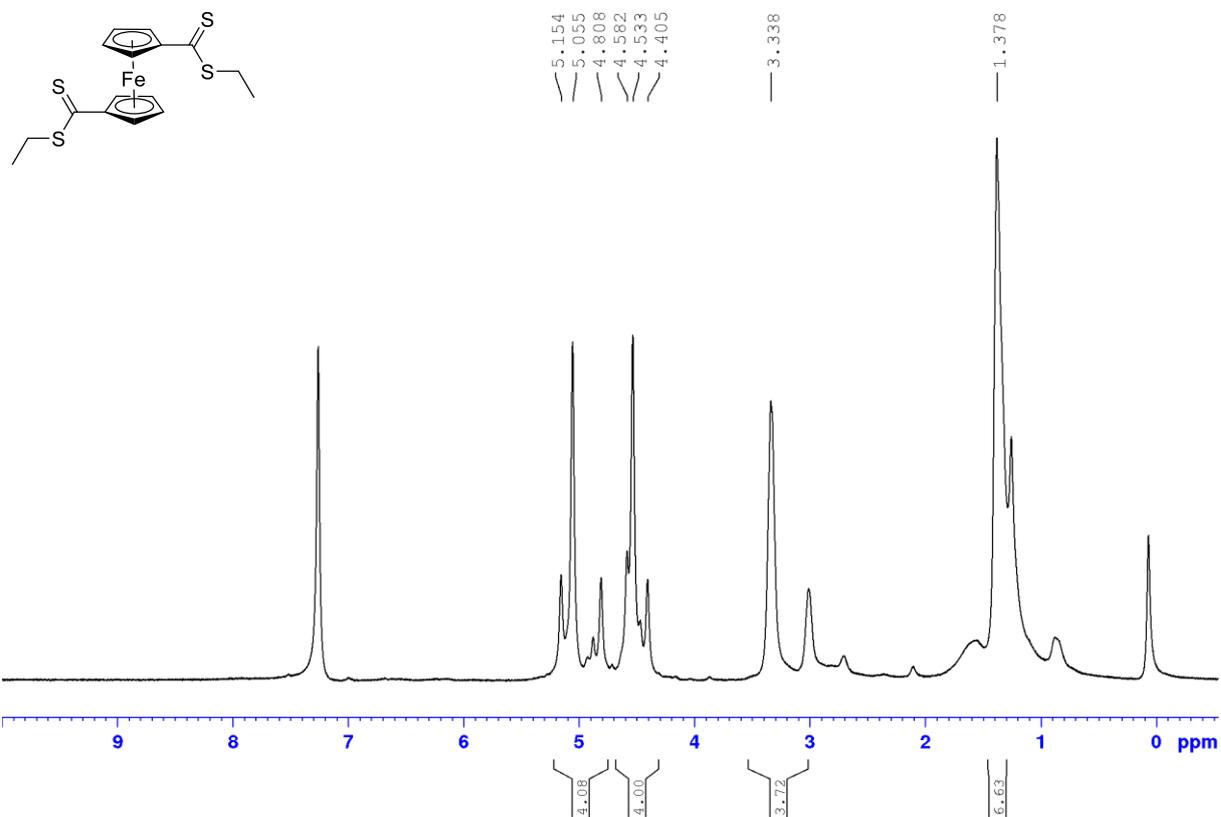


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

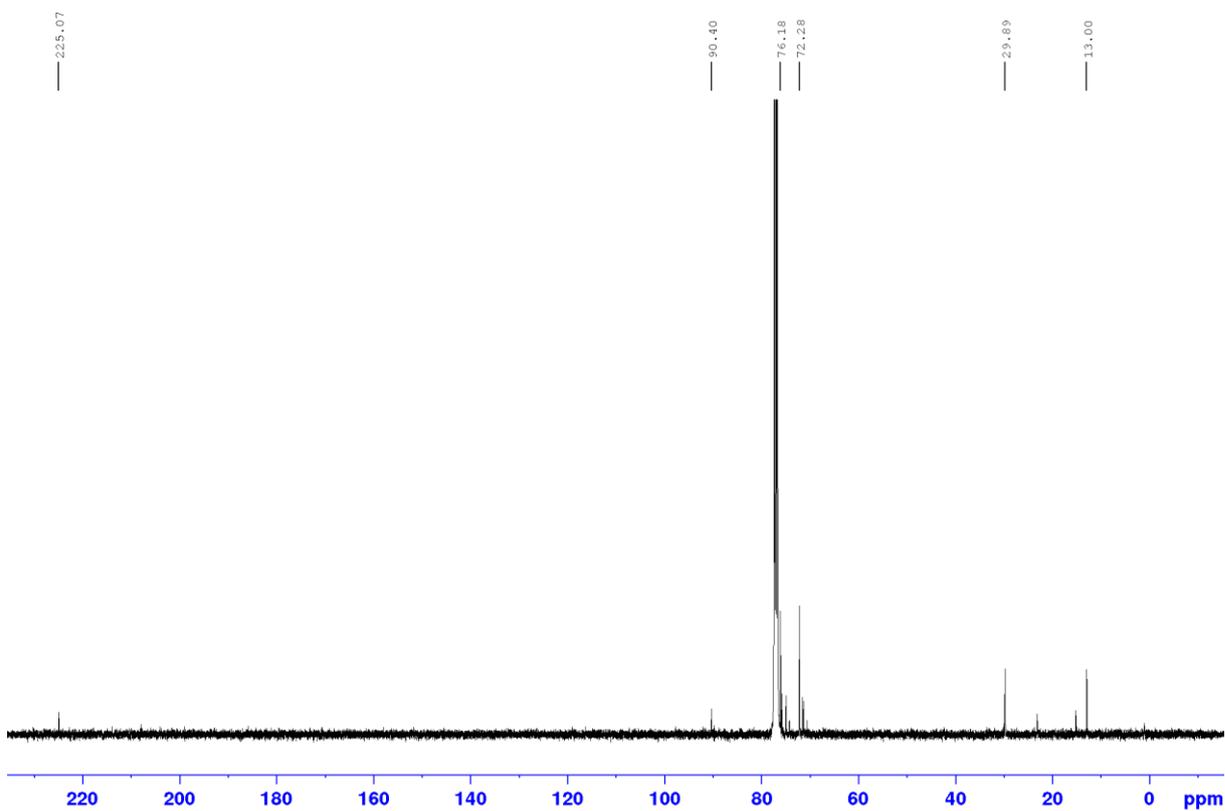


1,1'-Di(ethyldithiocarbonyl)ferrocen (102)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

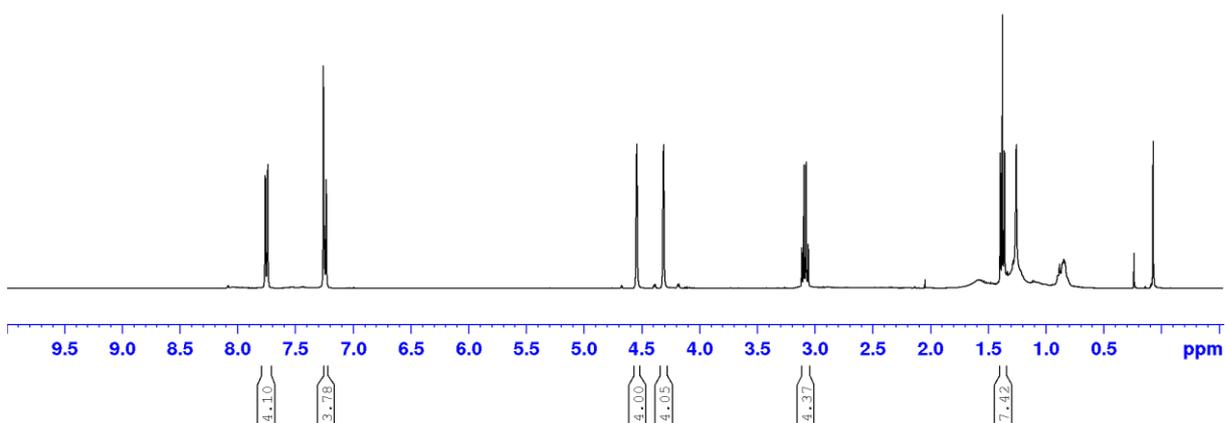
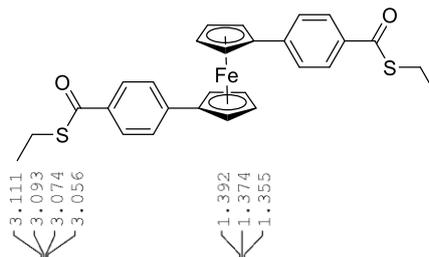


¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

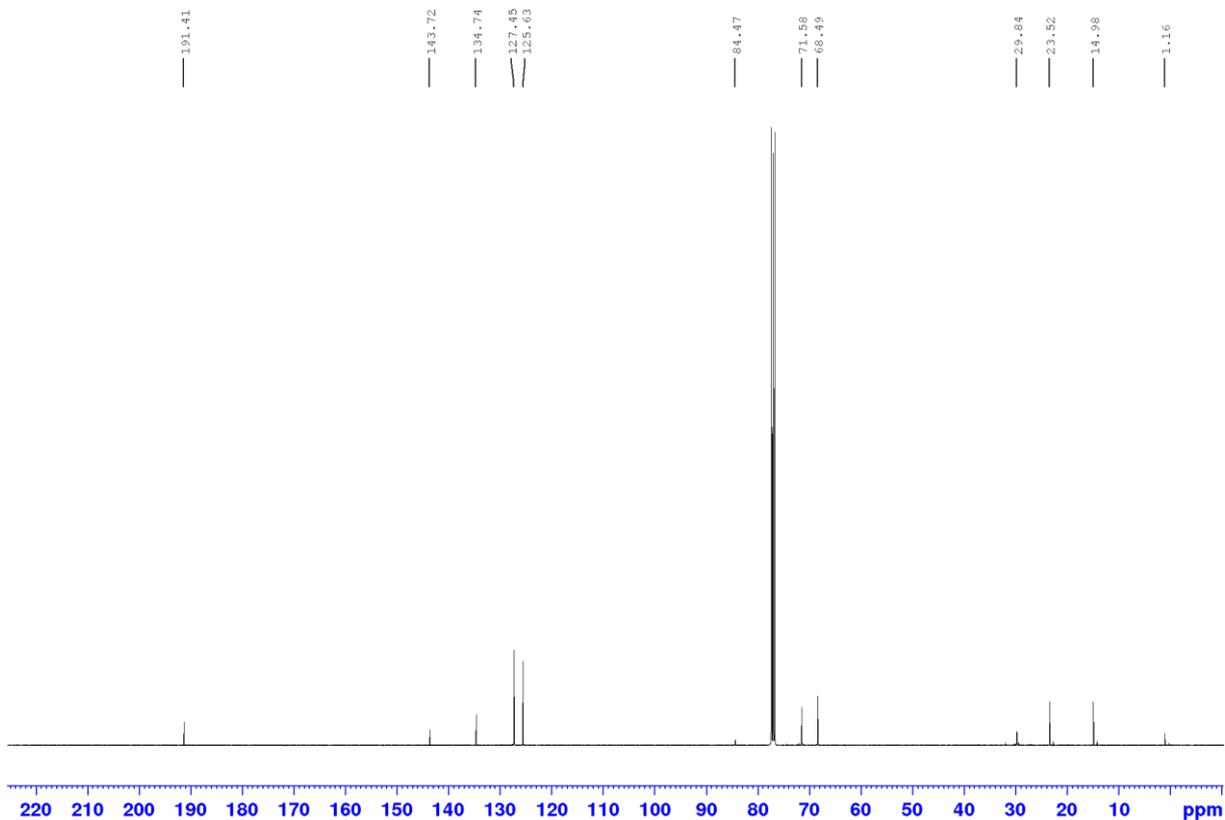


1,1'-Bis(4-ethylthiobenzoyl)ferrocen (109)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

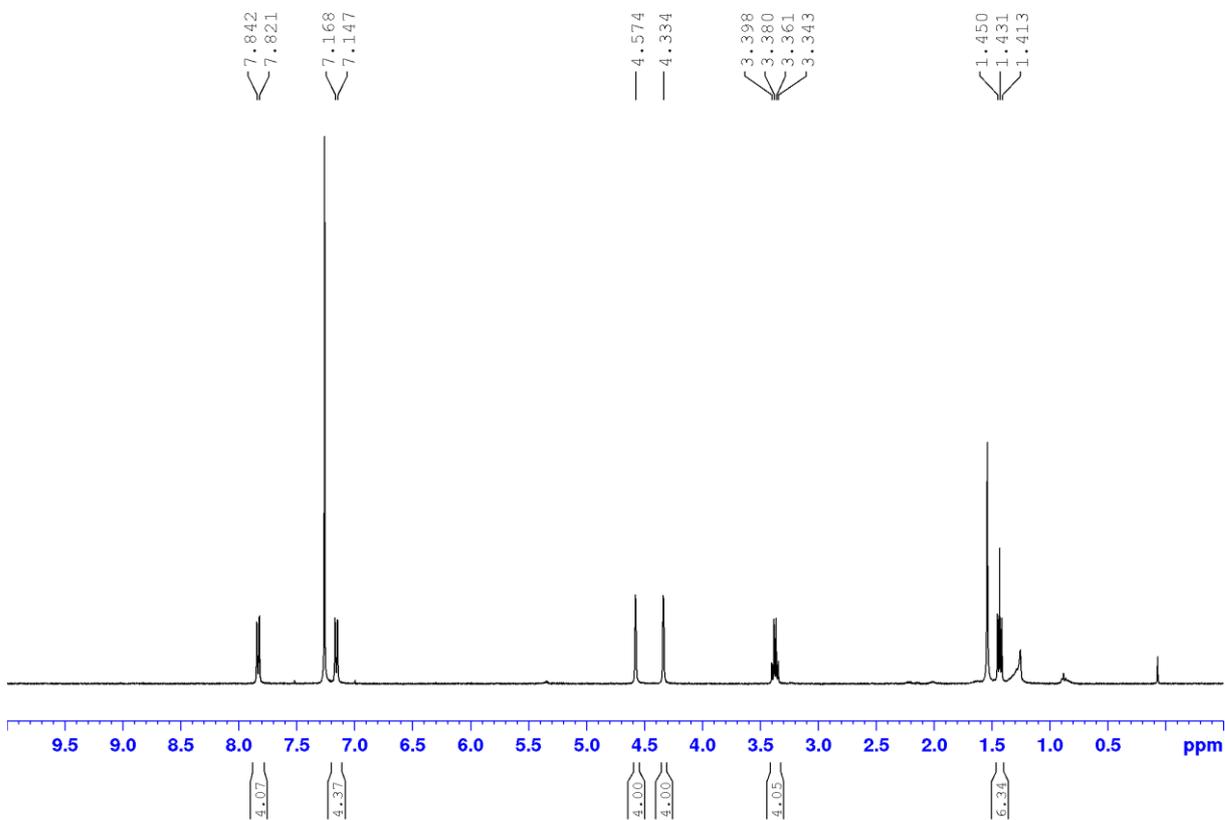
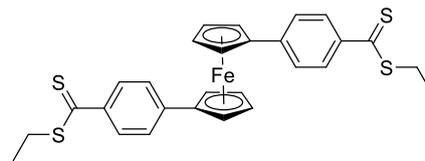


¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

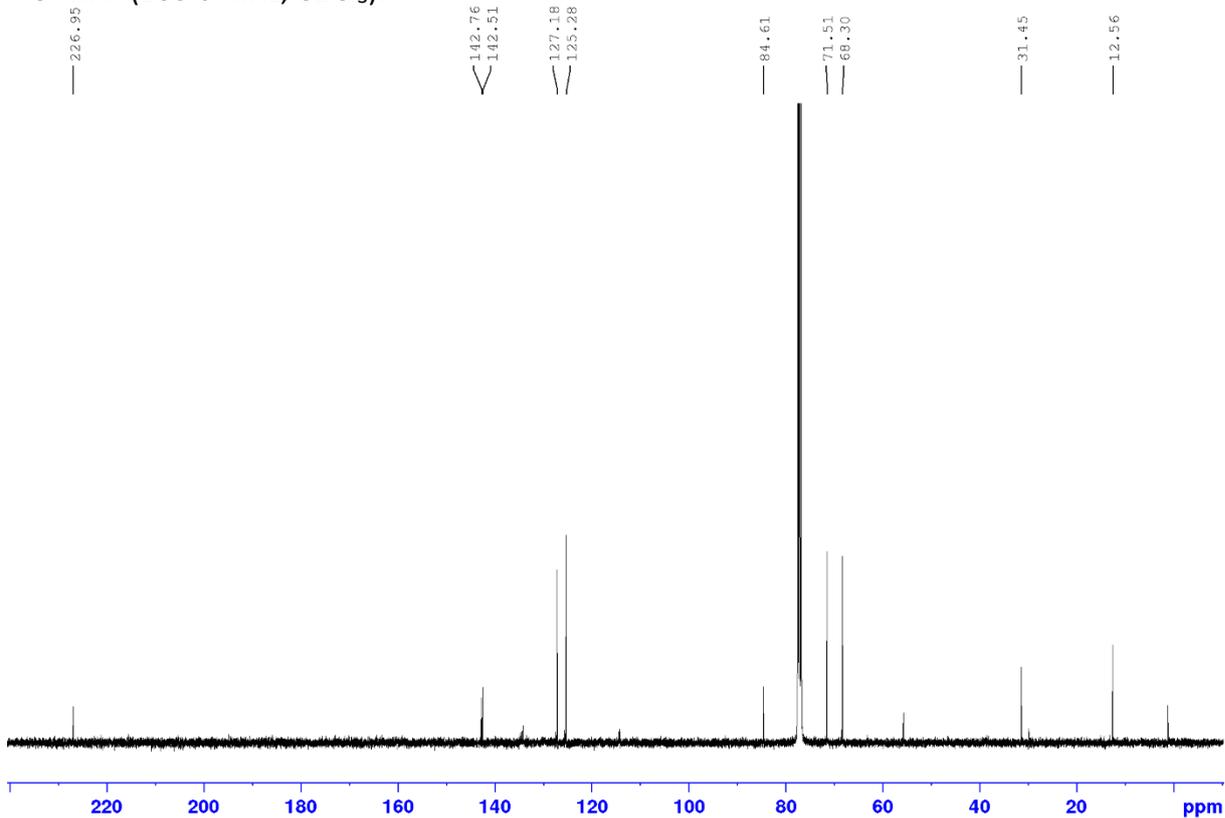


1,1'-Bis(4-ethylthiobenzoyl)ferrocen (110)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

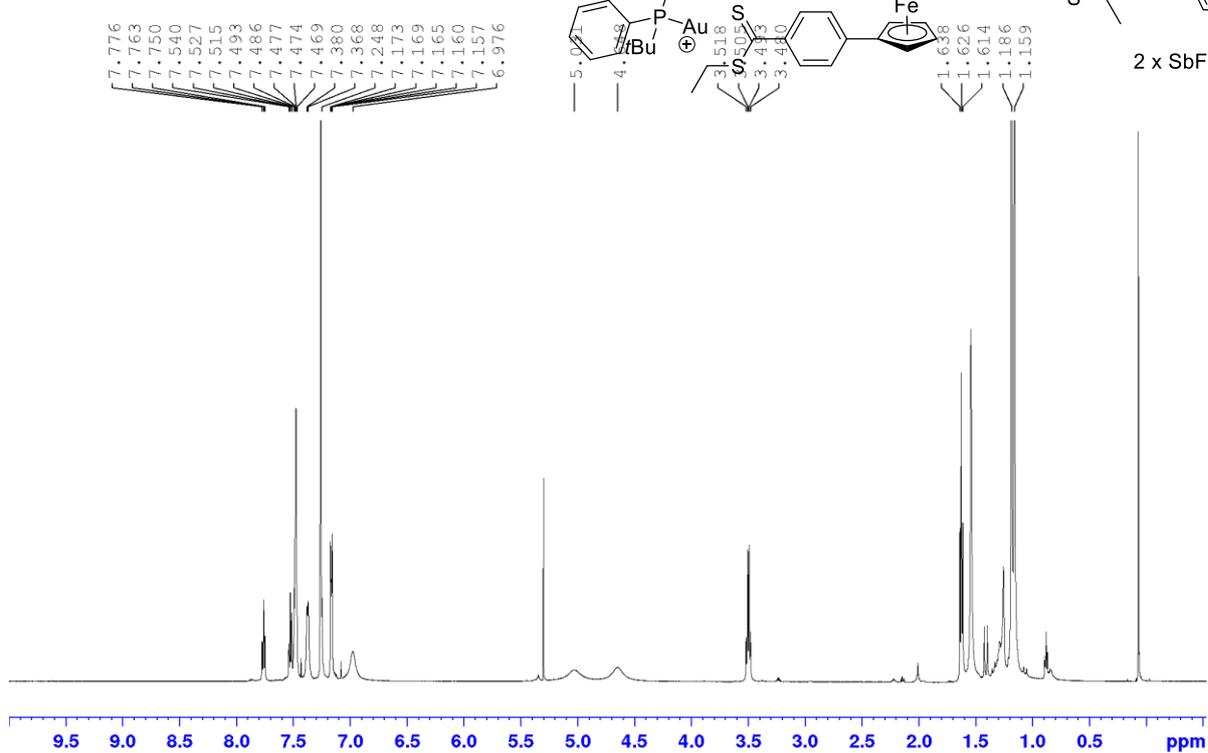


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

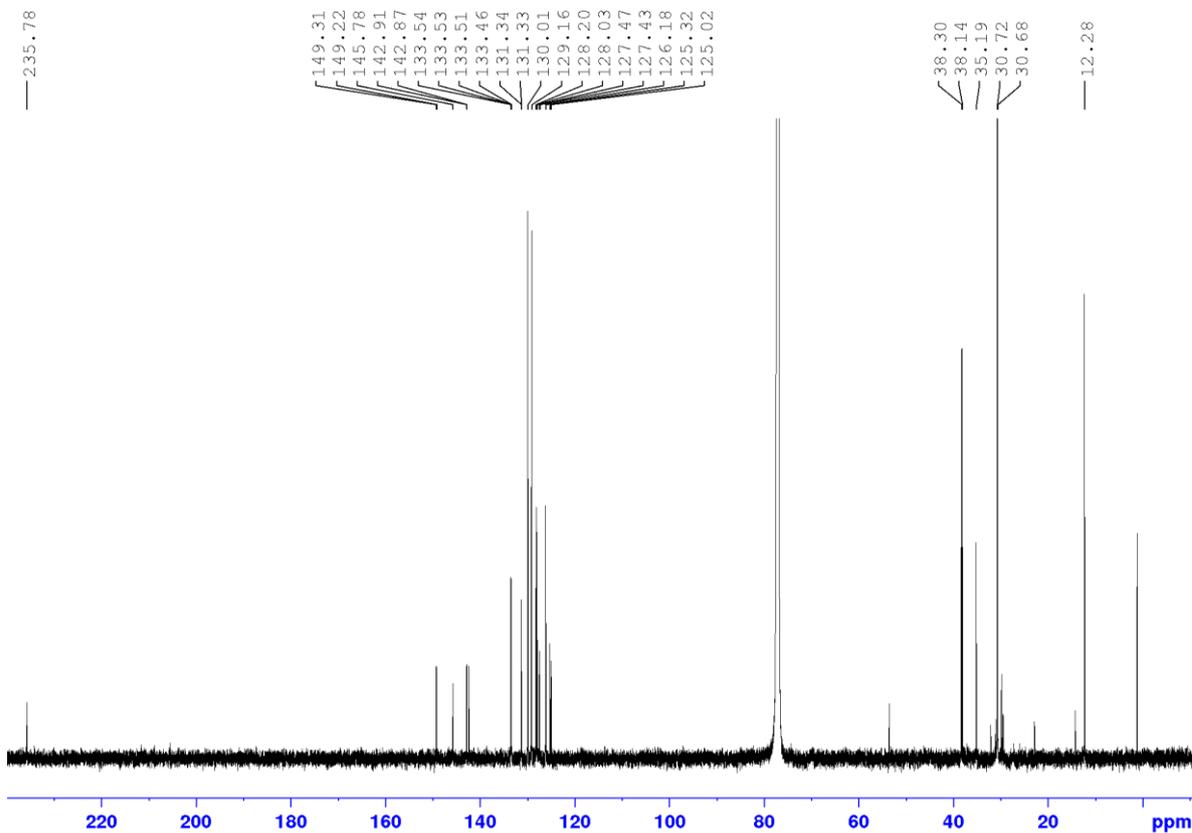


Goldkomplex I (138)

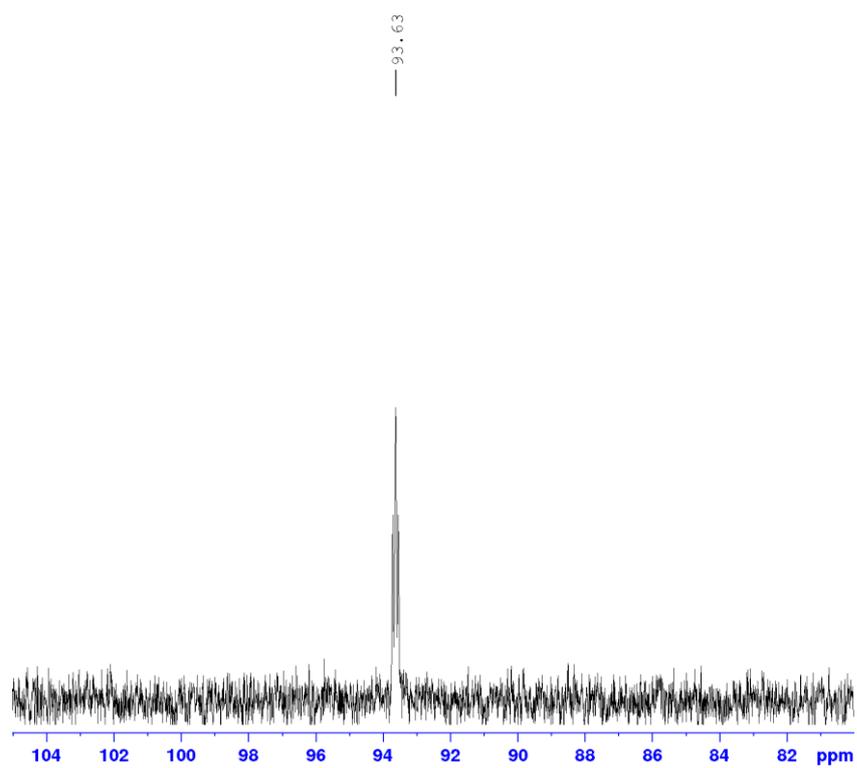
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

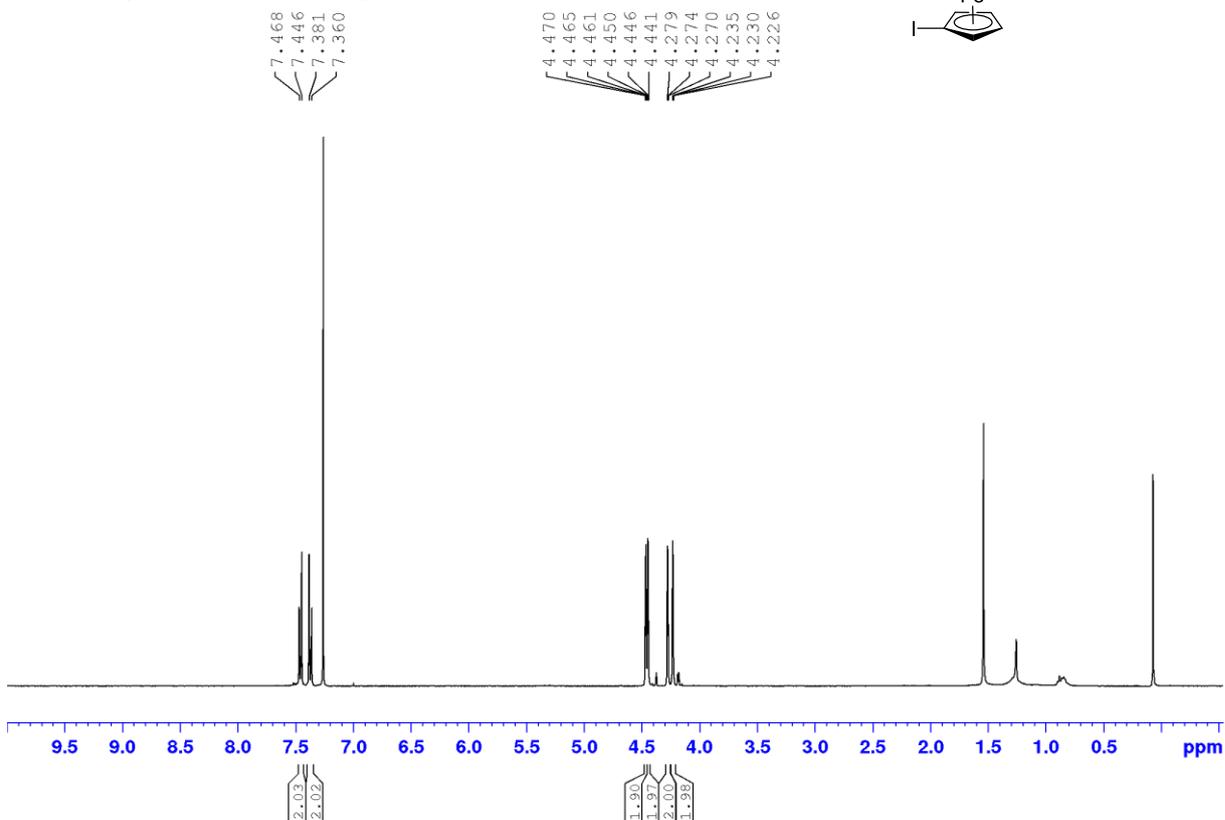


^{31}P -NMR (126.0 MHz, CDCl_3):

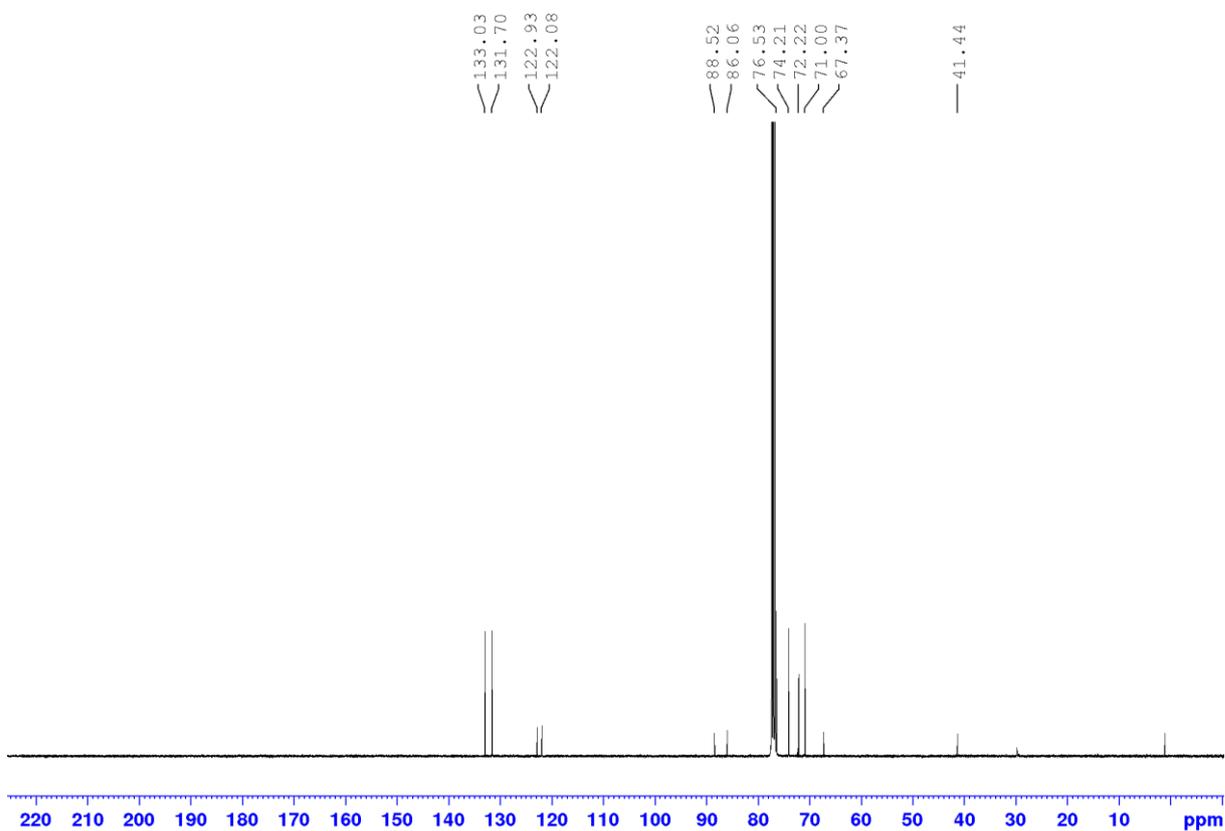


1-[2-(4-Bromophenyl)ethynyl]-1'-iodferrocen (118)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

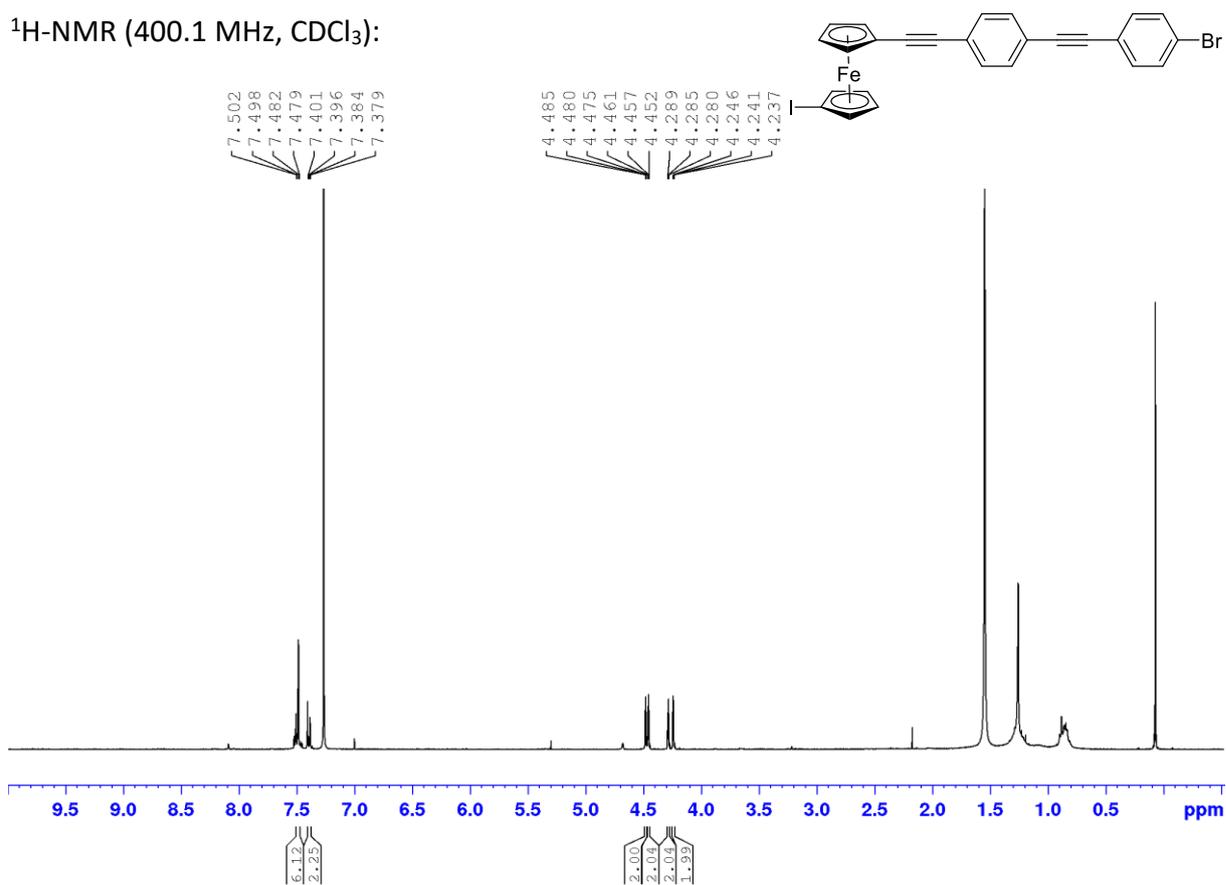


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

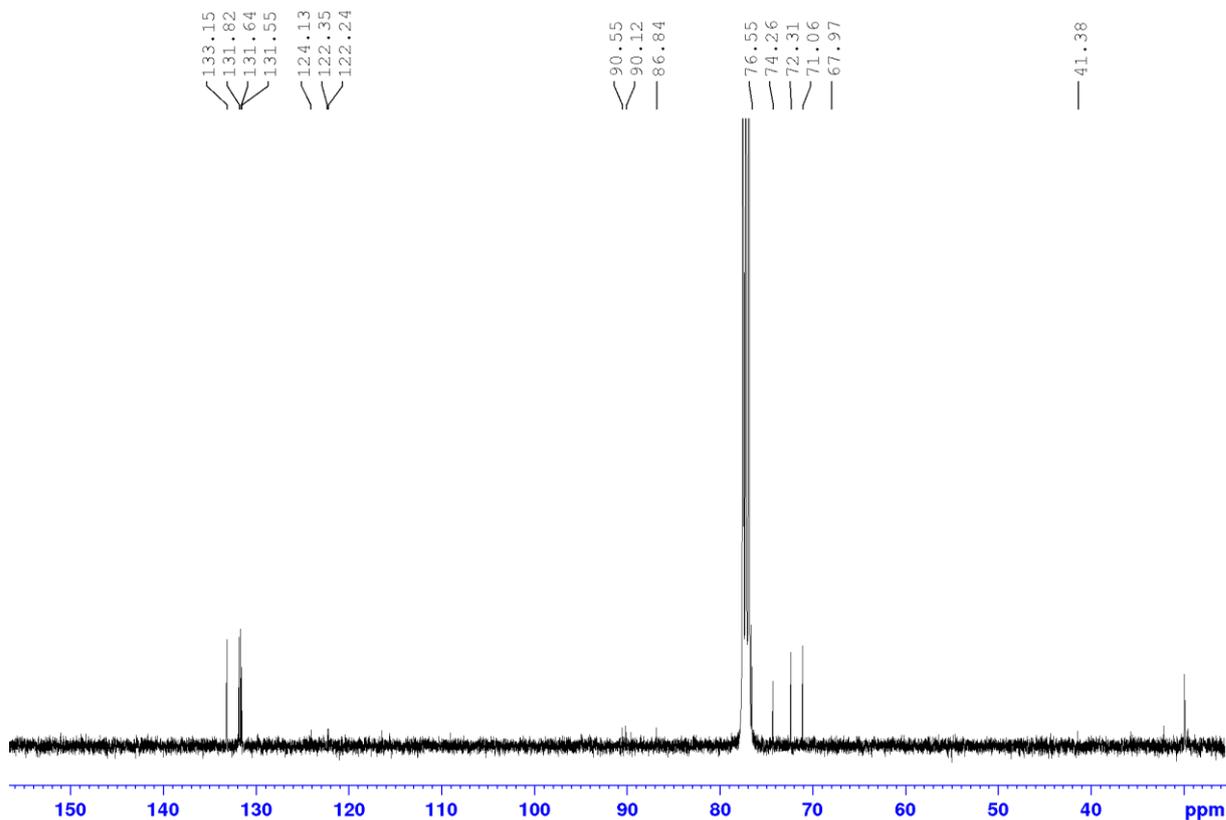


1-{2-[4-(4-Bromophenylethynyl)phenyl]ethynyl}-1'-iodferrocen (119)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

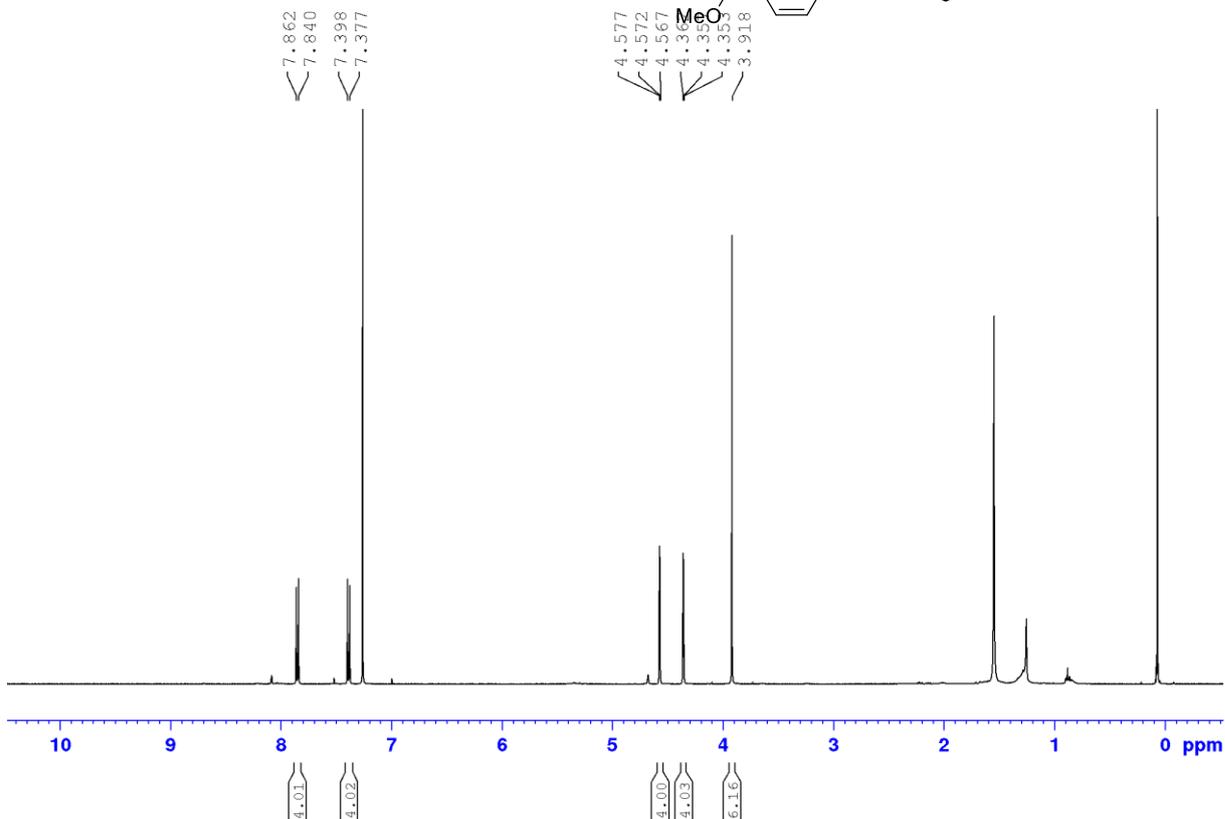


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

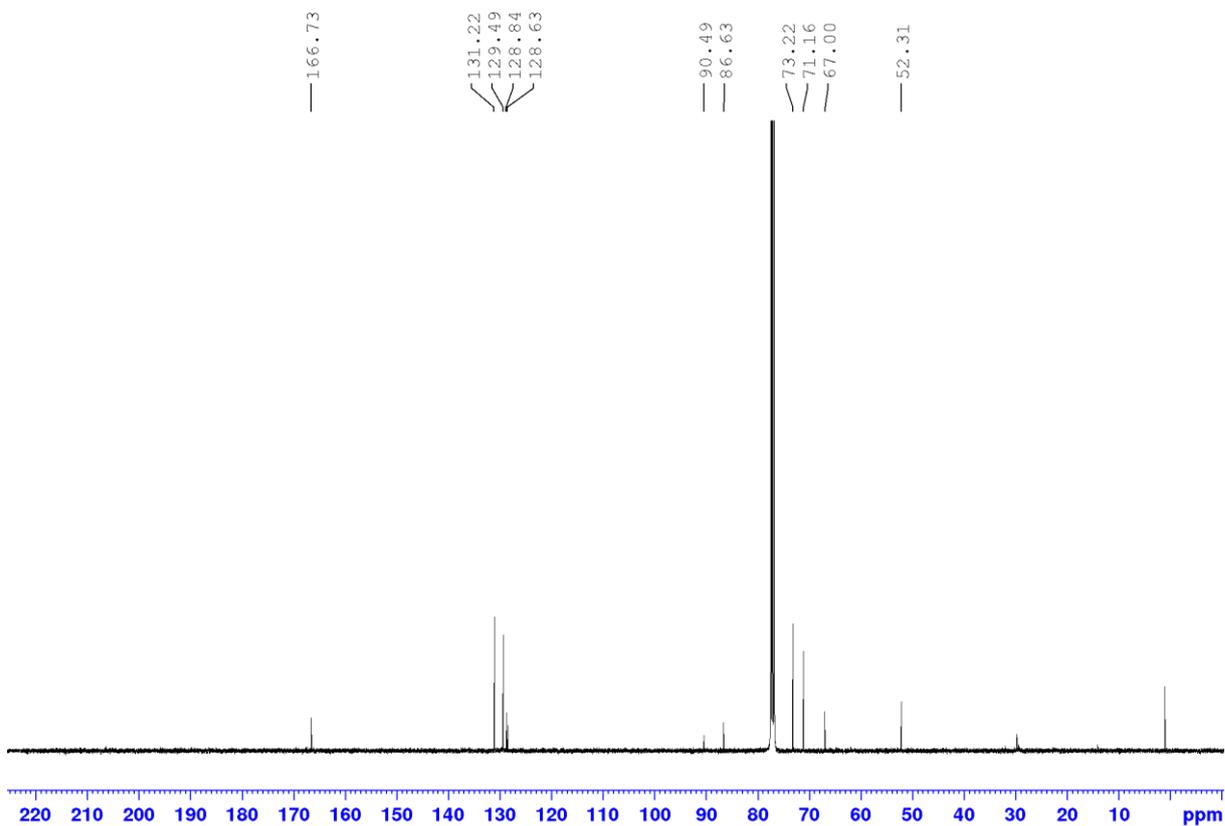


1,1'-Bis[(4-methylbenzoyl)ethynyl]ferrocen (123)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

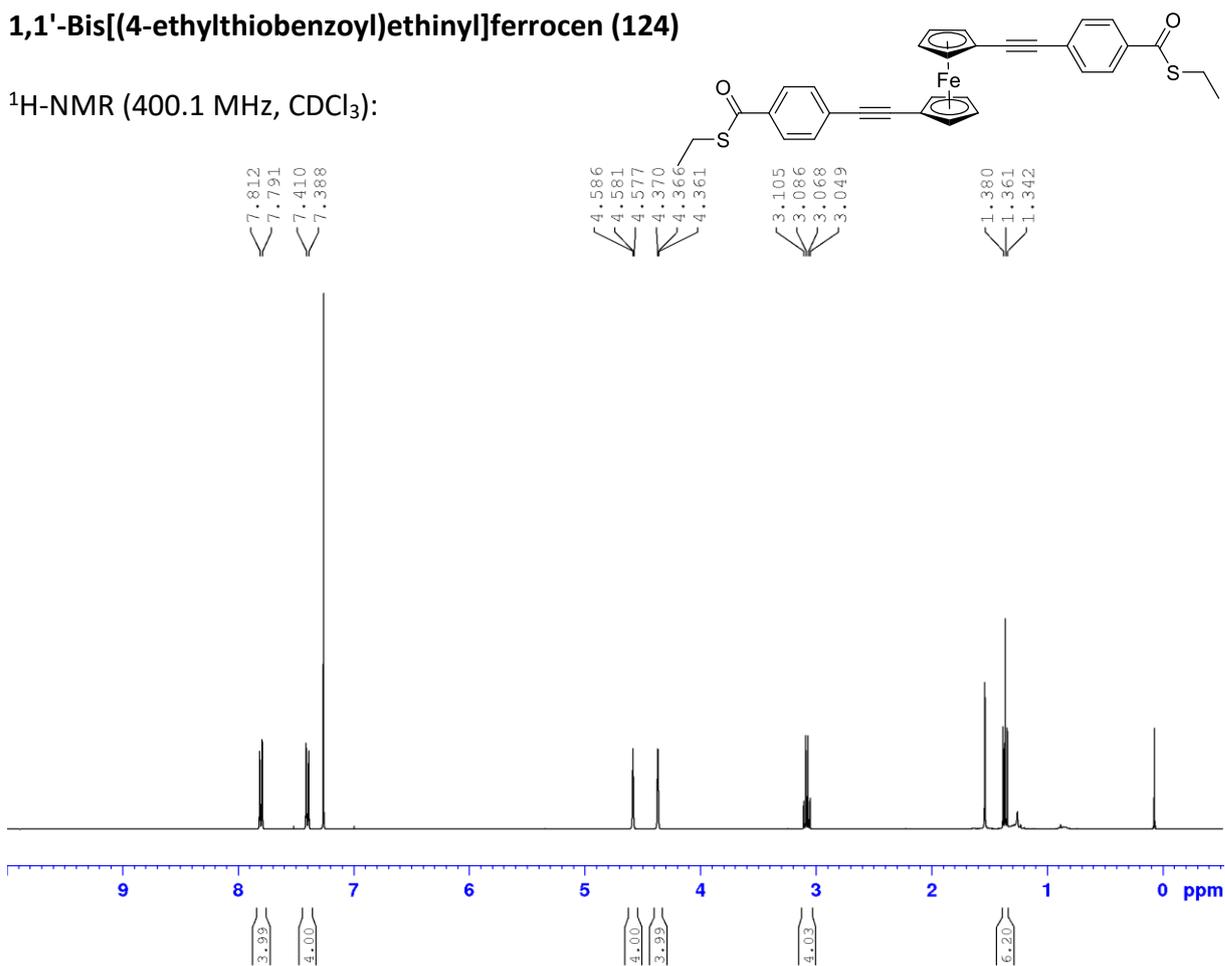


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

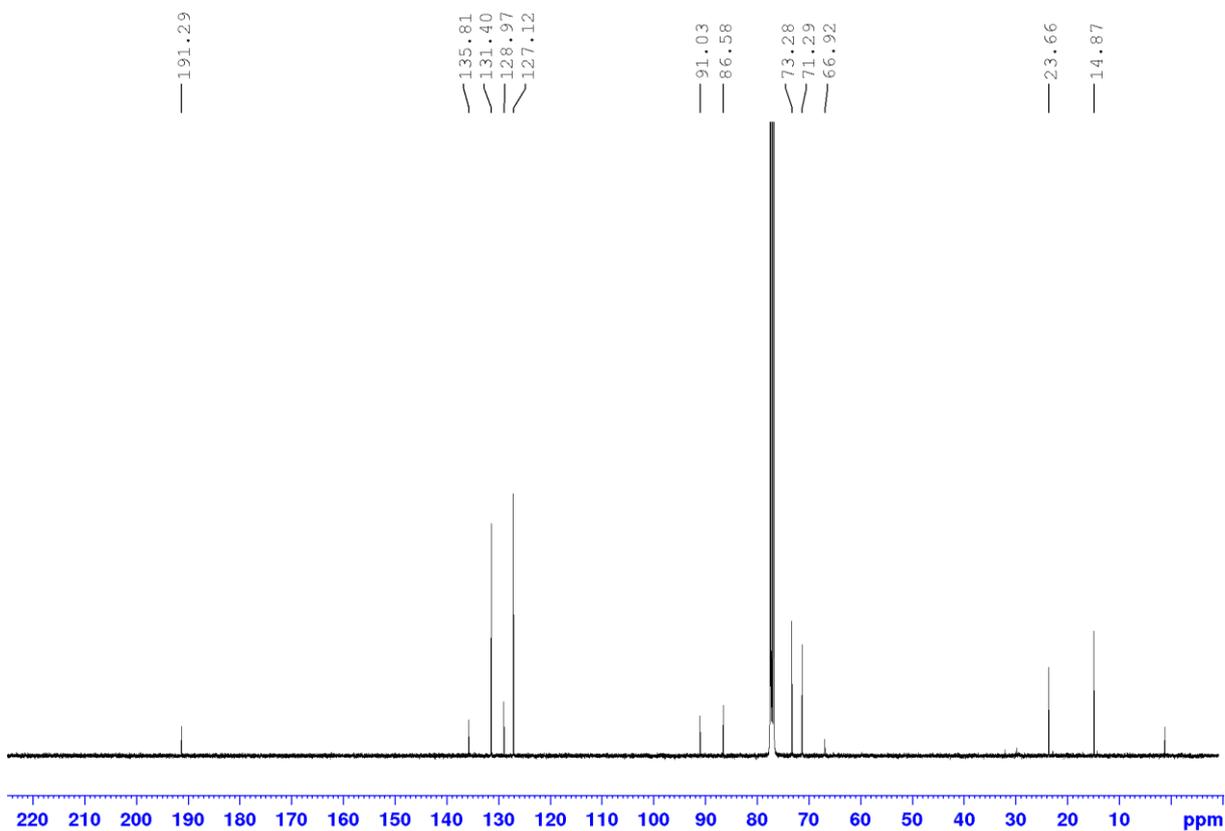


1,1'-Bis[(4-ethylthiobenzoyl)ethynyl]ferrocen (124)

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

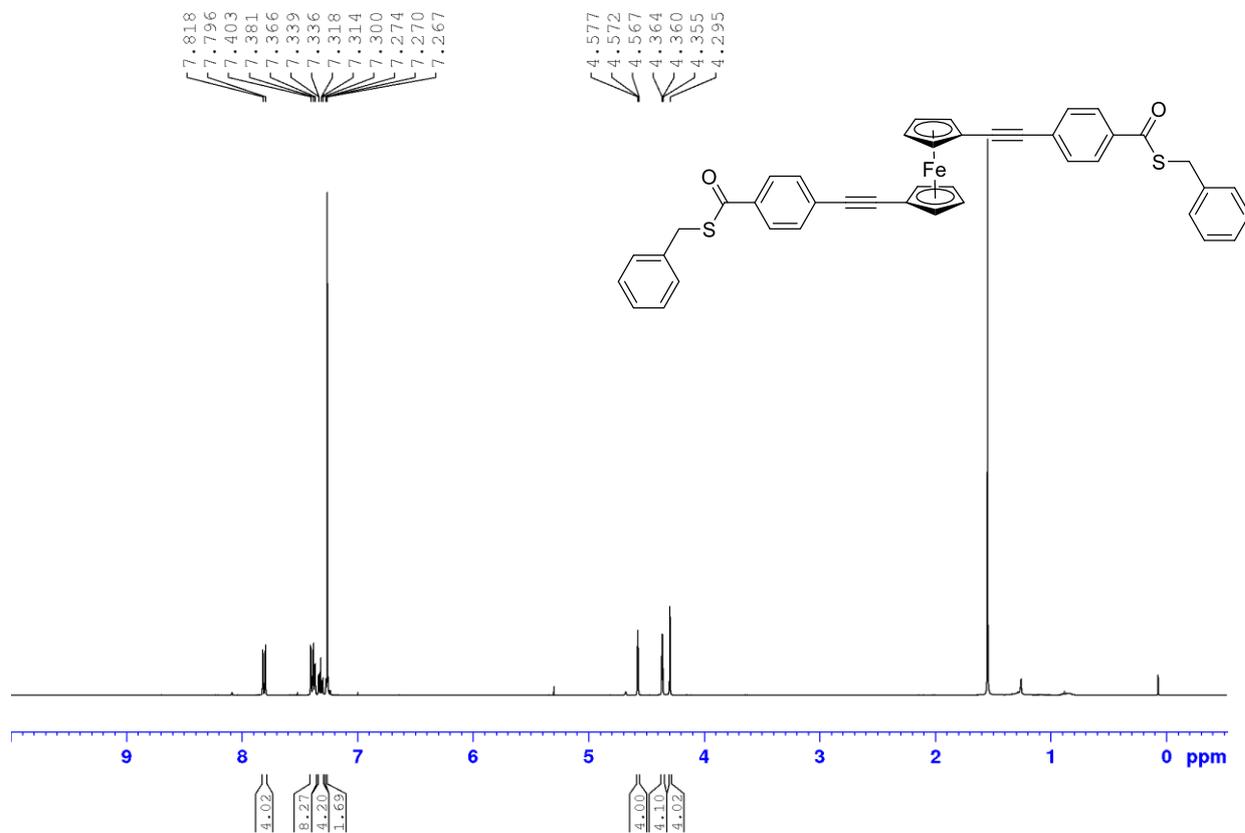


¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

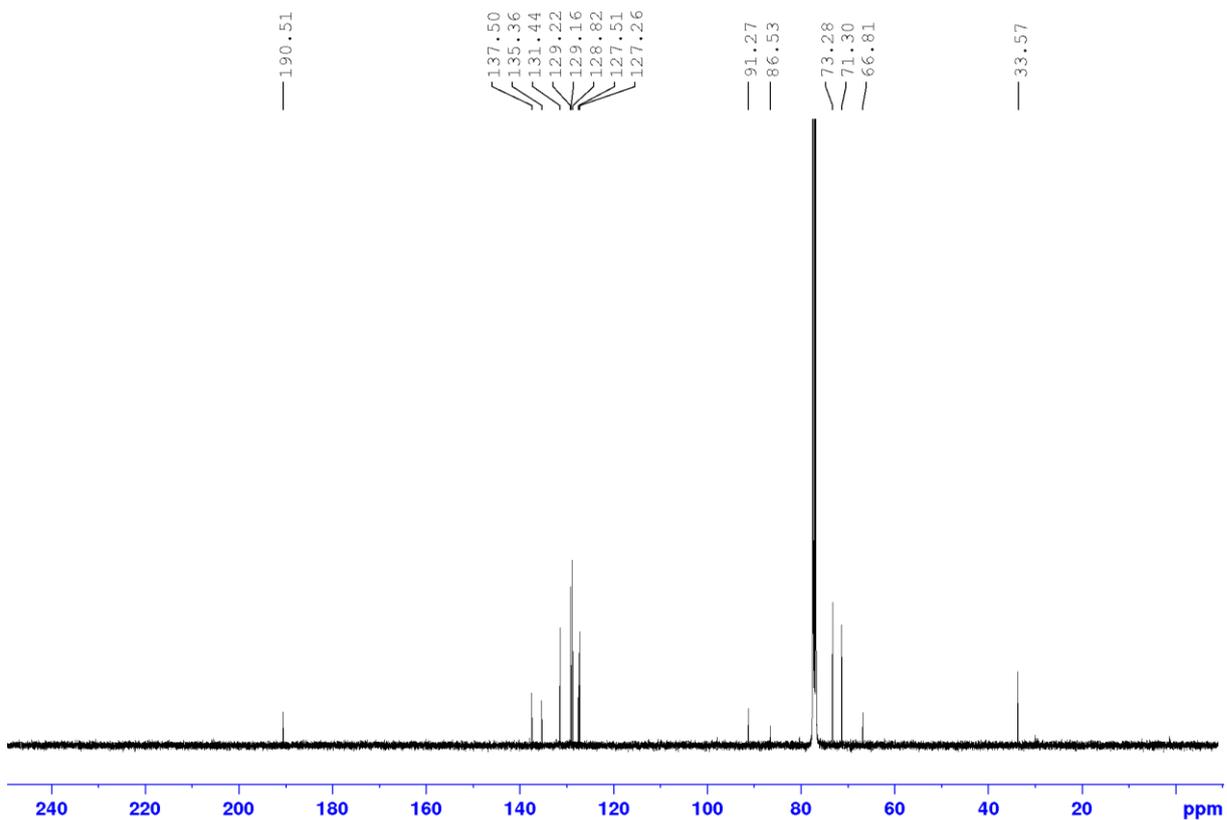


1,1'-Bis[(4-benzylthiobenzoyl)ethynyl]ferrocen (125)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

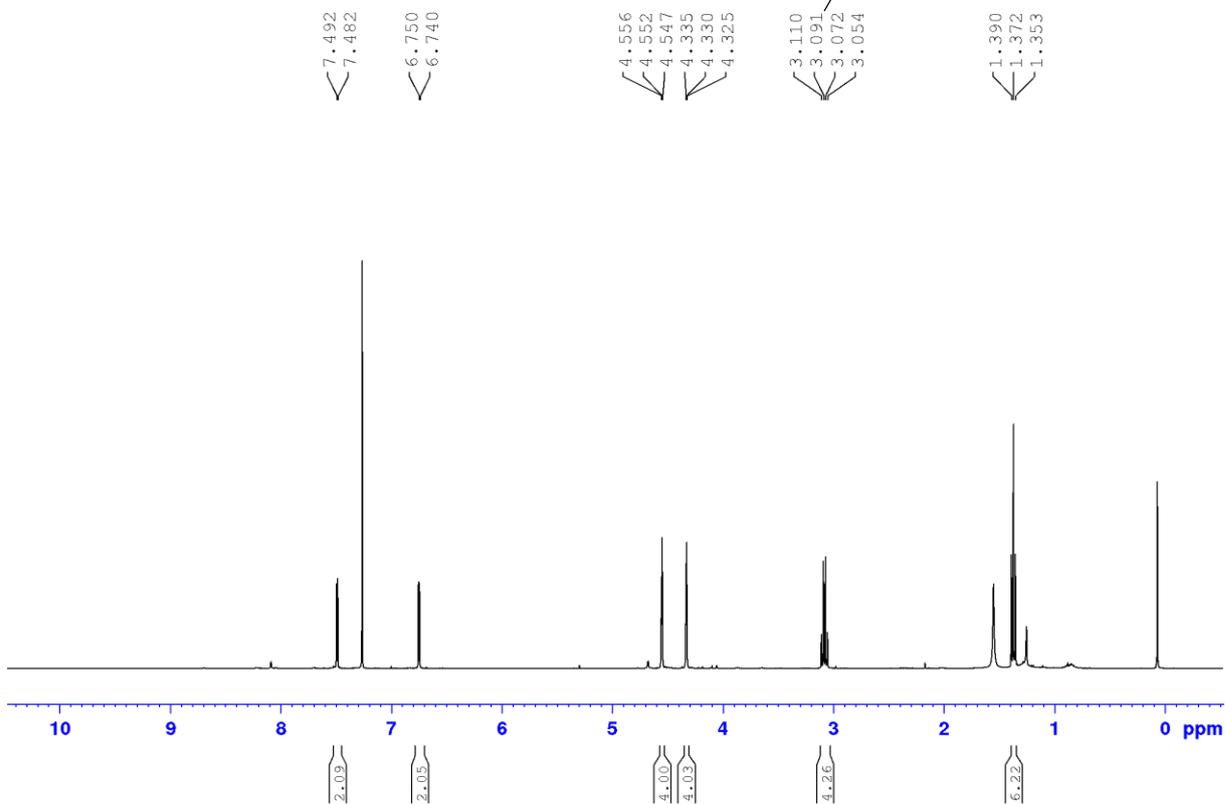


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

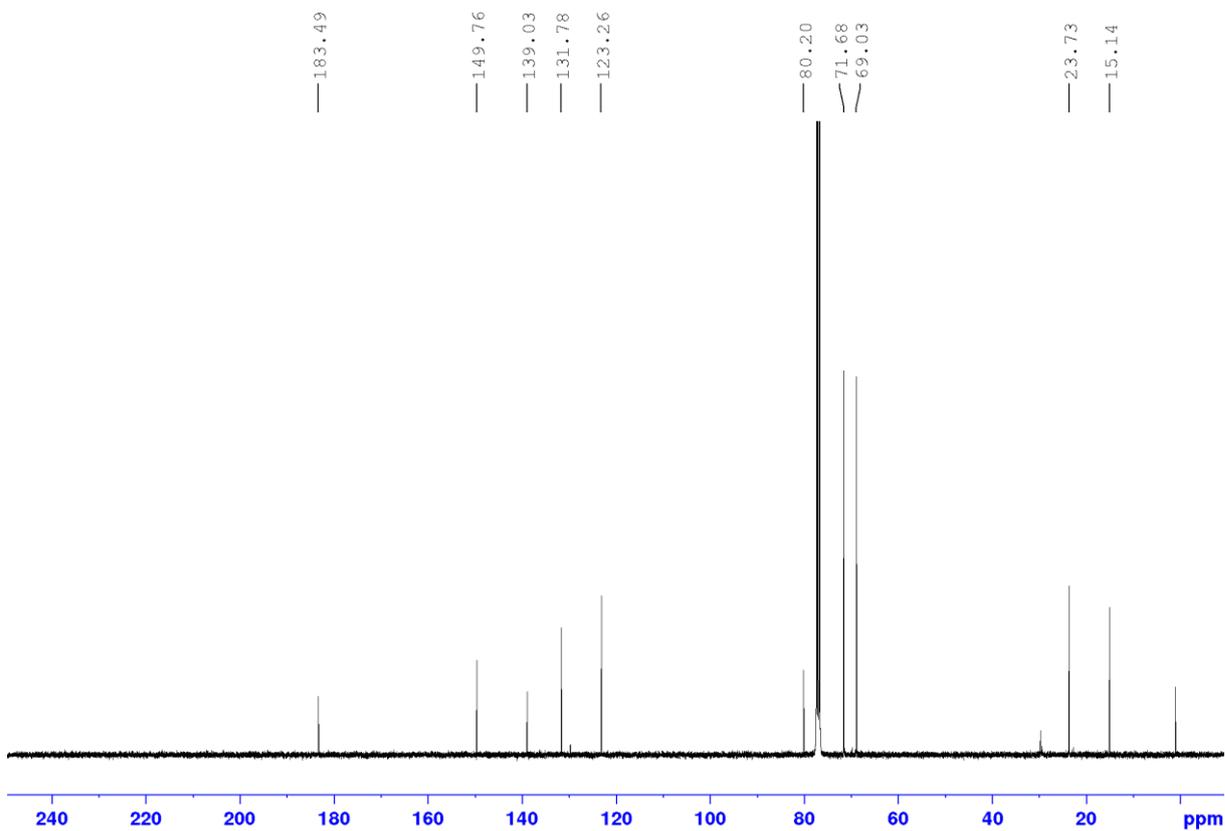


1,1'-Bis[(5-ethylthiocarbonyl)-2-thienyl]ferrocen (112)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

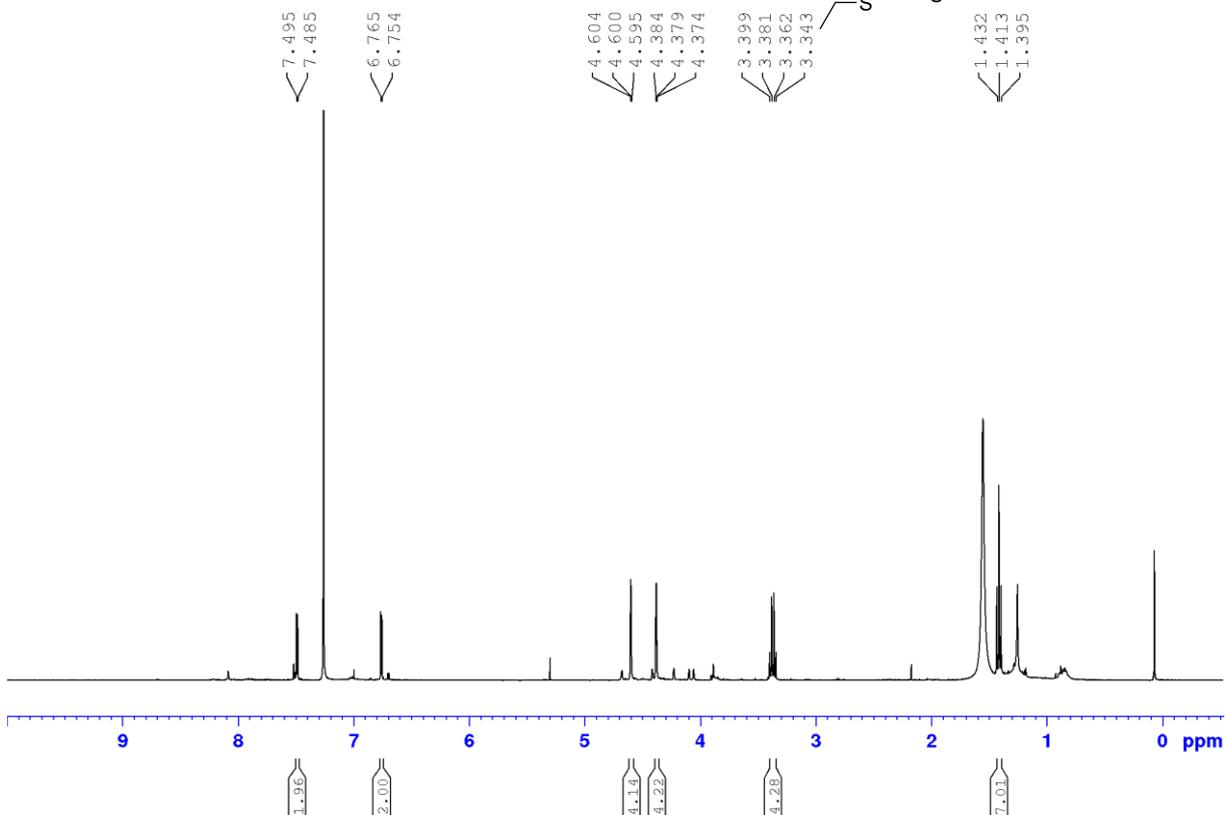


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

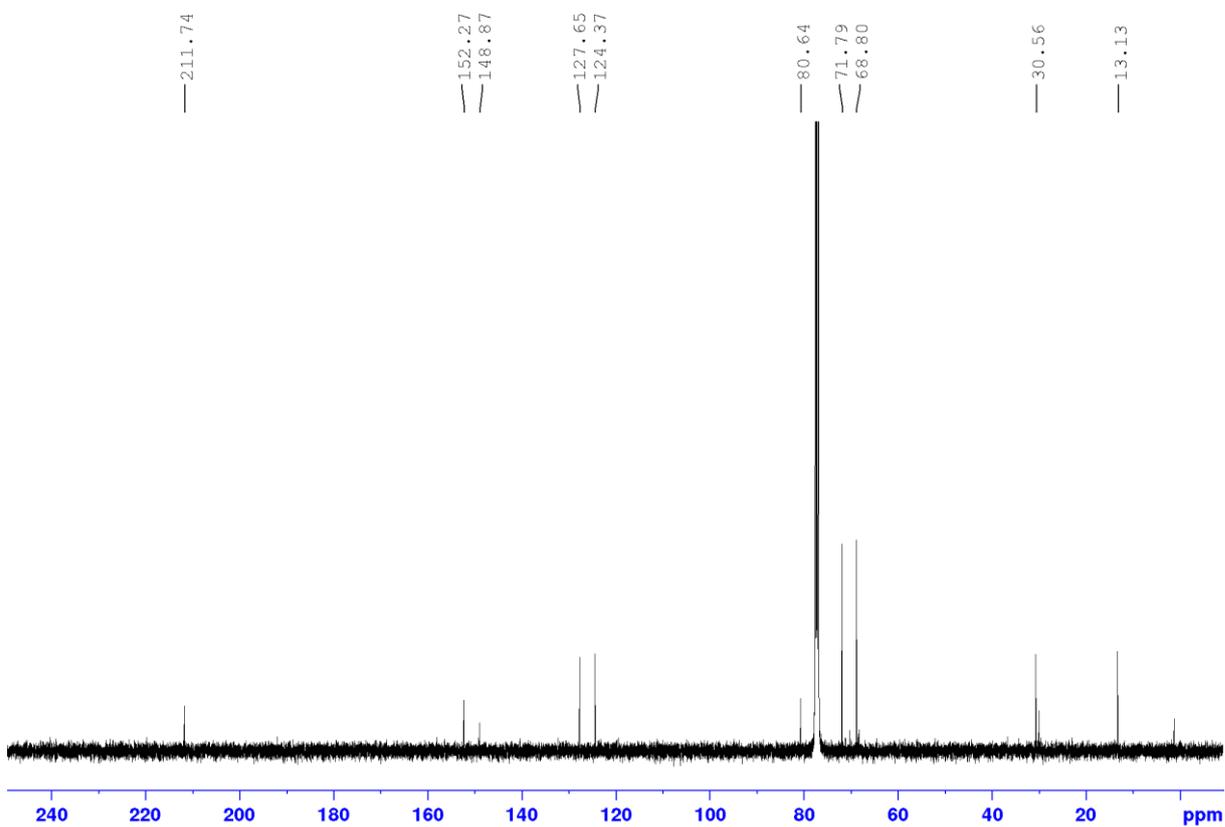


1,1'-Bis[(5-ethyldithiocarbonyl)-2-thienyl]ferrocen (113)

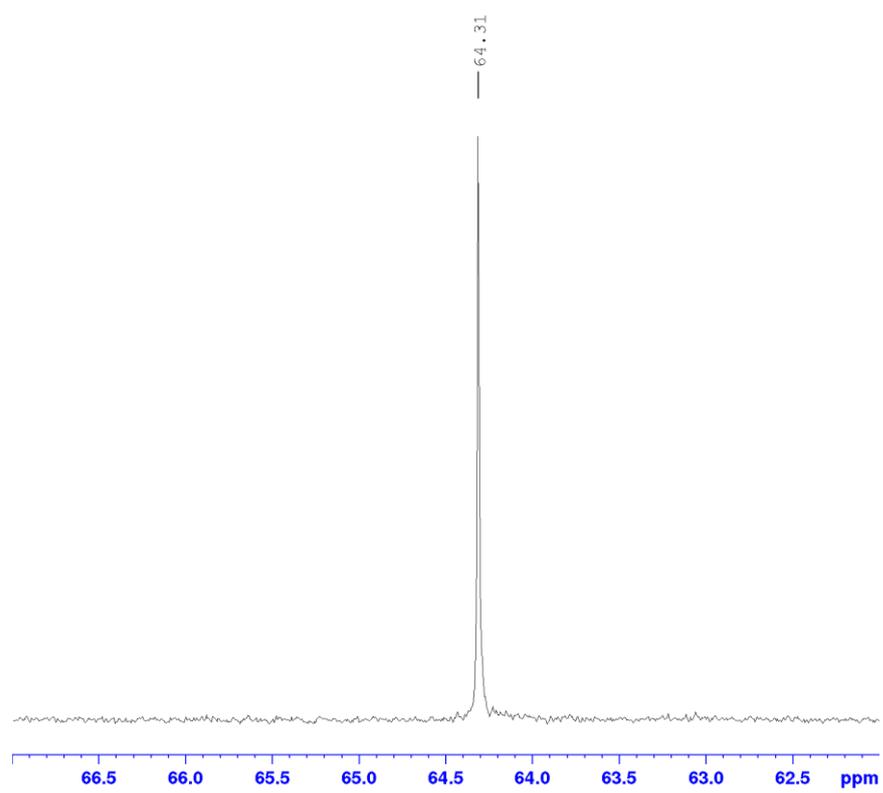
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

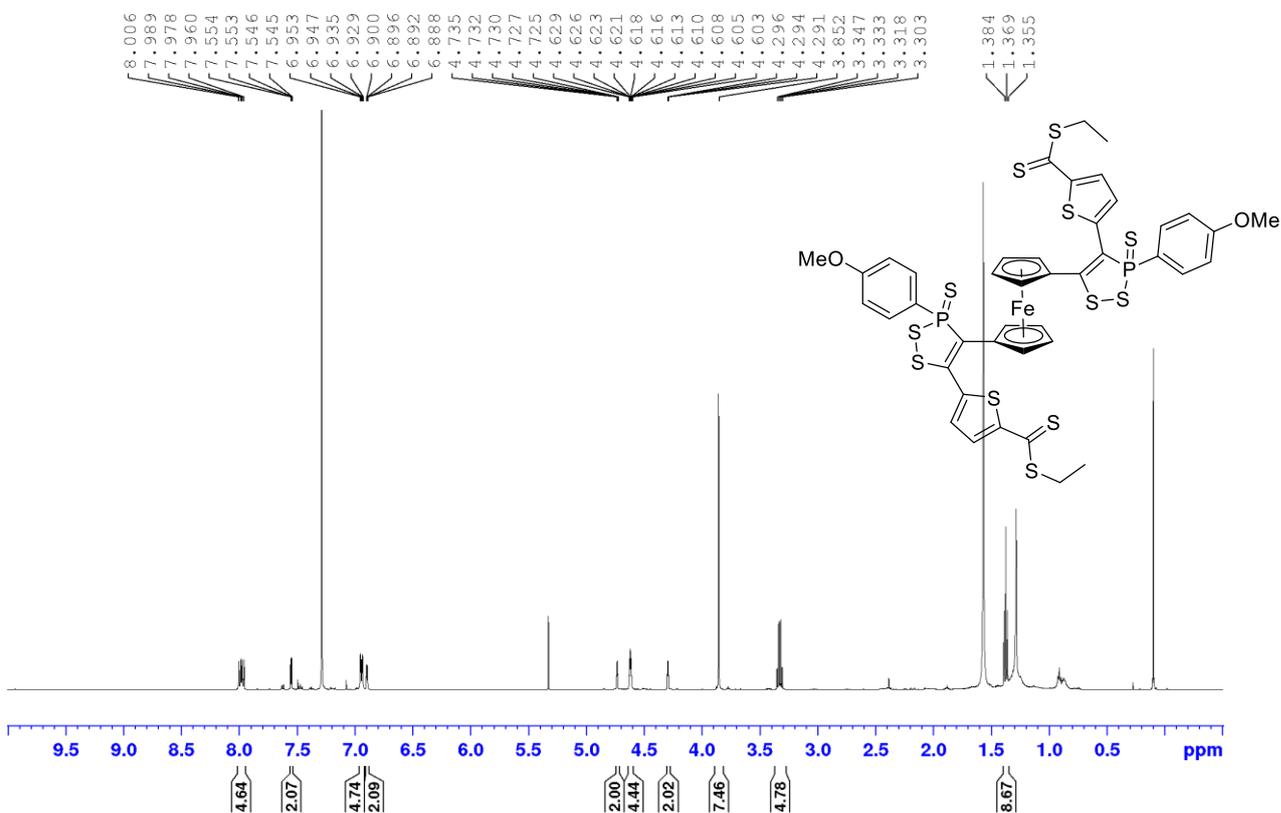


^{31}P -NMR (126.0 MHz, CDCl_3):

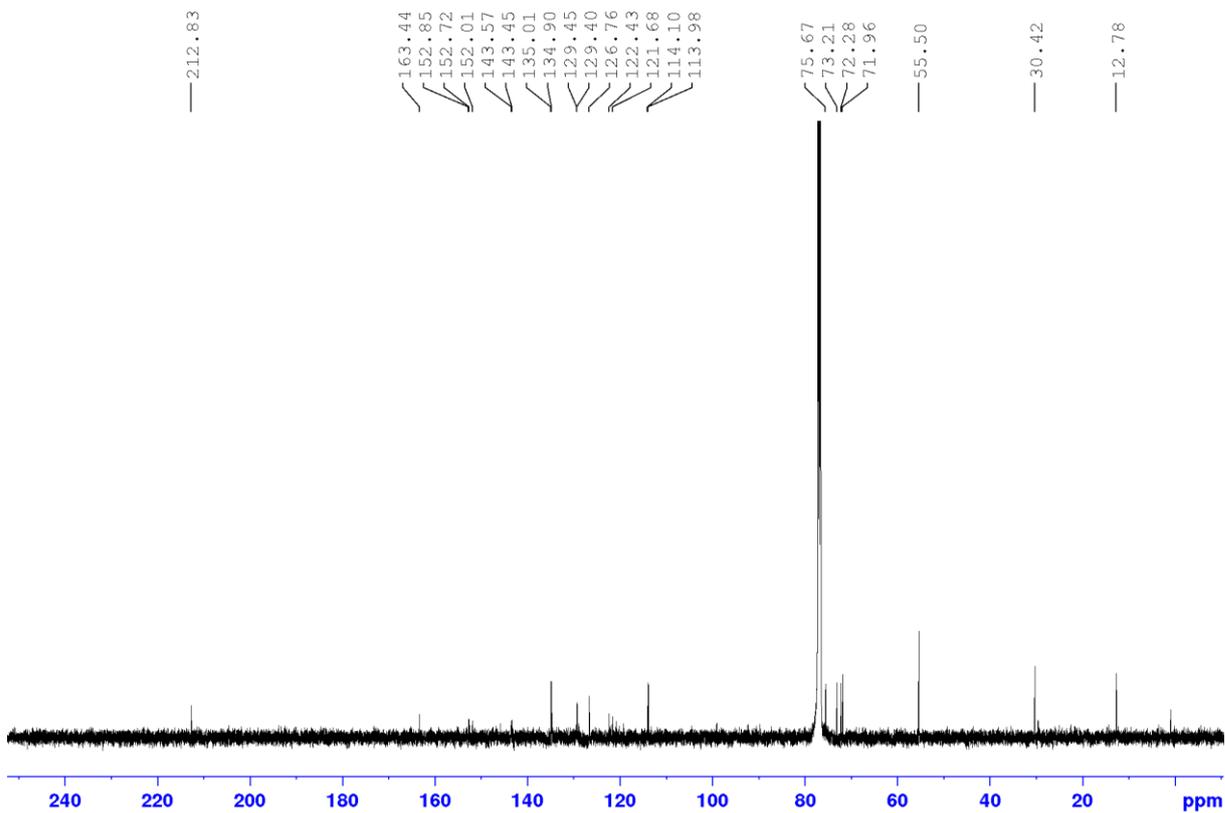


LAWESSON-Reaktionsprodukt (131)

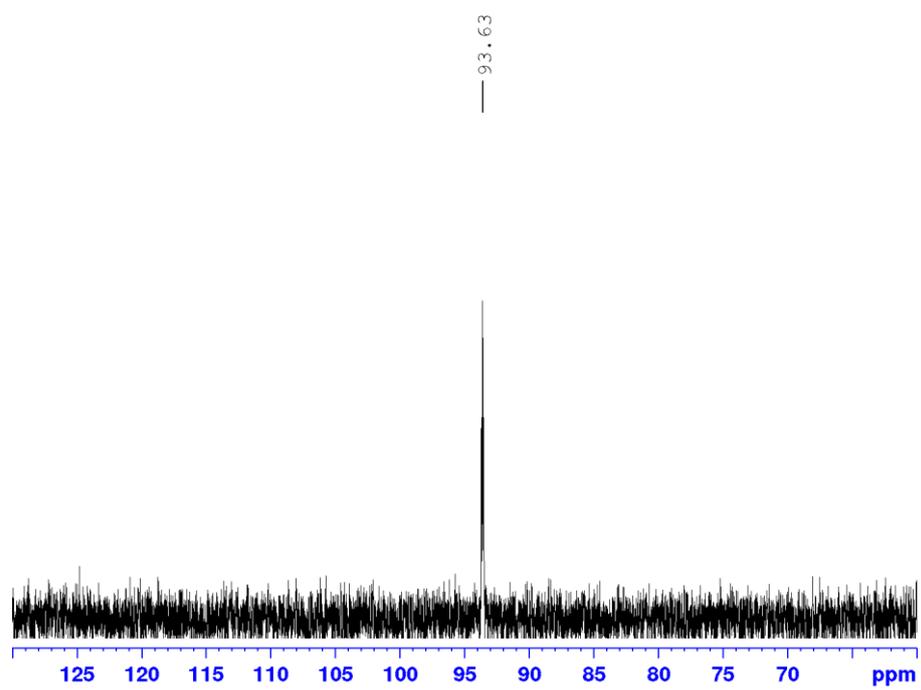
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



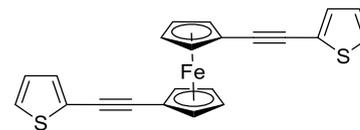
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):



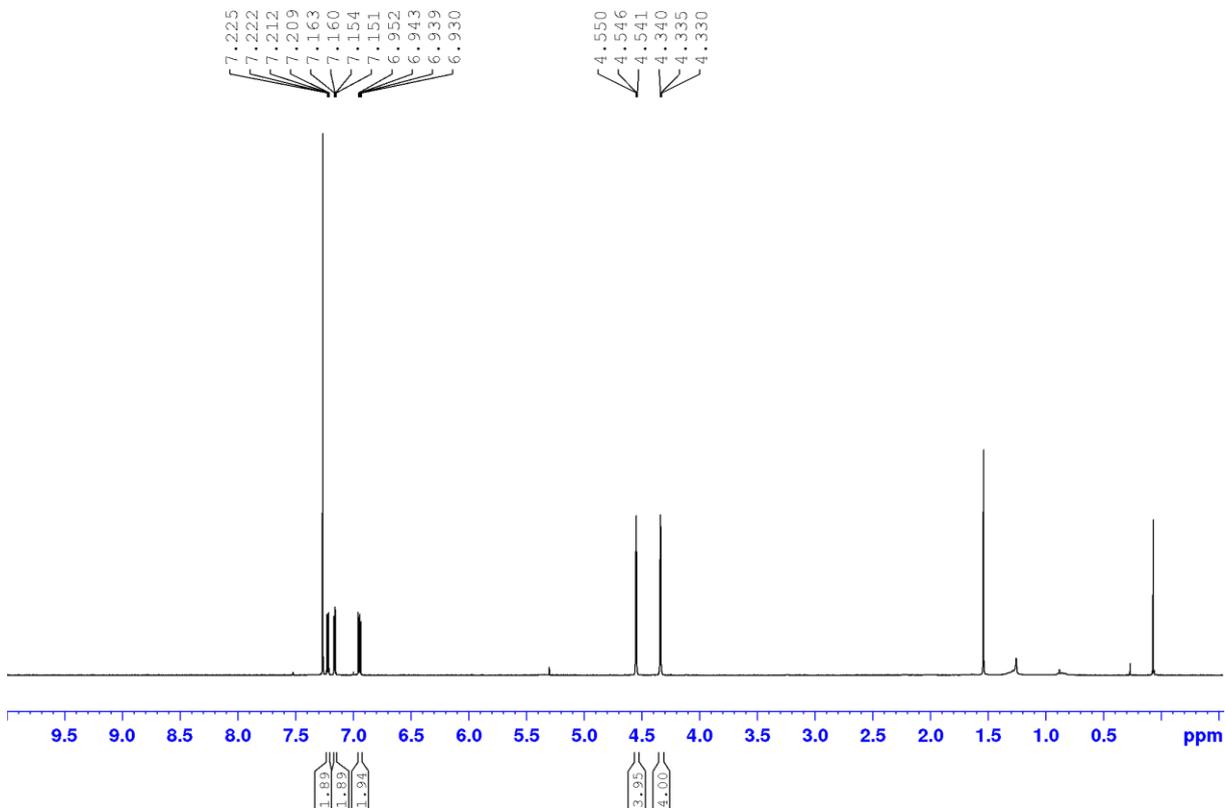
^{31}P -NMR (126.0 MHz, CDCl_3):



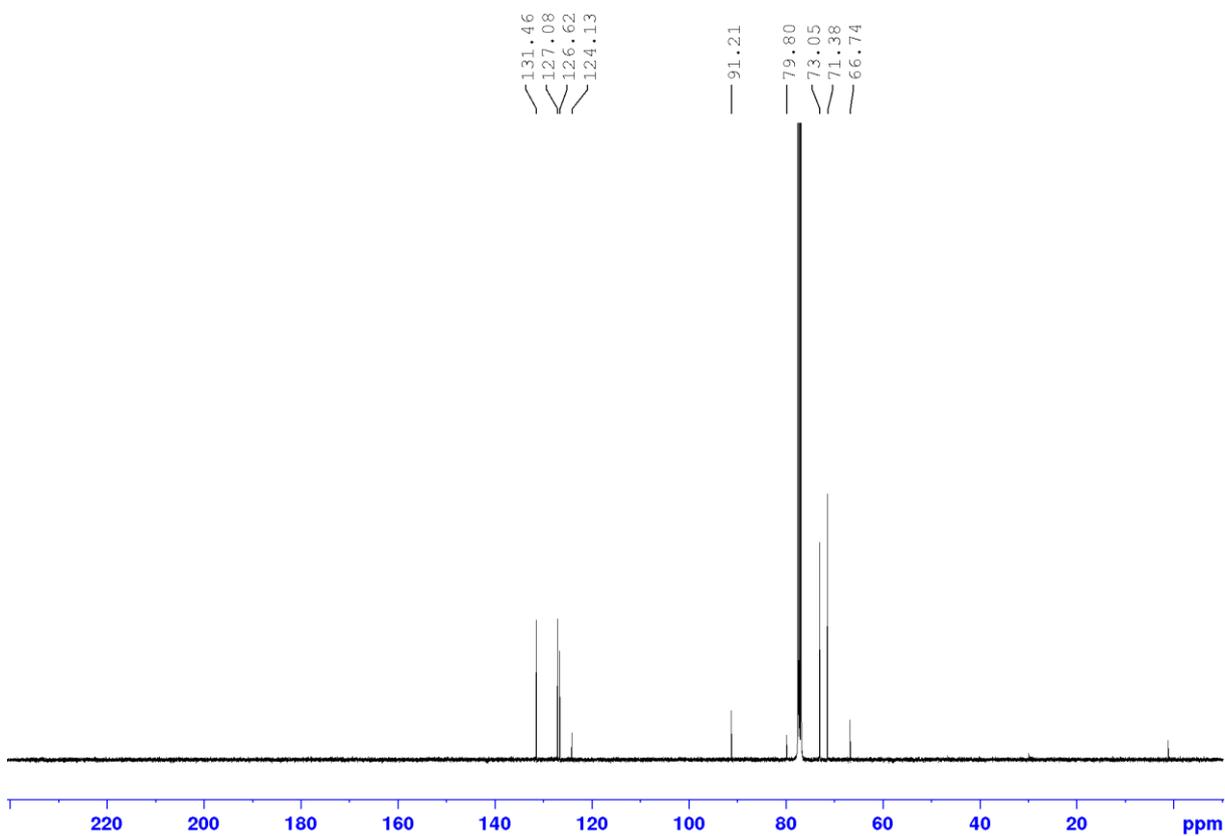
1,1'-Bis[(2-thienyl)ethynyl]ferrocene (129)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

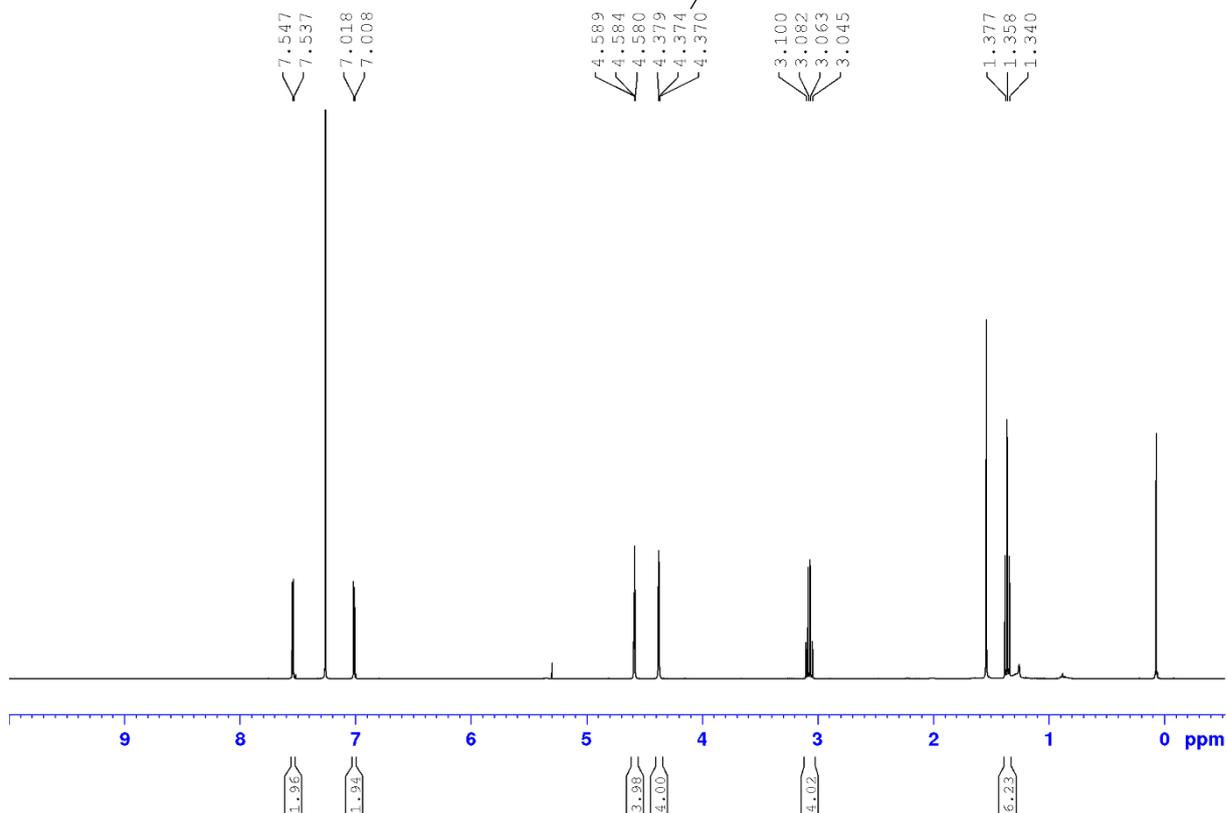


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

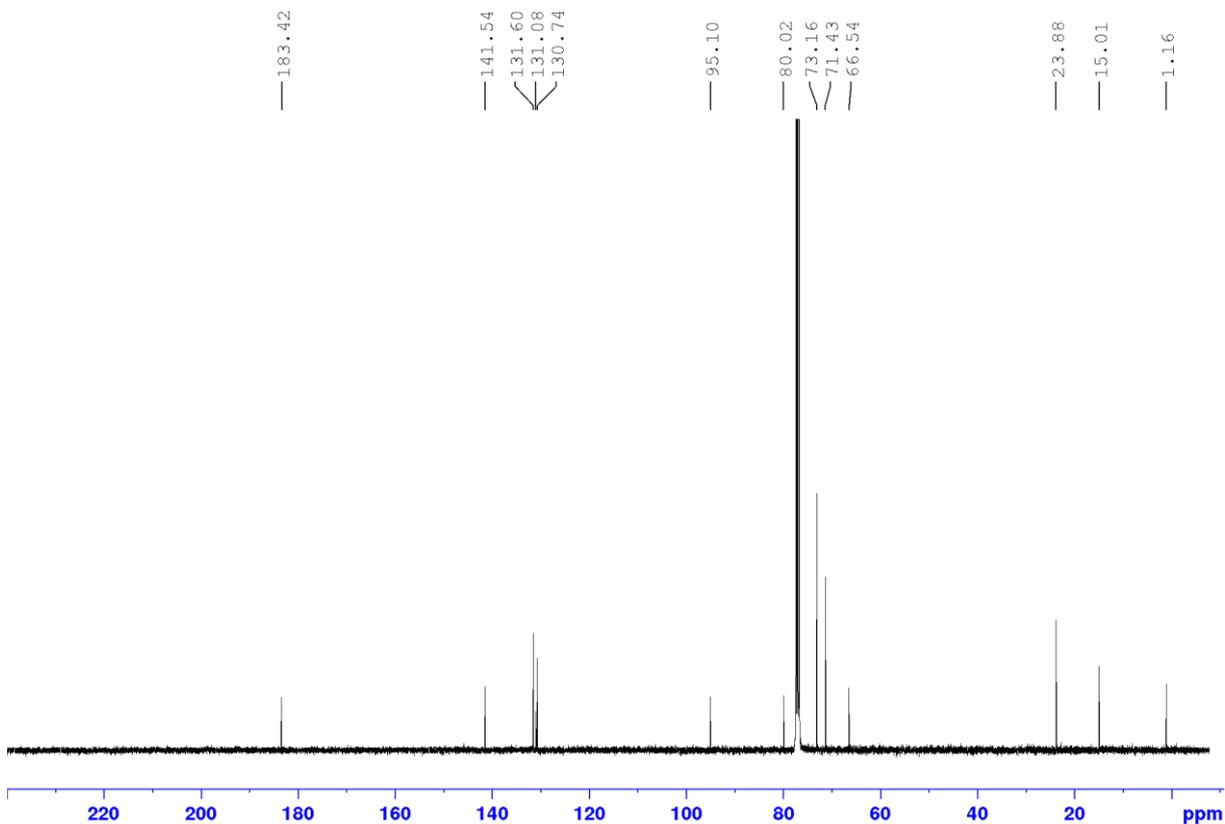


1,1'-Bis[5-ethylthiocarbonyl-(2-thienyl)ethynyl]ferrocen (129)

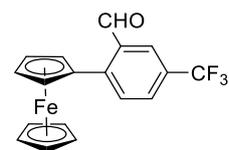
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):



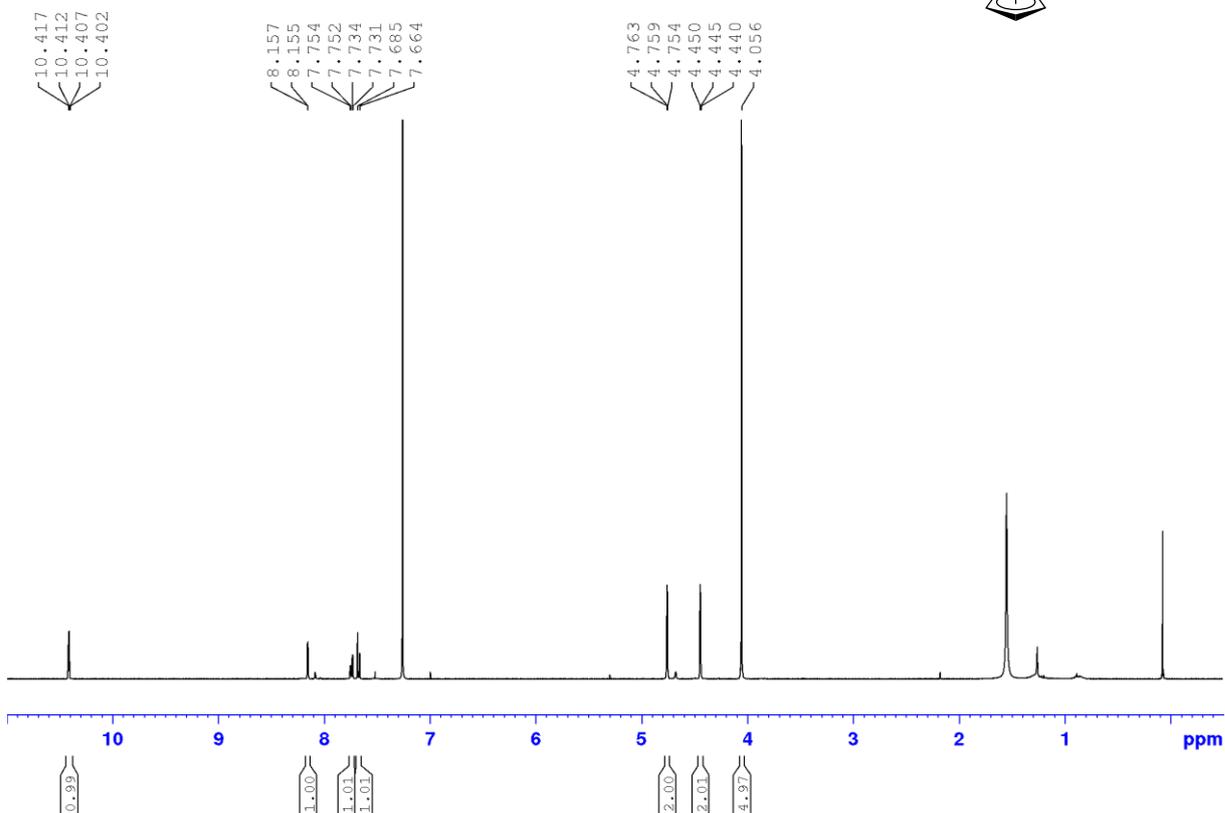
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):



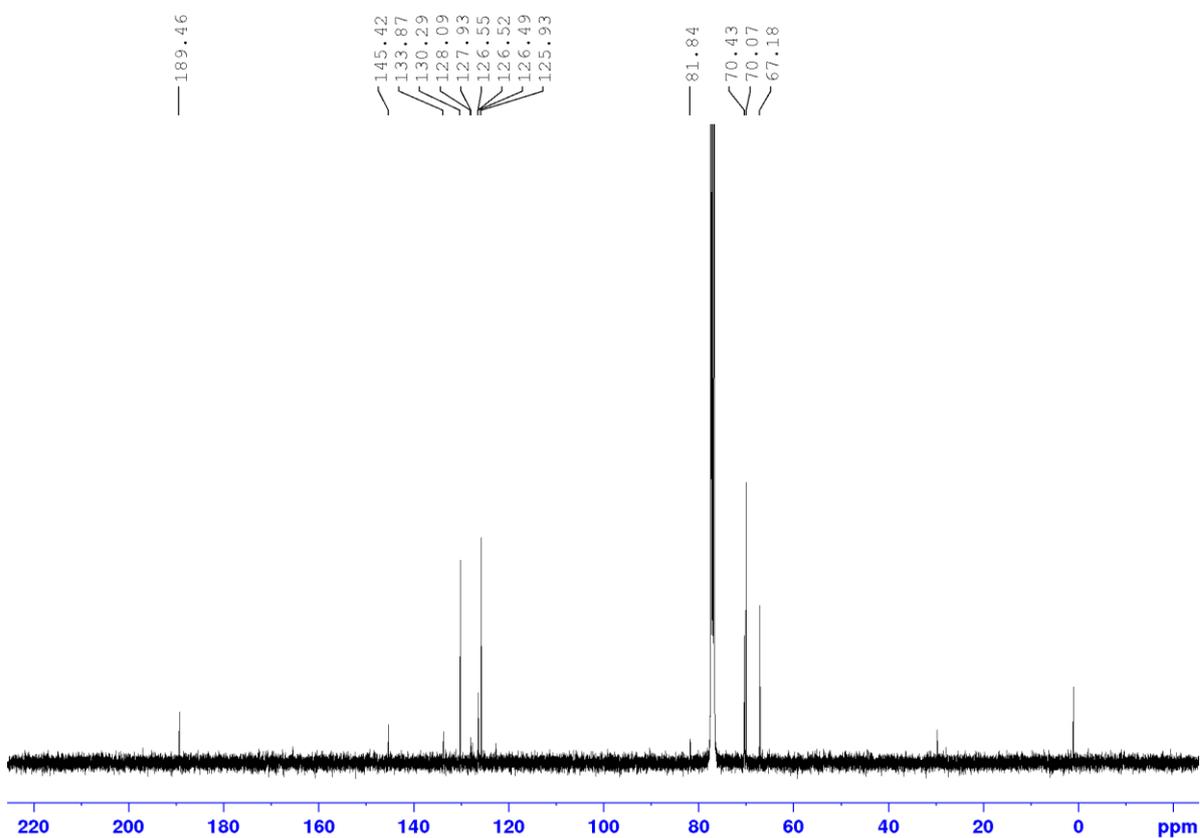
2-Formyl-4-trifluoromethylphenylferrocen (159)



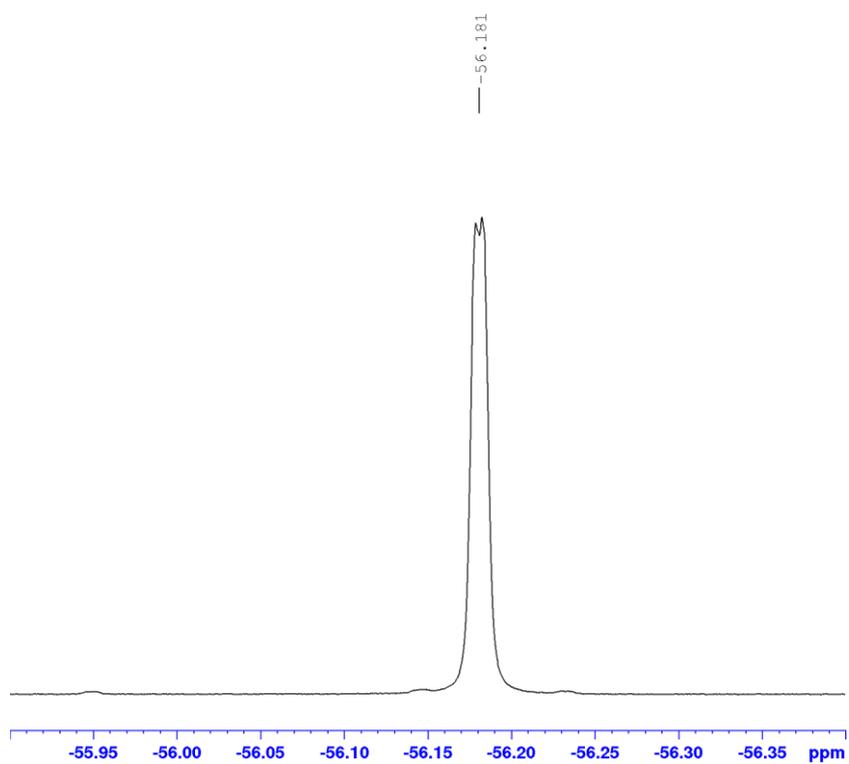
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



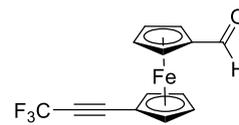
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):



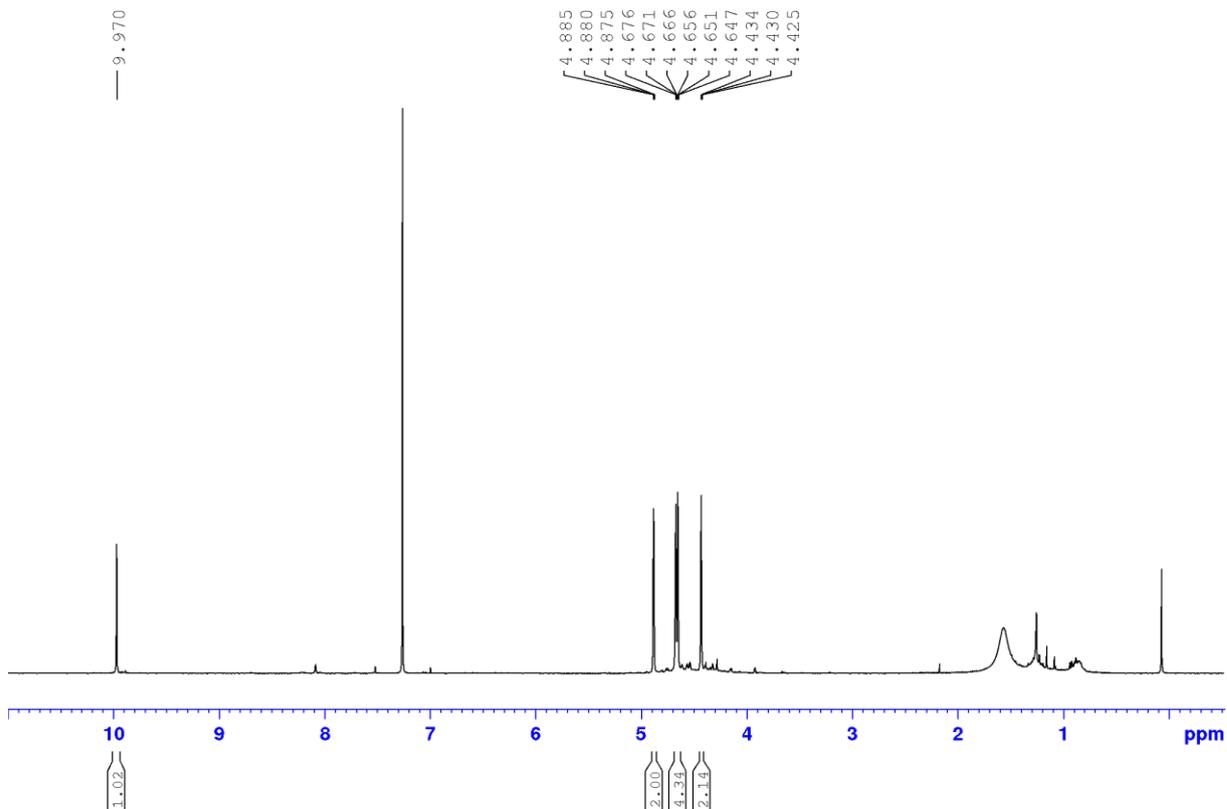
^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3):



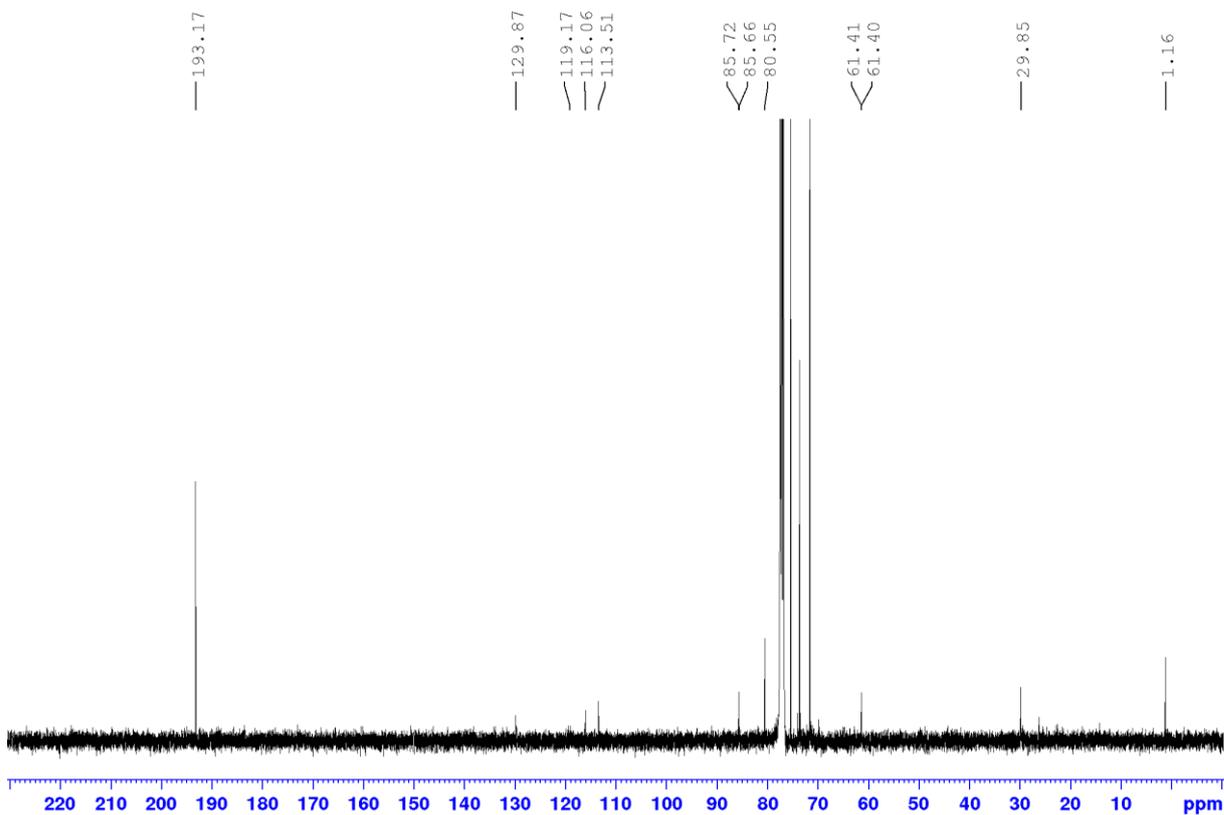
1-Formyl-1'-(trifluomethylethynyl)ferrocen (168)



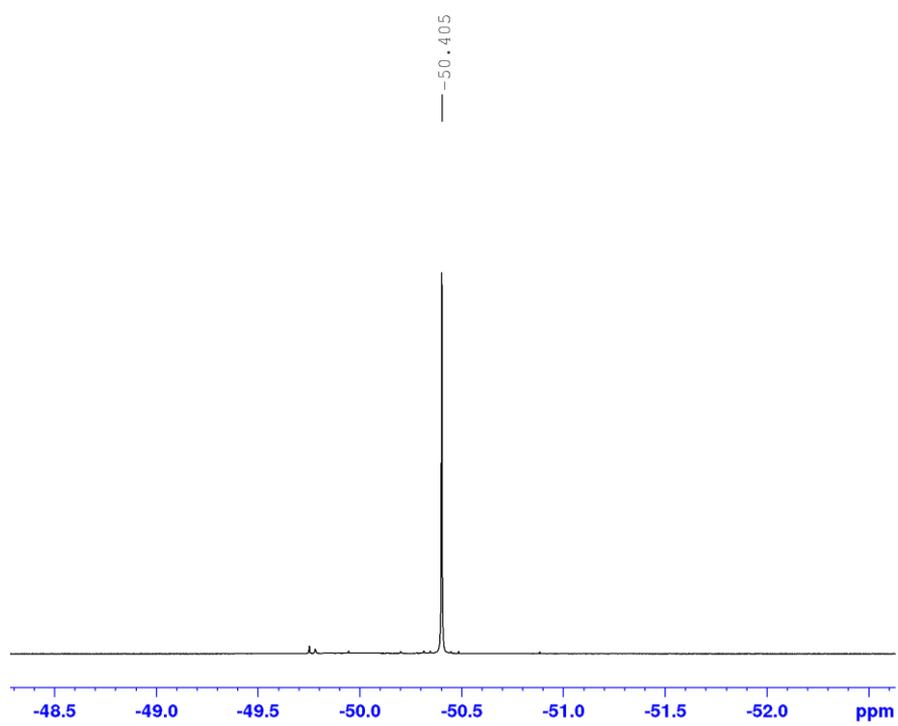
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

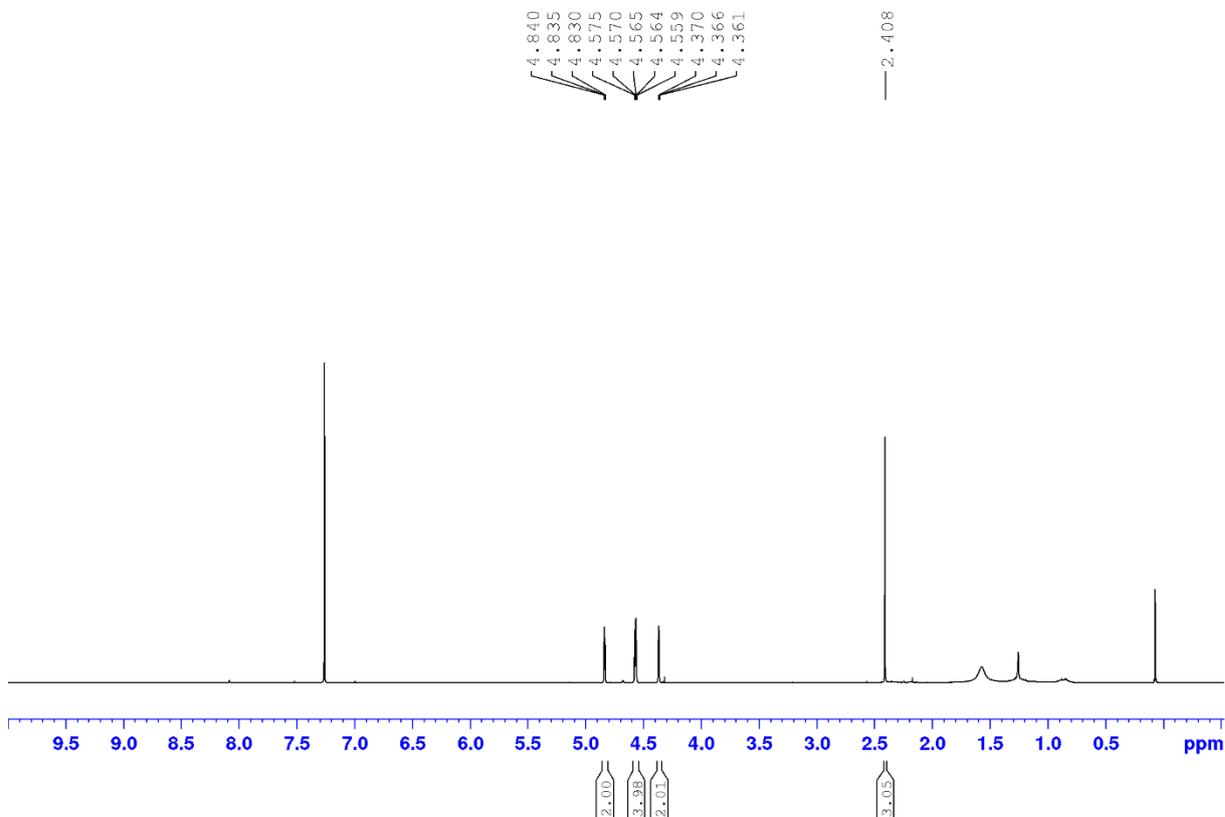
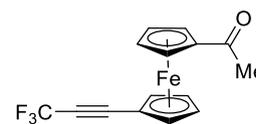


^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3):

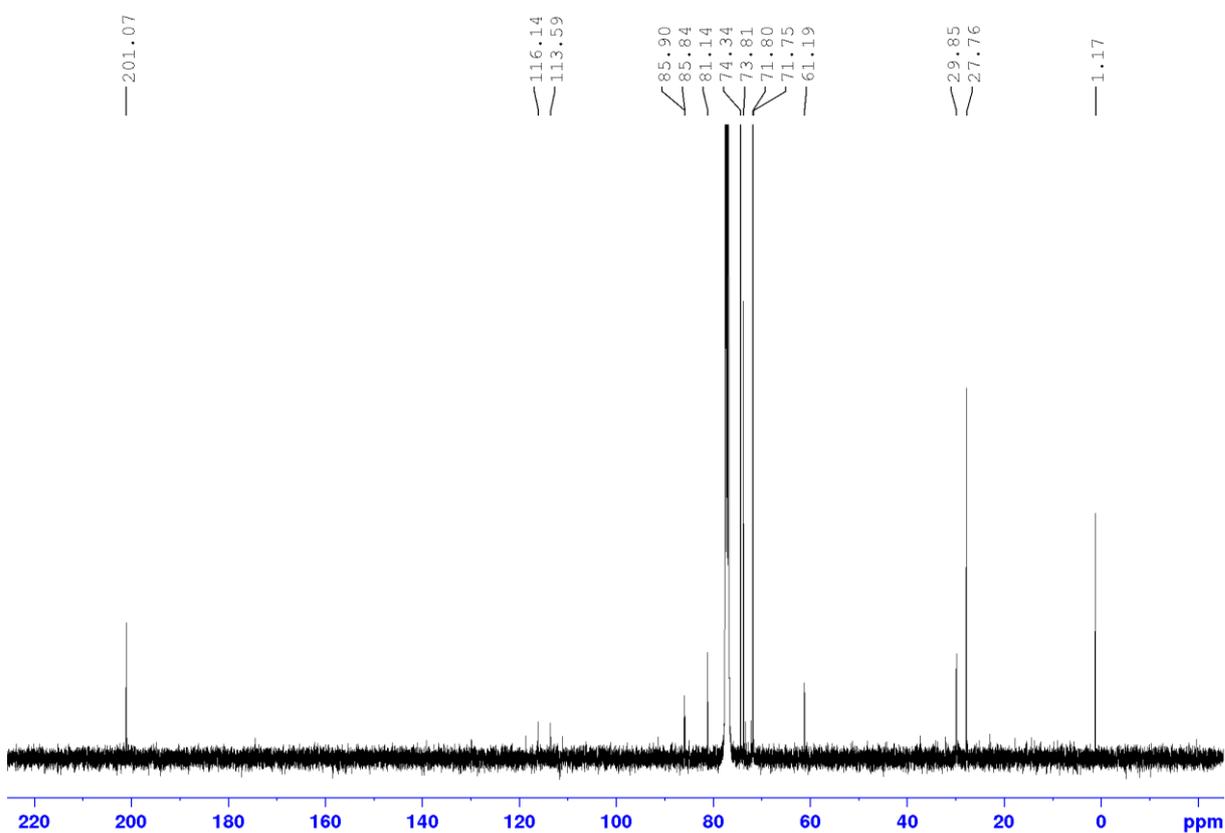


1-Acetyl-1'-(trifluoromethylethynyl)ferrocen (163)

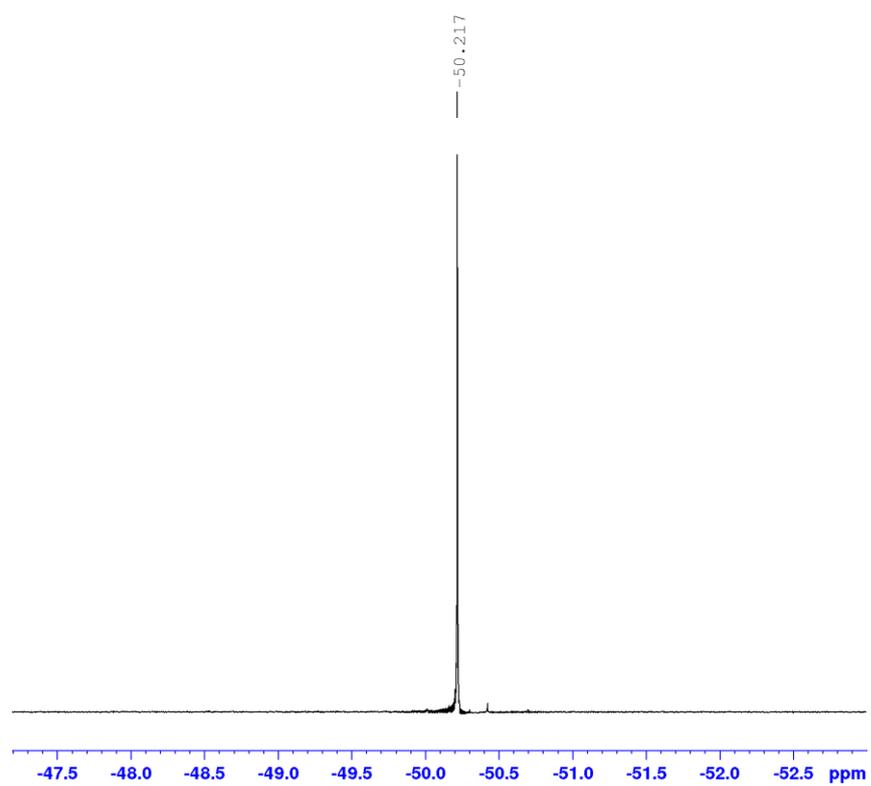
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):



^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3):



Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sinem-Fatma Schmiel
Geburtsdatum/-ort	05. März 1990 in Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

Studium

11/2015 – 04/2019	Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. Holger Butenschön mit dem Thema: „Neue Alkinylferrocene mit schwefelhaltigen Endgruppen“
04/2012 – 08/2015	Master-Studiengang Wirk- und Naturstoffchemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Master of Science Master-Arbeit: „Untersuchungen zu Ferrocen-basierten molekularen Drähten mit Schwefel-Kontaktstellen“
10/2009 – 05/2012	Bachelor-Studiengang Chemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Bachelor of Science Bachelor-Arbeit: „Extraktion von Sesquiterpenen aus wässrigen Matrices“

Schulbildung

08/2003 – 06/2009	Helene-Lange-Schule (Gymnasium) Schulabschluss: Abitur
-------------------	---

Wissenschaftliche Beiträge

Konferenzbeiträge

Poster Präsentation,
13th Ferrocene Colloquium, **2015**, Leipzig – Deutschland.

Poster Präsentation,
11th NanoDay, **2015**, Hannover – Deutschland.

Poster Präsentation,
Leibniz Symposium, **2016**, Hannover – Deutschland.

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

Vortrag und Poster Präsentation,
Iron in Functional Materials – Symposium, **2016**, Hannover – Deutschland.

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

Poster Präsentation,
Leibniz Symposium, **2017**, Hannover – Deutschland.

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

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

Well, nobody's perfect.

Some like it hot