

Alkynylferrocene als Bausteine molekularer Drähte

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

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Ingmar Baumgardt

geboren am 27.09.1976, in Hameln

2008

Referent:	Prof. Dr. H. Butenschön
Korreferent:	Prof. Dr. M. Boysen
Tag der Promotion:	09.10.2008

Meinen Eltern

Tamdiu discendum est quamdiu nescias: si proverbio credimus, quamdiu vivas.

(Solange muss gelernt werden, wie du unwissend bist: Wenn wir dem Sprichwort glauben, solange du lebst.)

Seneca (Epistulae morales LXXVI, 3)

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2005 bis Mai 2008 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die ständige Hilfsbereitschaft und das stete Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. M. Boysen danke ich für die Übernahme des Korreferats.

An die (ehemaligen) Mitglieder des Arbeitskreises von Herrn Prof. Butenschön Dr. Nikolai Vinokurov, Dr. Karin Kirleis, Stefanie Kohser, Dipl.-Chem. Marc Vollmann, Dipl.-Chem. Bianka Muschalek, Dr. Zhirong Zhao-Karger, Dipl.-Chem. Björn Kühn, Dipl.-Chem. Jingxiang Ma, M. Sc. Evelyne Kluser, M. Sc. Osama Habib, Dr. Tamer Ezzat, Dipl.-Chem. Georg Werner, cand. chem. Monika Pfennig, cand. chem. Rebecca Ulc und Fernando Sotoca Usina geht mein Dank für die gute Zusammenarbeit, das angenehme Arbeitsklima sowie interessante fachliche Diskussionen.

Ganz besonders möchte ich mich bei Dr. Karin Kirleis und Stefanie Kohser für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Für moralische Unterstützung und Motivation geht mein Dank an Nils Geisel.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der spektroskopischen Abteilung für das Engagement und ihre Hilfe bedanken, insbesondere bei Frau Dagmar Körtje, Frau Monika Rettstadt, Dr. Edgar Hofer sowie bei Dipl.-Chem. Mihail Astratov, Rainer Nöthel und Dr. Gerald Dräger.

Dr. Michael Wiebcke (Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover) gilt mein Dank für seine ständige Hilfsbereitschaft und sein Verständnis bei der Anfertigung von Kristallstrukturanalysen.

Bei (meinen ehemaligen PraktikantInnen) Rabea Grisat, Florian Waltz, Miriam Lübbecke, Nora Grotstück, Jessica Scharff, Florian Bittner, David Bakhtiari, Konstantin Poscharny, Jana Franke und Aslı Akuc bedanke ich mich für ihre Hilfe während ihres Praktikums.

Den Mitgliedern aller Arbeitskreise im Institut für Organische Chemie danke ich für die Unterstützung und die gute Zusammenarbeit.

Meinen Fußball-Kollegen vom Freitag Nachmittag danke ich für zahllose Stunden mit dem runden Leder.

Ein besonderer Dank für die stete Unterstützung gilt meinen Eltern und meiner Schwester Verena.

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 21.08.2008

Ingmar Baumgardt

Abstract

Alkynylferrocene als Bausteine molekularer Drähte

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Synthese verschiedener Bausteine vorgestellt, deren Kupplung zu Ferrocen-basierten molekularen Drähten führen. Das Konzept entspricht einem Baukastenprinzip, nach welchem die unterschiedlichen Kupplungspartner miteinander kombiniert werden und auf diese Weise in kurzer Zeit eine Vielzahl neuer, auf Alkynylferrocenderivaten basierender molekularer Drähte entstehen kann.

Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen wie die NEGISHI- und SONOGASHIRA-Reaktion nahmen eine zentrale Rolle in der Entwicklung der Bausteine sowie der Zielmoleküle ein. Für einige wichtige Ausgangsverbindungen zeigte sich die Mikrowellen-unterstützte NEGISHI-Kupplung als besonders wertvoll, da Zeit eingespart werden konnte und Ausbeuten enorm verbessert werden konnten. Außerdem wurden auf diesem Weg einige neue Ferrocenderivate dargestellt.

Erstmals gelang es, molekulare Drähte zu synthetisieren, die drei Ferrocen-Einheiten enthalten. Zusätzlich konnten drei verschiedene aromatische Einheiten in einem Molekül miteinander verbunden werden.

Neben der Synthese und Charakterisierung der neuen Bausteine und molekularen Drähte wurden diese mit Hilfe cyclovoltammetrischer Messungen auf ihr Redoxverhalten untersucht.

Daneben wurde versucht, Ferrocen durch das isoelektronische Cyclopentadienyl-(cyclobutadien)cobalt-Fragment zu ersetzen. Hier wurden einige neue Cobalt-Komplexe dargestellt, die als Vorstufen für die Synthese von molekularen Drähten angesehen werden, die auf Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexen basieren.

Ferrocenderivate ■ molekulare Drähte ■ NEGISHI-Kupplung ■ SONOGASHIRA-Kupplung ■ Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt ■ Cyclovoltammetrie

Abstract

Alkynylferrocenes as Building Blocks for Molecular Wires

In this research project the synthesis of new building blocks based on ferrocene is presented. Following the concept of a building block principle, new ferrocene based molecular wires can be obtained by combining different coupling partners in a short time and a great number.

Palladium catalyzed cross coupling reactions like the NEGISHI or the SONOGASHIRA reaction were of great importance to get access to the building blocks and to the target molecules. Many of these reactions could be accelerated by the use of microwave supported synthesis. Especially the microwave supported NEGISHI reaction proved to be a powerful tool for the preparation of many new derivatives of ferrocene. Well known ferrocene based compounds could be obtained in much higher yield and in considerably shorter reaction times by this method.

For the first time it was possible to synthesize ferrocene based molecular wires with three ferrocene units in one molecule. In addition, three different types of aromatic units could be combined and linked in one molecular wire.

Within the synthesis and characterization of the building blocks and molecular wires cyclic voltammetry was used as a valuable tool to investigate the electrochemical behaviour of the new compounds.

In a side project the question was to be answered, whether ferrocene could be substituted by the isoelectronic cyclopentadienyl(cyclobutadiene)cobalt fragment. It was possible to prepare some new cobalt complexes being regarded as precursors for molecular wires based on cyclopentadienyl(cyclobutadiene)cobalt complexes.

Ferrocene derivatives ■ molecular wires ■ NEGISHI coupling ■ SONOGASHIRA coupling
■ cyclopentadienyl(cyclobutadiene)cobalt ■ cyclic voltammetry

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

α	Durchtrittsfaktor
A	Elektrodenoberfläche
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
AE	Arbeits Elektrode
AFM	Rasterkraftmikroskop
APT	Attached Proton Test
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
arom.	aromatisch
ATR	Attenuated Total Reflection
ber.	berechnet
br	breit
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
C	Celsius
ca.	circa
CAN	Cer-Ammoniumnitrat
Cb	Cyclobutadien
cm	Zentimeter
¹³ C-NMR	¹³ C Nuclear Magnetic Resonance
C_n	Oberflächenkonzentration von n
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie oder Cyclovoltammogramm

δ	chemische Verschiebung
d	Tag
d	Dublett (im NMR-Spektrum)
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
d_{ber}	berechnete Dichte
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCE	Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
d. h.	das heißt
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DIPA	Diisopropylamin
DMA	Dimethylacetamid
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	Diphenylphosphinoethan
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen
EA	Elementaranalyse
EDTA	Ethylendiammintetraessigsäure
EE	Essigester
E^0	Standardpotential
E_A, E_K	Anodisches/Kathodisches Potential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
ESI	Electron spray ionization
Et	Ethyl
<i>F</i>	Faraday-Konstante
FcH	Ferrocen
FPT	Freeze-Pump-Thaw
GE	Gegenelektrode
gef.	gefunden

ges.	gesättigt
Gew. %	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
GHz	Gigahertz
h	Plancksches Wirkungsquantum
h	Stunde
Hal	Halogenid
$^1\text{H-NMR}$	^1H Nuclear Magnetic Resonance
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
Hz	Hertz
i. A.	im Allgemeinen
i_K, i_A	kathodischer, anodischer Strom
inkl.	inklusive
^iPr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
i. V.	im Vakuum
J	Kopplungskonstante
j_A	Stromdichte oder Ladungsfluss an der Elektrode
K	Kelvin
k^0	Standardgeschwindigkonstante für den heterogenen Durchtritt
Kap.	Kapitel
konz.	konzentriert
L	Ligand
lat.	lateinisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LOR 3B	Lift-Off-Resist 3B (Photolack)
m	Multipllett (im NMR-Spektrum)
μ	Absorptionskoeffizient
M	Molar
M^+	Molekülion (im MS-Spektrum)
Me	Methyl
MeOH	Methanol

mL	Milliliter
mmol	Millimol
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
MW	Mikrowellen
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis (Massenspektrometrie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (im IR-Spektrum)
ν	Vorschubgeschwindigkeit
n	Anzahl der übertragenen Elektronen
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
o.	oder
OAE	Oligoarylethynylene
PE	Petrolether
Pent	Pentyl
Ph	Phenyl
pm	Pikometer
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million (im NMR-Spektrum)
R	universelle Gaskonstante
R	organischer Rest
RE	Referenzelektrode
Red.	Reduktion
s	stark (im IR-Spektrum)
s	Singulett (im NMR-Spektrum)
s	Sekunde
s.	siehe
SC	Säulenchromatographie
Schmp.	Schmelzpunkt
SCE	Saturated Calomel Electrode

SEM	Rasterelektronenmikroskop
sog.	sogenannt
STM	Rastertunnelmikroskop
s. u.	siehe unten
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett (im NMR-Spektrum)
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TEA	Triethylamin
Tf	Trifluormethylsulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N,N</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSE	Trimethylsilylethin
u. a.	unter anderem
<i>V</i>	Volumen
VE	Valenzelektron
vgl.	vergleiche
w	schwach (im IR-Spektrum)
W	Watt
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
<i>Z</i>	Anzahl der Formeleinheiten
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	14
1.1	Das Ende des MOOREschen Gesetzes ?	14
1.2	Probleme der Miniaturisierung	15
1.3	Molekulare Elektronik als Alternative zur Silizium-basierten Halbleitertechnik	15
1.4	Definition „Molekulare Elektronik“	17
1.5	Ferrocen und Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexe	20
1.5.1	Ferrocen	20
1.5.2	Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexe	21
2	ZIELSETZUNGEN UND AUFGABENSTELLUNG	24
3	HAUPTTEIL: Ergebnisse und Diskussion	27
3.1	Literaturbekannte molekulare Drähte, Schalter und Speicher	27
3.1.1	Oligophenylethyne (OPEs) und Oligo(2,5-thienylene)ethylyene	27
3.1.2	Porphyrine.....	29
3.1.3	Catenane	31
3.1.4	Organometall-Komplexe	32
3.1.5	<i>Exkurs:</i> Cyclovoltammetrie	34
3.2	Molekulare Drähte auf Basis von Ferrocen	41
3.2.1	1,1'-Diodferrocen (34) und 1,1'-Dibromferrocen (41).....	45
3.2.2	1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (44).....	46
3.2.2.1	Kupplung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Ferrocen.....	46
3.2.2.2	1,1'-Bisarylferrocene über Arylcyclopentadiene nach PAUSON	47
3.2.2.3	Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen	49
	A) STILLE-Kupplung	51
	B) SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung	52
	C) NEGISHI-Kupplung	53
3.2.2.4	<i>Exkurs:</i> Mikrowellen in der synthetischen organischen Chemie.....	62
3.2.3	SONOGASHIRA-Reaktion.....	64

3.2.3.1	1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (61).....	66
3.2.3.2	1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen (77).....	69
3.2.3.3	1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (62a), 1,1'- Bis(2,5-dimethoxy-4-ethynylphenyl)ferrocen (80), 1-[2,5-Dimethoxy-4- (trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (62b).....	71
3.2.3.4	1,1'-Bis{2-[5-(trimethylsilyl)ethynyl]thienyl}ferrocen (65a), 1,1'-Bis[2-(5- ethynyl)thienyl]ferrocen (81), {2-[5-(trimethylsilyl)ethynyl]thienyl}ferrocen (65b)	72
3.2.4	„Iod-Problematik“ und alternative Syntheseroute	75
3.2.4.1	1-Brom-1'-(2,2-dibromethenyl)ferrocen (85)	77
3.2.4.2	1-Brom-1'-(bromethinyl)ferrocen (86), 1-Brom-1'-ethynylferrocen (83)	78
3.2.5	Alligator Clips	80
3.2.5.1	1-Iod-4- <i>tert</i> -butylsulfanylbenzol (93) ^[78]	81
3.2.5.2	1-Iod-1'-[4-(<i>tert</i> -butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (96) ^[34]	82
3.2.6	Baukastenprinzip	83
3.2.7	Synthese der molekularen Drähte	87
3.2.7.1	1,1'-Bis[4-(<i>tert</i> -butylsulfanyl)phenyl]ferrocen (60)	87
3.2.7.2	1,1'-Bis[4-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenyl)ethynylphenyl]ferrocen (98)	90
3.2.7.3	1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenyl)ethynylphenyl]ferrocen (99).....	92
3.2.7.4	1,1'-Bis{2-[5-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenylethynyl)]thienyl}ferrocen (104).....	95
3.2.7.5	1,1'-Bis{[4-(1-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]- phenyl}ferrocen (105a), 1-{4-[1-(4- <i>tert</i> -Butylsulfanylphenylethynyl)-1'- ethynylferrocenyl]phenyl}-1'-(4-ethynylphenyl)ferrocen (105b)	97
3.2.7.6	1,1'-Bis{2-[5-(1-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]- thienyl}ferrocen (106)	103
3.2.7.7	Kupplung von 56 mit 1-Iod-1'-[4-(<i>tert</i> -butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (107).....	105
3.3	Bausteine auf Basis von Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexen	107
3.3.1	Mechanismus	108
3.3.2	Konzept.....	111
3.3.3	Funktionalisierung des Cb-Ringes.....	113

3.3.4	Funktionalisierung des Cp-Ringes.....	113
3.3.5	Darstellung der Alkinbausteine.....	116
3.3.5.1	1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (131) ^[102]	117
3.3.5.2	1,2-Bis(4-bromphenyl)ethin (132) ^[103]	117
3.3.5.3	1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (133) ^[104]	118
3.3.6	Darstellung von Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexen.....	119
3.3.6.1	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (135a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(trimethylsilyl)-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (135b).....	119
3.3.6.2	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (137a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (137b)	121
3.3.6.3	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2-(4-bromphenyl)-4-(4-trimethylsilylethynylphenyl)cyclobutadien]cobalt (138)	125
3.3.6.4	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (139a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (139b).....	127
3.3.6.5	(η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (140a) und (η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (140b)	128
3.3.6.6	(η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (141a) und (η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (141b).....	129
3.3.6.7	(η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (147a) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenyl]cyclobutadien]cobalt (147b)	131
3.3.6.8	(η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,3-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-2,4-diphenylcyclobutadien}cobalt (148a) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,2-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-3,4-diphenylcyclobutadien}cobalt (148b)	133
3.3.6.9	(η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2,3,4-tetrakis(4-bromphenyl)-cyclobutadien]cobalt (150)	135

3.3.6.10	Versuch der Dimerisierung von 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (133) mit Bis(triphenylphosphin)(η^5 -methoxycarbonylcyclopentadienyl)cobalt (146)	136
3.4	(Bis)-Alkynylferrocen-Derivate als Alkinbausteine für die Darstellung von CpCbCo-Komplexen	137
3.4.1	Versuche zur Dimerisierung von Bisalkynylferrocen-Derivaten mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (12)	139
3.4.1.1	Versuch der Umsetzung von 1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethinylphenyl]ferrocen (61) mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (12) (<i>intermolekular</i>).....	139
3.4.1.2	Versuch der Umsetzung von 1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethinylphenyl]ferrocen (61) mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (12) (<i>intramolekular</i>)	140
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	142
5	EXPERIMENTELLER TEIL	145
5.1	Allgemeines	145
5.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 1:NEGISHI-Kupplungsreaktionen unter Mikrowellenbestrahlung	148
5.2	1,1'-Diodferrocen (34) ^[42]	148
5.3	1,1'-Dibromferrocen (41) ^[42]	149
5.4	1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (42) ^[56]	150
5.5	1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (44) ^[45e]	151
5.5.1	Variante A	151
5.5.2	Variante B	151
5.5.3	Variante C (AAV 1).....	152
5.6	1,1'-Bis(4-fluorphenyl)ferrocen (57) ^[59a]	152
5.7	1,1'-Bis(4-methoxyphenyl)ferrocen (58) ^[45b]	153
5.8	1,1'-Bis(4-ethoxycarbonylphenyl)ferrocen (59) ^[59b]	154
5.9	1,1'-Bis(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenyl)ferrocen (60)	154
5.10	1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethinylphenyl]ferrocen (61) und 1-[4-(Trimethylsilyl)ethinylphenyl]-1'-(4-ethinylphenyl)ferrocen (75)	155
5.10.1	Variante A (Ölbad)	155
5.10.2	Variante B (AAV 1).....	156

5.11	1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (62a) und 1-[2,5-Dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (62b)	157
5.12	1-Brom,1'-(4-nitrophenyl)ferrocen (63)	158
5.13	1,1'-Bis(5-brom-2-thienyl)ferrocen (64).....	159
5.14	1,1'-Bis{2-[5-(trimethylsilylethynyl)thienyl]}ferrocen (65a) und 1-[2-(5-trimethylsilylethynyl)thienyl]ferrocen (65b).....	160
5.15	1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen (77).....	161
5.15.1	Variante A	161
5.15.2	Variante B	161
5.16	1'-(4-Bromphenyl)-1-(4-ethynylphenyl)ferrocen (78).....	162
5.17	1,1'-Bis(2,5-dimethoxy-4-ethynylphenyl)ferrocen (80)	163
5.18	1,1'-Bis[2-(5-ethynyl)thienyl]ferrocen (81).....	164
5.18.1	Variante A	164
5.18.2	Variante B	164
5.18.3	Kristallstrukturanalyse von 81	165
5.19	1-Bromferrocen-1'-carbaldehyd (84) ^[76]	166
5.20	1-Brom-1'-(2,2-dibromethenyl)ferrocen (85)	166
5.21	1-Brom-1'-(bromethinyl)ferrocen (86)	167
5.22	1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (94) ^[84]	168
5.23	1-Iod-1'-ethinylferrocen (95) ^[84]	169
5.24	1-Iod-1'-[4-(<i>tert</i> -butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (96) ^[34]	169
5.25	1,1'-Bis[4-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (98).....	170
5.25.1	Variante A	170
5.25.2	Variante B	170
5.26	1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (99).....	171
5.27	1,1'-Bis{2-[5-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenylethynyl)]thienyl}ferrocen (104).....	172
5.28	1,1'-Bis{[4-(1-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethinylferrocenyl)-phenyl]ferrocen (105a) und 1-{4-[1-(4- <i>tert</i> -Butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethinylferrocenyl]phenyl}-1'-(4-ethinylphenyl)ferrocen (105b)	174
5.29	1,1'-Bis{2-[5-(1-(4- <i>tert</i> -butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethinylferrocenyl)-thienyl]}ferrocen (106)	176
5.30	1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (131) ^[102]	177

5.31	1,2-Bis(4-bromphenyl)ethin (132) ^[103]	177
5.32	1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (133) ^[104]	178
5.33	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (135a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(trimethylsilyl)-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (135b).....	179
5.34	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (137a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (137b)	180
5.34.1	Kristallstrukturanalyse von 137a	181
5.35	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2-(4-bromphenyl)4-(4-trimethylsilylethynylphenyl)cyclobutadien]cobalt (138)	182
5.36	(η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (139a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (139b).....	183
5.37	(η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (140a) und (η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (140b)	184
5.38	(η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (141a) und (η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (141b).....	185
5.39	(η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,3-diphenyl-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (147a) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2-diphenyl-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (147b)	186
5.40	(η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,3-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-2,4-diphenylcyclobutadien]}cobalt (148a) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,2-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-3,4-diphenylcyclobutadien]}cobalt (148b).....	187
5.41	(η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2,3,4-tetrakis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (150)	188
6	LITERATURVERZEICHNIS	190

1 EINLEITUNG

1.1 Das Ende des MOOREschen Gesetzes ?

Computer und allgemein elektronische Bauteile wie Transistoren oder Dioden sind heutzutage allgegenwärtig und wohl kaum noch aus unserem Leben wegzudenken. Verfolgt man den rapiden Fortschritt vom ersten Chip 1958 (Texas Instruments und parallel Fairchild)^[1] mit vier Transistoren bis hin zum High-End-Computer von heute (2 Mrd. Transistoren pro Chip, „Tukwila“)^[2a], erscheint es paradox, dass diese Entwicklung in zehn oder zwanzig Jahren stagnieren sollte.

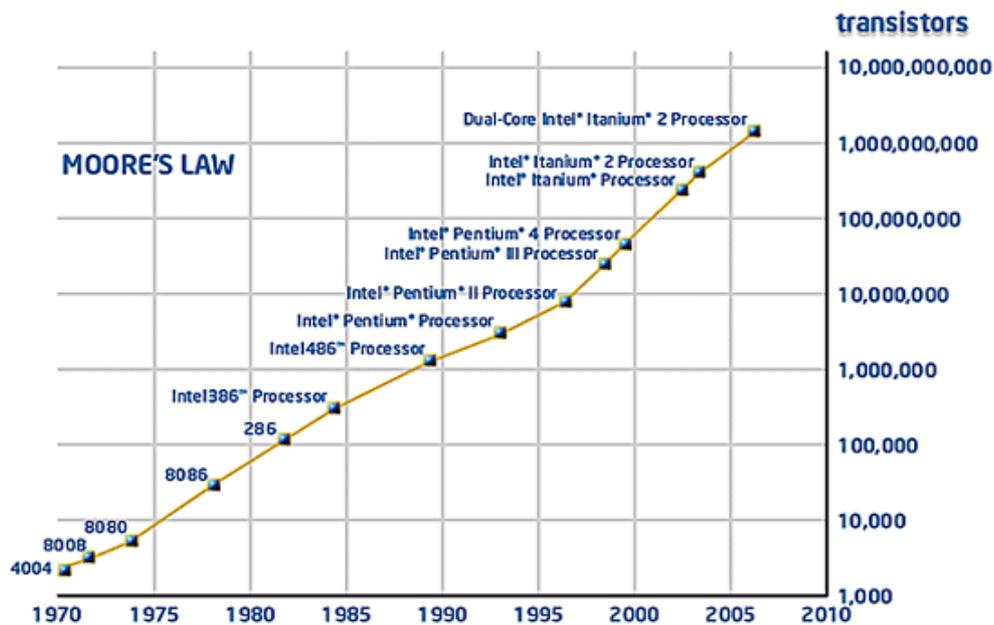


Abb. 1.1-1: Zeitliche Entwicklung der Transistoren pro Chip nach dem Gesetz von MOORE^[2a]

Dies würde auch im Widerspruch zu der von MOORE bereits 1965 aufgestellten Gesetzmäßigkeit („Moore's Law“) stehen, dessen Grundaussage ist, dass sich die Anzahl an Transistoren auf einem handelsüblichen Prozessor alle 12-18 Monate verdoppelt (siehe Abb. 1.1-1).^[3] Der Intel-Mitbegründer MOORE sagte jedoch auf dem *Intel Developer Forum 2007* selbst das Ende seines Gesetzes voraus, da man in 10 oder 15 Jahren an „etwas Fundamentales stoßen werde“.^[4] Denn die auf Siliziumchips basierende Halbleitertechnik

wird dann ihre physikalischen Grenzen erreichen, so dass der Miniaturisierung Einhalt geboten wird (aktueller Stand Juli 2008: 45 nm-Fertigungstechnik, Intel bzw. AMD^[2]).

1.2 Probleme der Miniaturisierung

Das heutzutage angewandte industrielle Verfahren, um die immer kleiner werdenden Strukturen auf dem Siliziumwafer zu erzeugen, ist die optische Lithographie mit Wellenlängen von 193 bis 157 nm (deep ultraviolett). Ein limitierender Faktor ist das Auflösungsvermögen. Es müssen nicht nur geeignete Lichtquellen zur Erzeugung gefunden werden, sondern auch die entsprechenden Optiken.^[5] Die Verwendung der Extrem-Ultraviolett-Technik (EUV, $\lambda = 13.5$ nm) ist eine Möglichkeit, um das Auflösungsvermögen weiter zu verbessern.^[6] Andere Lithographie-Verfahren wie z. B. die Elektronenstrahl- (EBL) oder Röntgenstrahl-Lithographie scheiden für die industrielle Anwendung aufgrund der langsamen Schreibgeschwindigkeit aus.

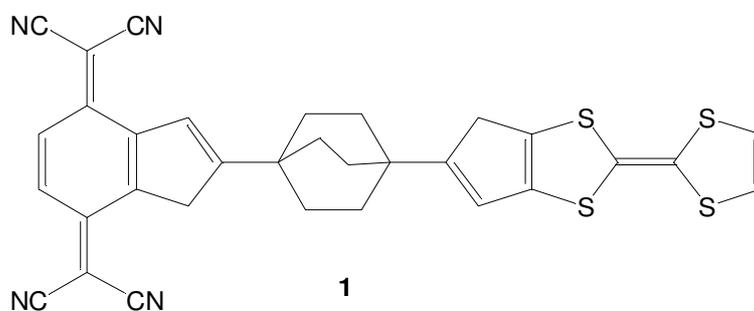
Außer den Komponenten selber müssen auch deren Abstände zueinander verkleinert werden. Problematisch dabei ist die aus einer Oxidschicht bestehende Isolierung der Bauteile, die unter einer Dicke von 1.2 nm unwirksam wird.^[7] Elektromigration ist ein weiteres Problem, das insbesondere bei den Verbindungsstellen (Interkonnektoren) auftreten und zu Löchern in der Leiterbahn führen kann, was dazu führt, dass Metall aus dem Draht heraus gelöst wird. Die Folge ist der Ausfall der Leiterbahn. Der Effekt der Elektromigration ist stark temperaturabhängig.

Mit fortschreitender Miniaturisierung wird auch irgendwann eine Grenze erreicht werden, an der die Herstellungskosten für einen Computerchip nicht mehr durch den Verkauf gedeckt werden können und die Produktion damit einfach nicht mehr rentabel ist.

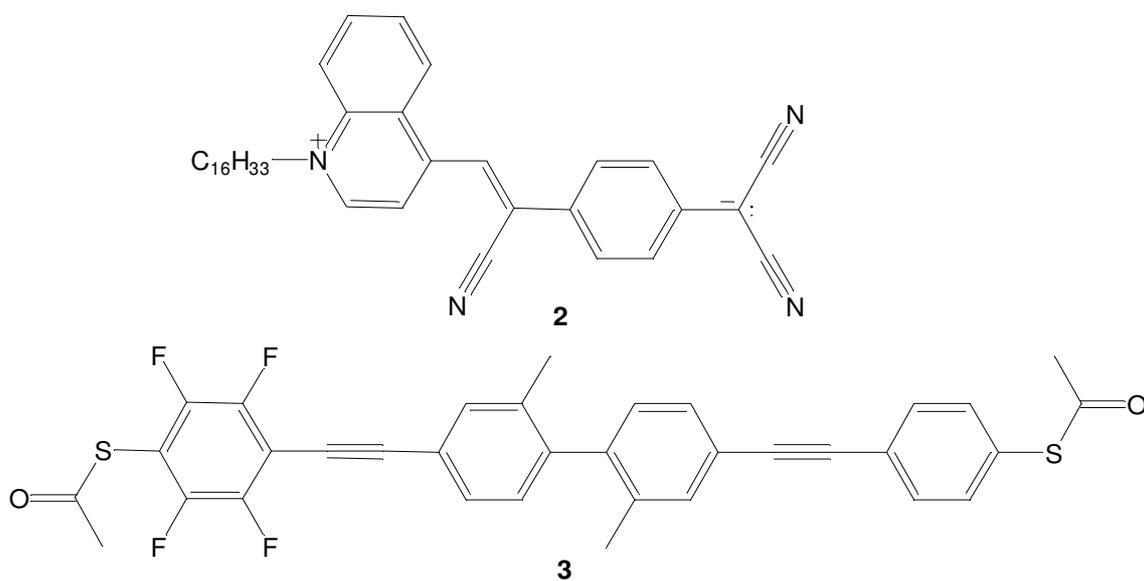
1.3 Molekulare Elektronik als Alternative zur Silizium-basierten Halbleitertechnik

Bereits 1959 schlug FEYNMAN in einer Rede am Caltech (Pasadena, USA) vor, Computerbauteile so zu miniaturisieren, dass sie in der Größenordnung von Molekülen lägen.^[8] In den 1970er Jahren gab es dann die ersten Ansätze zur Lösung dieses Problems auf „chemischem Wege“. AVIRAM und RATNER beschäftigten sich mit theoretischen

Überlegungen zu Donor-Akzeptor-Molekülen wie **1**. Durch Berechnungen für ein angelegtes Feld konnte ein Gleichrichtereffekt nachgewiesen werden.^[9] **1** verhält sich demnach wie eine Diode, d.h. bei angelegter Spannung fließt der Strom nur in einer Richtung, während in der anderen Richtung Isolationsverhalten auftritt.



Während die Arbeiten von RATNER und AVIRAM rein theoretischer Natur waren, konnte mit den Donor-Akzeptor-Molekülen **2** und **3** erstmals die Gleichrichterfunktion in einer experimentellen Messanordnung realisiert werden.^[10, 11]



1.4 Definition „Molekulare Elektronik“

Unter dem Begriff der Molekularen Elektronik^[12] ist ein interdisziplinäres Gebiet der Natur- und Technikwissenschaften zu verstehen, welches Chemie, Physik, Biologie und Ingenieurwissenschaften miteinander vereint. Ziel ist es, elektronische Bauteile wie Schalter, Dioden, Transistoren oder Speicherelemente auf molekularer Ebene zu gestalten, diese auf ihre physikalischen Eigenschaften (z. B. deren Leitfähigkeit) zu untersuchen und für spätere Anwendung in Bauelemente zu integrieren. Das noch junge Forschungsfeld der molekularen Elektronik befindet sich zur Zeit noch in der Grundlagenforschung, da viele Zusammenhänge kaum oder gar nicht verstanden sind.

Die Bereitstellung der in diesem Zusammenhang interessierenden Moleküle ist Aufgabe des Chemikers, dem nur synthesespezifische Grenzen gesetzt sind. Die molekularen Drähte oder Schalter können maßgeschneidert werden, d. h. der Chemiker hat Einfluss auf Stabilität, Länge bzw. Ausdehnung sowie auf die elektronischen Eigenschaften der Moleküle.

Damit ein Molekül die Funktion eines molekularen Drahtes übernehmen kann, muß es in der Lage sein, Elektronen von der einen zur anderen Seite zu transportieren. Realisiert wird dies durch ein (konjugiertes) π -System. Die zweite Grundvoraussetzung betrifft die Kontaktierung der Moleküle. Über sog. Alligator Clips wird der Kontakt zu einer Elektrode hergestellt. Dabei kann es sich z. B. um (geschützte) Thiole handeln, die sich aufgrund der kovalenten Bindung zu Gold oder Silber leicht an Oberflächen dieser Metalle aufbringen lassen. Auch andere funktionelle Gruppen wie Isonitrile oder Thiocyanate können als Alligator Clips verwendet werden.^[13]

Es gibt verschiedene Verfahren, um den Kontakt zwischen einem molekularen Draht und den Elektroden herzustellen. Bei der von MORELAND and EKIN 1985 entwickelten *MCB-Technik* (mechanically controllable break junction)^[14a, b] wird ein Metalle Draht, der mit einer Lösung des molekularen Drahtes beschichtet ist, zunächst von beiden Seiten mechanisch auseinander gebogen bis er bricht und scharfe Kontakte ausbildet. Dann wird das Lösungsmittel in einer Argonatmosphäre entfernt und die Bruchstellen wieder zueinander geführt, bis Leitfähigkeit gemessen werden kann und damit der Kontakt hergestellt ist (Abb. 1.4-1).^[14c]

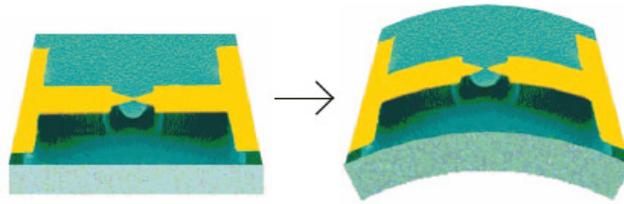


Abb. 1.4-1: Bruchkontakt-Technik^[14c]

Problematisch ist hier, dass ein genau definierter Abstand - nämlich die Länge des molekularen Drahtes - geschaffen werden muss, damit dieser „die Lücke füllt“ und es zu Leitfähigkeit kommt. Ein weiterer Nachteil dieser Methode ist, dass nicht mit Hilfe von Rastertunnel- (STM) bzw. Rasterkraftmikroskopen (AFM) festzustellen ist, ob sich genau ein Molekül zwischen den Elektroden befindet oder es mehrere Moleküle sind.

Ein vielversprechender Ansatz ist die Verwendung dünner (epitaktischer) Metallstrukturen auf isolierenden Oberflächen. Der Kontakt selbst wird in einem zweiten Schritt durch „kontrolliertes Durchbrennen“ per Elektromigration hergestellt. Als Metalle kommen dabei zur Zeit Gold,^[15a] Silber^[15b] oder Platin zum Einsatz.

In Abb. 1.4-2 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt: Nach Reinigung des Si(100)-Wafers durch Sauerstoff-Plasma und Eintauchen in 1%ige Fluorwasserstoff-Lösung wird ein Doppellack-System (LOR 3B und PMMA) aufgebracht („Spin-On“). Nachfolgende Belichtung und Entwicklung erzeugt eine freistehende Nanobrücke, die im nächsten Schritt als sog. Schattenmaske für die Aufdampfung der beiden Silberschichten dient. Es wird eine treppenartige 3D-Nanostruktur erhalten, nachdem im letzten Schritt („Spin-Off“) die Lacke entfernt wurden.^[16]

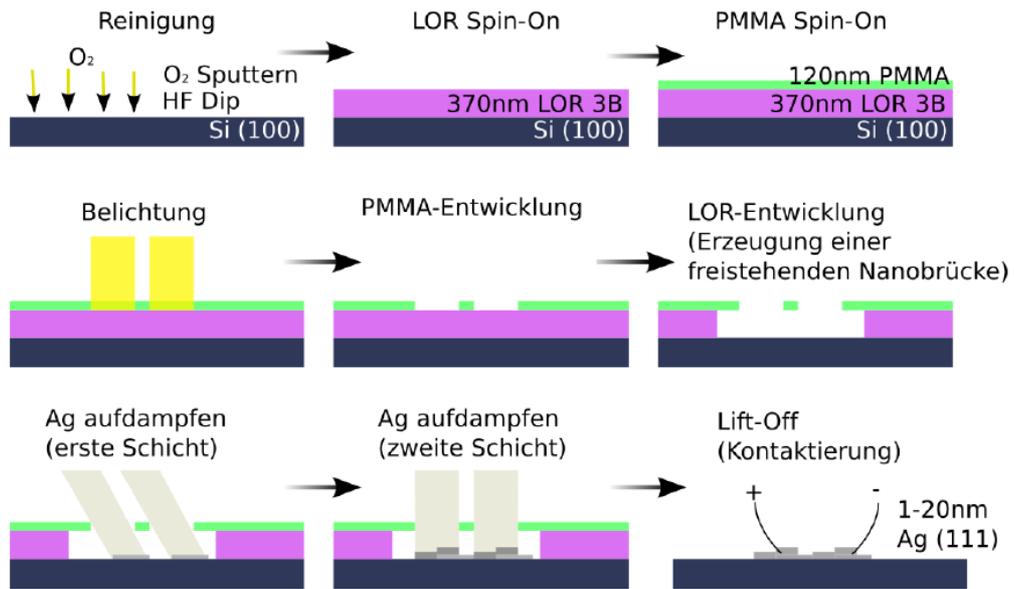


Abb. 1.4-2: Erzeugung von Ag-Nanostrukturen (schematisch)^[16]

Abb. 1.4-3 zeigt ein Rasterelektronenmikroskop-(SEM) Bild von einer Ag-Nanostruktur (vor dem „Durchbrennen“), die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist.^[16]

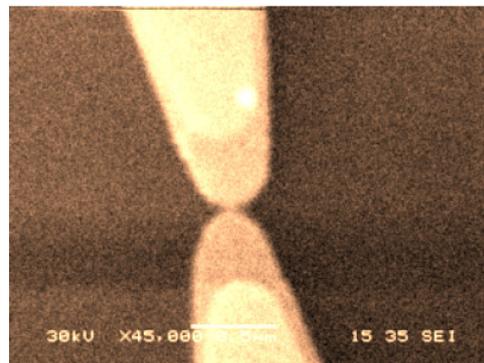
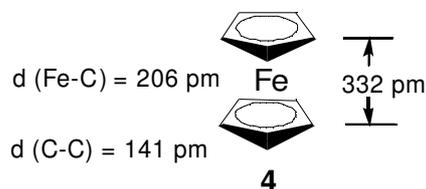


Abb. 1.4-3: SEM-Bild einer Ag-Nanostruktur^[16]

1.5 Ferrocen und Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexe

1.5.1 Ferrocen (4)



Mit der Entdeckung von Ferrocen (**4**) [Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] 1951/1952* von den beiden Forschergruppen um PAUSON und KEALY sowie MILLER, TEBBOTH und TREMAINE begann ein neues Zeitalter der modernen metallorganischen Chemie^[17, 18]. Nachdem von WILKINSON, WHOODWARD und WHITING sowie unabhängig davon FISCHER die Struktur des Ferrocens aufgeklärt worden war,^[19a, b] wurde der Begriff der *Sandwich*-Verbindungen eingeführt. Die mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie erstellte Strukturanalyse des Ferrocens zeigte, dass sich das Eisen in der Mitte der beiden Cyclopentadienyl- (Cp-) Liganden befindet, deren Abstand zueinander 332 pm beträgt.^[19a, b] Bei 25 °C nimmt Ferrocen die monokline Modifikation ein, in der die beiden Cp-Ringe ekliptisch zueinander stehen. Unterhalb von -109 °C kristallisiert Ferrocen in der triklinen, unterhalb -163 °C in orthorhombischer Modifikation. Weitere Metallocene wie u. a. Ruthenocen, Chromocen, Nickelocen und Cobaltocen wurden von WILKINSON und FISCHER synthetisiert.^[20] WHITING prägte den heutigen Namen *Ferrocen*, welcher sich aus *ferrum* (lat.: Eisen) und dem englischen Wort für Benzol, *benzene* zusammensetzt. Hiermit spiegelt sich auch der aromatische Charakter des Ferrocens wider: Es lässt sich (sogar um den Faktor 10^6 schneller als Benzol) über FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion acetylieren, geht elektrophile aromatische Substitutionen (VILSMEIER-Formylierung, Sulfonierung, Arylierung) und Metallierungen ein, von denen die Lithiierung, Mercurierung und Borylierung die wichtigsten sind.^[21] Typische Reaktionen wie Nitrierung oder direkte

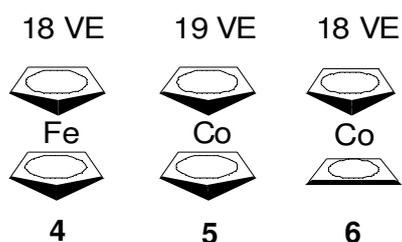
* Anmerkung: Die Publikation von MILLER et al. in *J. Chem. Soc.* war bereits 1951 eingereicht worden - und zwar bevor PAUSON et al. überhaupt Ferrocen synthetisiert hatten -, erschien aber erst im Februar 1952 und damit später als die von PAUSON und KEALY in *Nature*. Zudem berichtet PAUSON später in seinen Erinnerungen [*J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 3-6], dass die Gruppe um MILLER Ferrocen bereits seit 1948 hergestellt hatten.

Halogenierung, welche an Benzol stattfinden, führen [vermutlich über Oxidation des Eisen(II)] zur Zersetzung des Metallocens und können nicht angewendet werden.^[22] Ferrocen kann auch als dreidimensionales Analogon des Benzols bezeichnet werden, woraus sich besondere Eigenschaften ergeben, die später diskutiert werden.

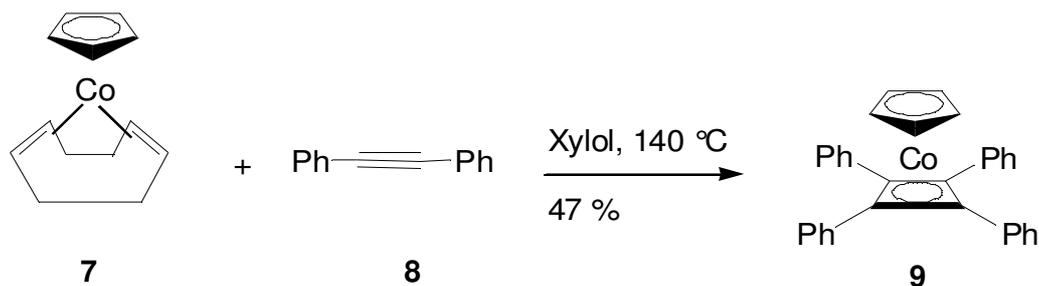
Statistiken über Publikationen der Ferrocenderivate der letzten vier Dekaden belegen, dass selbst 60 Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens ein großes Forschungsinteresse besteht und sogar ein enormer Anstieg zu verzeichnen ist.^[23] Ein Grund hierfür liegt in der außerordentlichen thermischen Stabilität des Ferrocens, dessen Redox-Eigenschaften und in seiner chemischen Vielseitigkeit. So ist das Einsatzgebiet weit gestreut und reicht von der Katalyse über die Materialwissenschaften bis hin zu Anwendungen in bioorganischer und medizinischer Chemie.^[23]

1.5.2 Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexe

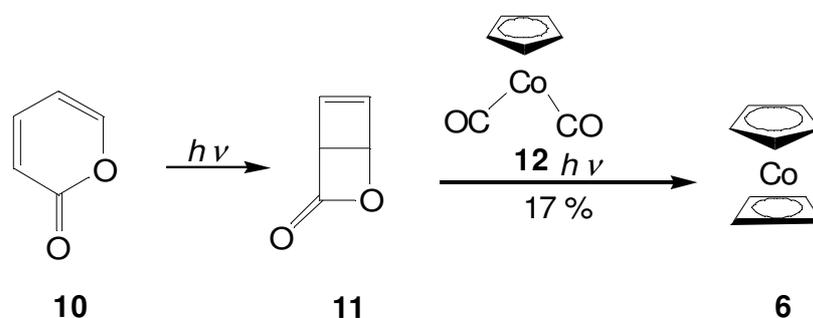
Cobalt besitzt aufgrund seiner Stellung im Periodensystem ein Valenzelektron (VE) mehr als Eisen. Das Analogon zu Ferrocen (**4**), Cobaltocen (**5**) ist demnach ein 19-Elektronen-Komplex und sehr unbeständig. Ersetzt man einen Cp-Liganden in Komplex **5** durch eine Cyclobutadien- (Cb-) Einheit, werden stabile 18-Elektronen-Komplexe wie **6** erhalten, die isoelektronisch zu Ferrocen sind.



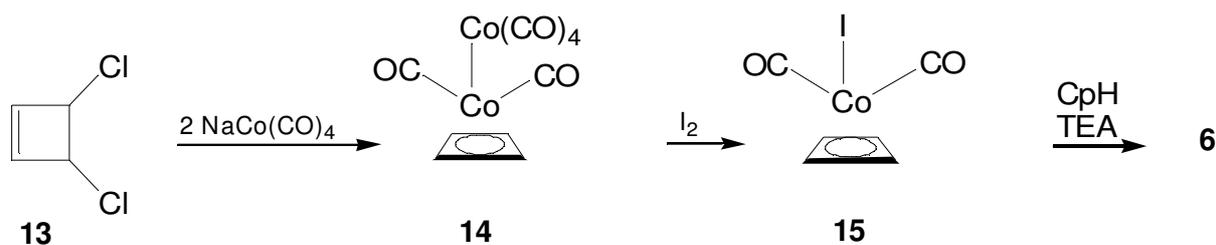
Der erste CpCoCb-Komplex, η^5 -Cyclopentadienyl(tetraphenylcyclobutadien)cobalt (**9**) wurde 1961 von NAKAMURA und HAGIHARA ausgehend von CpCo(COD) (**7**) und Diphenylethin (**8**) hergestellt.^[24]



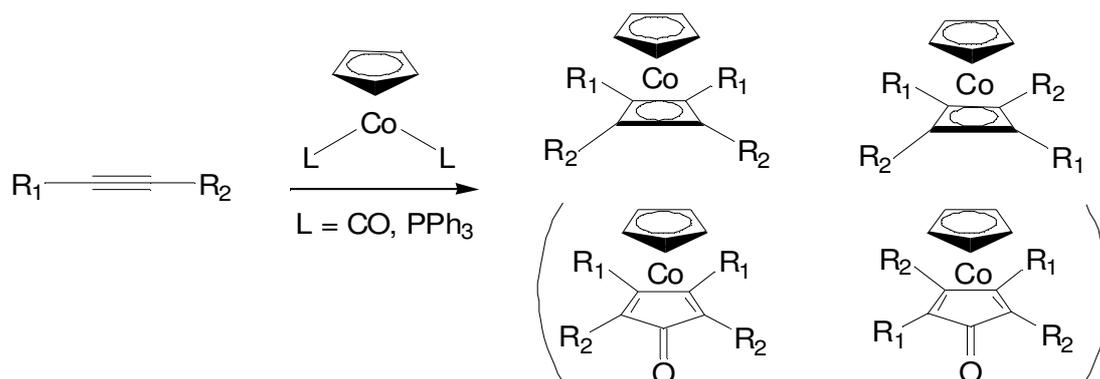
1967 gelang es ROSENBLUM und NORTH, η^5 -Cyclopentadienyl(η^4 -cyclobutadien)cobalt (**6**) durch photochemische Reaktion von Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**12**)^[25] mit Photo- α -pyron (2-Oxa-bicyclo[2.2.0]hex-5-en-3-on) (**11**) darzustellen, welches zuvor photochemisch aus α -Pyron (Oxacyclo-3,5-hexadien-2-on) (**10**) erzeugt worden war.^[26]



Zeitgleich gelangten AMIET und PETTIT über eine andere Synthese zu **6**:^[27]



Als weitere Cobalt-Quellen können Cobaltocen (**5**) oder Tris(triphenylphosphin)-cobalt(I)chlorid^[28] (**16**) eingesetzt werden. Werden unsymmetrische Alkine verwendet, ist ein Isomerengemisch des CpCoCb-Komplexes zu erwarten. Außerdem können bei Verwendung von CpCo(CO)₂ (**12**) die entsprechenden Cyclopentadien(cyclopentadienon)cobalt-Komplexe entstehen (Schema 1.5.2-1).^[29]



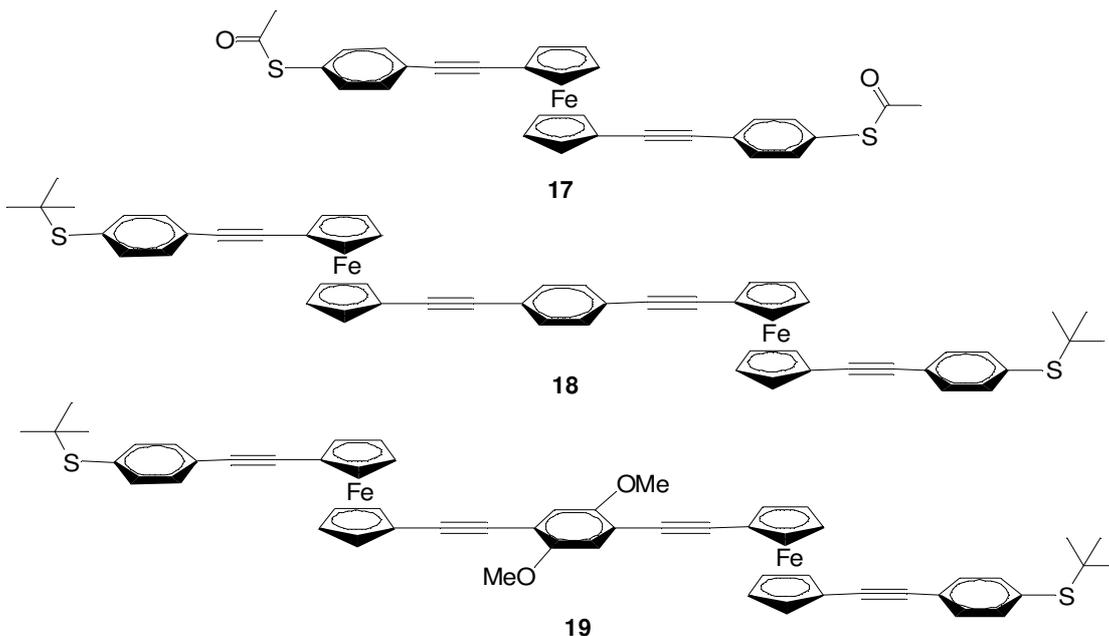
Schema 1.5.2-1: Mögliche Isomere sowie Cyclopentadienon-Komplexe

Wird ein Alkin in Gegenwart katalytischer Mengen an $CpCoL_2$ umgesetzt, werden als Folge einer Cyclotrimerisierung Benzolderivate erhalten (s. Kap. 3.3.1).^[30]

Cobalt-Komplexe wie **6** und **9** sind auch in ihren Eigenschaften denen der Ferrocenderivate ähnlich. Sie zeichnen sich durch eine außergewöhnliche Stabilität aus und halten Bedingungen wie Oxidation, Hydrolyse und thermischer Zersetzung stand.^[31] Auch die Chemie der Cobalt-Komplexe ist vergleichbar mit den Reaktionen, die für Ferrocen typisch sind.^[29] Im Gegensatz zu den überwiegend orangefarbenen bis roten Ferrocenderivaten sind die entsprechenden Cobaltkomplexe gelb bis braun gefärbt.

2 ZIELSETZUNGEN UND AUFGABENSTELLUNG

Oligoarylethylene (OAE) sind in der Literatur ausgiebig und gründlich behandelt worden und sind die Hauptvertreter organischer Verbindungen, die im Bereich der molekularen Elektronik als potentielle molekulare Drähte dienen (s. Kap. 3.1).^[13c, 32] Ersetzt man eine oder mehrere Aryl-Einheiten durch Ferrocen-Bausteine, so ist die Ausdehnung des gesamten Systems nicht mehr nur auf zwei Raumrichtungen begrenzt. Eine Folge daraus ist, dass diese dreidimensionalen Moleküle kaum zu Aggregatbildung neigen, was im Fall der planaren OAEs ein Problem sein kann. Weitere Vorteile sind die thermische als auch die Luft-Stabilität der Ferrocen-Derivate sowie das Vorhandensein eines Redox-Zentrums. Die metallorganischen Verbindungen bestehen aus linearen Aryl-Alkynyl-Einheiten, die über ein oder mehrere Ferrocen-Bausteine verknüpft sind. Aufgrund der freien Drehbarkeit um die Cyclopentadienyl-Eisen-Cyclopentadienyl-Achse können derartige Verbindungen als „molekularer Zollstock“ angesehen werden. Um die maßgeschneiderten Moleküle später an Metalloberflächen kontaktieren zu können, werden als Endgruppen („alligator clips“) (geschützte) Thiol-, Thiocyanato-, Nitril- oder Isonitril-Gruppen eingeführt.



Schema 2-1: Molekulare Drähte **17-19**^[33, 34]

2005 bzw. 2007 synthetisierte BUTENSCHÖN mit **17**^[33] bzw. **18** und **19**^[34] (Schema 2-1) die ersten molekularen Drähte dieser Art. Ziel dieser Arbeit ist es, neue molekulare Drähte nach einem Baukasten-Prinzip, basierend auf Ferrocen, zu synthetisieren und diese auf ihre elektronischen Eigenschaften (insbesondere Redox-Verhalten, Leitfähigkeit) zu untersuchen.

Wünschenswert wäre es, molekulare Drähte mit mehr als einer Ferrocen-Einheit darzustellen, um das Prinzip des „molekularen Zollstockes“ zu erweitern. Man kann erwarten, dass die Kontaktierung des Zielmoleküls über die „alligator clips“ an Metalloberflächen in Form zweier Elektroden deutlich vereinfacht wird, indem sich das Molekül an die durch die Elektrodengeometrie vorgegebenen Abstände anpassen kann (Abb. 2-1). Es soll außerdem untersucht werden, inwieweit es möglich ist, das isoelektronische CpCbCo-Fragment gegen Ferrocen zu ersetzen und/oder beide metallorganischen Spezies miteinander zu kombinieren. Mithilfe cyclovoltammetrischer Messungen sollen die elektrochemischen Eigenschaften der Zielmoleküle untersucht werden, um Aussagen über das Redoxverhalten machen zu können.

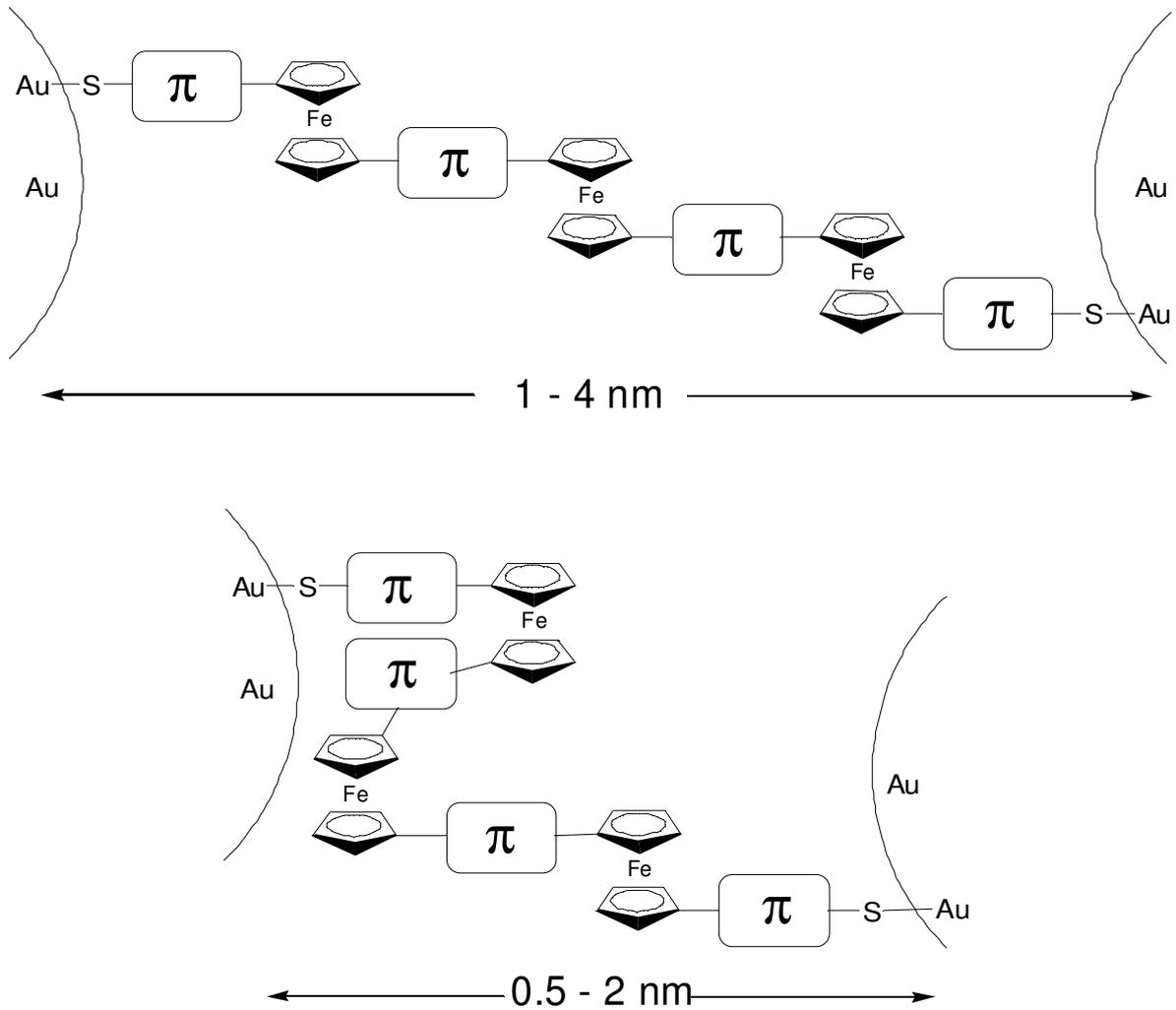


Abb. 2-1: Zollstockprinzip: Längenanpassung an Elektrodengeometrie

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. H. PFNÜR und PD Dr. C. TEGENKAMP (Institut für Festkörperphysik, Leibniz Universität Hannover) sowie mit Prof. H. MENZEL (Institut für Technische Chemie, Technische Universität Braunschweig) ist geplant, die molekularen Drähte auf Gold- und Silberoberflächen aufzubringen und ggf. zwischen zwei Elektroden zu kontaktieren.

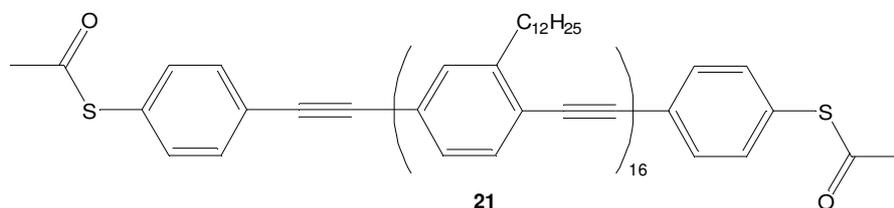
3 HAUPTTEIL: Ergebnisse und Diskussion

3.1 Literaturbekannte molekulare Drähte, Schalter und Speicher

Die folgenden Abschnitte sollen einen kurzen Überblick über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der molekularen Elektronik geben. Die Einteilung erfolgt nicht nach dem Funktionsprinzip, sondern nach den unterschiedlichen Verbindungsklassen.

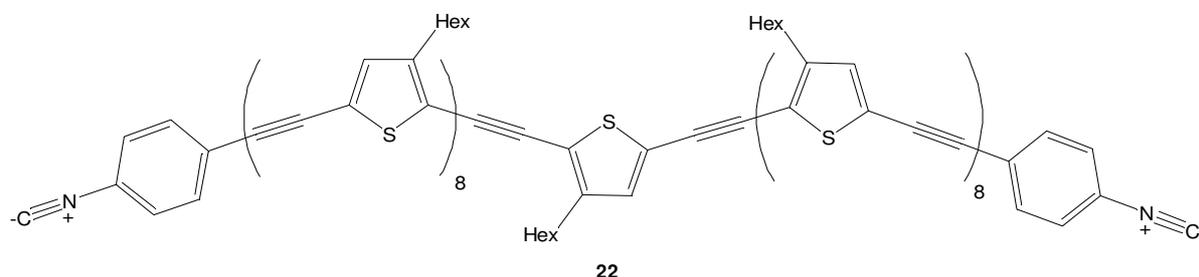
3.1.1 Oligophenylethyne (OPEs) und Oligo(2,5-thienylen)ethyne

Die Oligophenylethyne und die Oligo(2,5-thienylen)ethyne sind die am besten und intensivsten erforschten Verbindungsklassen. Herausragende Arbeiten wurden von TOUR geleistet, der mit **21** einen molekularen Draht darstellen konnte, dessen Länge ca. 13 nm beträgt.^[35a, b] Als Ankergruppen fungieren die Thioacetyl-Gruppen. Die langen Alkylketten an der 2-Position jeder Monomereinheit in **21** dienen dazu, die Löslichkeit des Oligomers zu verbessern. Durch wiederholende Reaktionssequenzen bestehend aus Iodierung, Entschützung und Palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktion konnte das Oligomer mit 16 Monomereinheiten aus nur drei verschiedenen Bausteinen dargestellt werden. Die Synthese gelang sowohl in Lösung als auch durch Polymer-Unterstützung (Chloromethyl Polystyrol). Das konjugierte Oligomer **21** konnte über die Thioacetyl-Einheiten erfolgreich an Goldoberflächen kontaktiert werden und zeigte hohe Leitfähigkeit.^[35a, b]



Die (über Kraftfeldrechnungen) ermittelte Länge des aus (2,5-Thienylen)ethylen-Einheiten bestehenden Oligomers **22** beträgt 11 nm.^[35c] In **22** sind Alligator Clips in Form der Isonitrilgruppen vorhanden. Um das Löslichkeitsverhalten zu verbessern, wurden Hexylgruppen eingeführt. Das gesamte System ist aufgrund der gewinkelten Thiophen-

Struktur nicht so starr wie das auf OPEs basierende in **21**. Untersuchungen ergaben, dass **22** im neutralen Zustand nicht vollständig konjugiert ist (Isolationsverhalten), durch elektrochemische Oxidation zu kationischen Spezies jedoch vollständige Konjugation erreicht werden kann (Leitungsverhalten). Diese Oxidation wird als ECE Prozess beschrieben (s. Kap. **3.1.5**), in welchem zunächst ein Elektron entfernt (E) und dadurch eine geometrische Änderung der Struktur zu einem vollständig konjugierten System hervorgerufen wird (C). Die Delokalisierung der positiven Ladung erlaubt die nachfolgende Entfernung eines zweiten Elektrons (E) beim selben Potential, so dass ein delokalisiertes Dikation erzeugt wird. Die Eigenschaft, dass sich **22** elektrochemisch „schalten“ lässt, macht es zu einem möglichen Kandidaten für Anwendungen in einem molekularen Feldeffekttransistor (FET).^[35c]

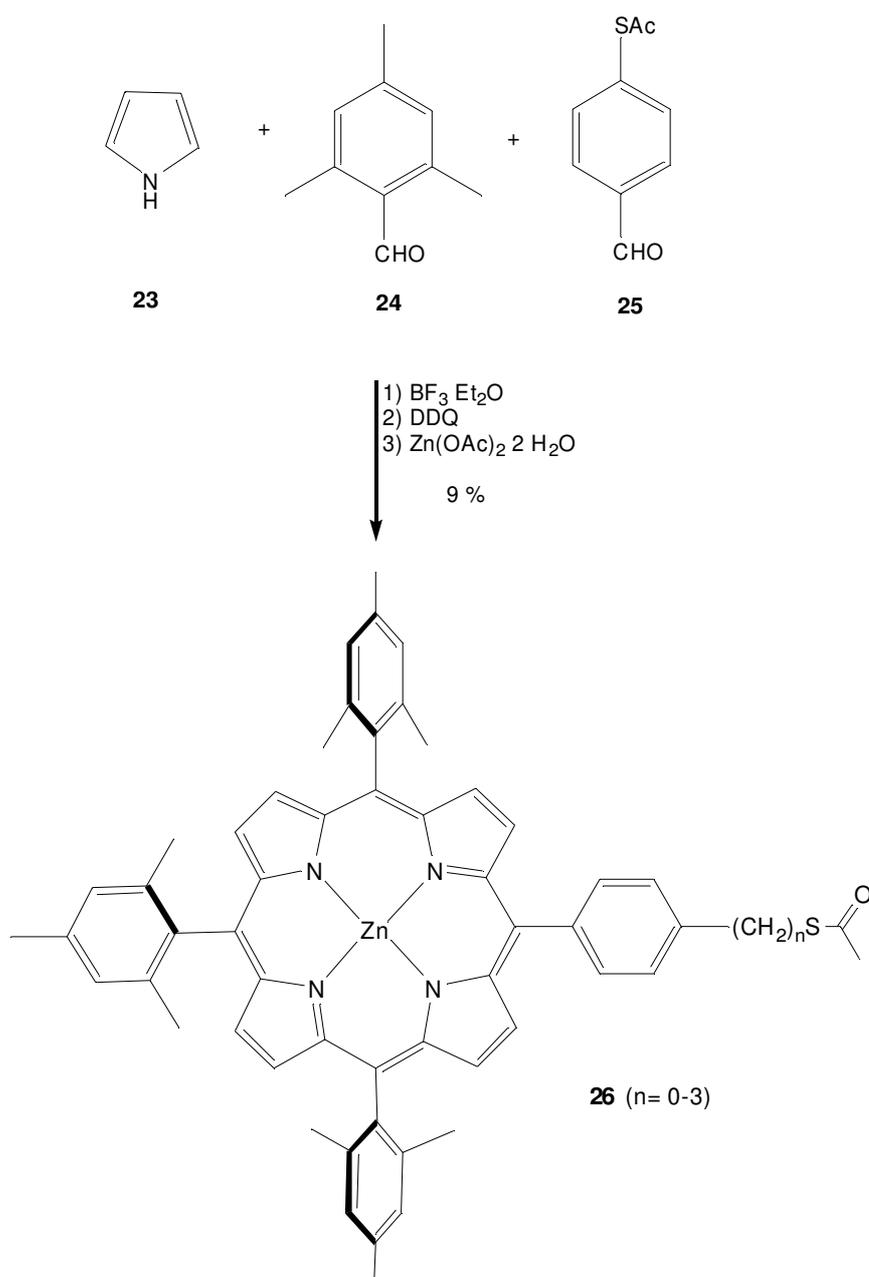


Die Synthese konnte durch wiederholte Kupplungs-Entschützungssequenzen erfolgen. Die Nitrileinheiten wurden am Ende dieser Schritte aus den entsprechenden Formamid-Derivaten durch Reaktion mit „Triphosgen“^[35d] erzeugt.

3.1.2 Porphyrine

Eine weitere Substanzklasse, die in der molekularen Elektronik als mögliche molekulare Drähte erforscht wurde, sind Porphyrine bzw. Metallo-Porphyrine wie **26**.^[36]

26a ($n = 0$) konnte durch eine Dreikomponentenreaktion von Pyrrol (**23**), Mesitylaldehyd (**24**) und 4-Thioacetylbenzaldehyd (**25**) und einer anschließenden Metallierung mit Zinkacetat dargestellt werden (Schema **3.1.2-1**).^[36b]



Schema **3.1.2-1**: Zn-Porphyrin Synthese^[36b]

Der planare Makrozyklus mit einem Zn^{2+} -Kation im Zentrum und einer Thioacetyl-Gruppe funktionalisierten Seitenkette kann als Datenspeicher eingesetzt werden.

Das in Abb. 3.1.2-1 dargestellte Cyclovoltammogramm (CV) veranschaulicht verschiedene Redox-Zustände („00“, „01“, „10“), die durch Ein- und Zweielektronenoxidation des Porphyrins **26a** ($n = 0$) erreicht werden können. Dabei repräsentiert „00“ das neutrale Molekül, „01“ das Monokation und „10“ das Dikation.

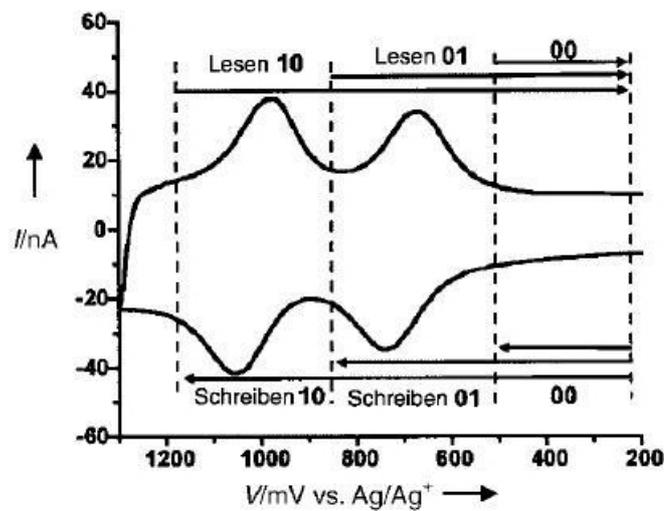


Abb. 3.1.2-1: CV für **26a**^[36]

Es wurde außerdem festgestellt, dass die Methylen-Kettenlänge direkten Einfluss auf die Retentionszeit der Ladungsspeicherung hat, so dass diese von 116 s ($n = 0$) auf 885 s ($n = 3$) ansteigt. Diese Werte sind um Größenordnungen länger als die von Halbleiter-basierten Speichern. Ein weiterer Vorteil eines auf Zink-Porphyrinen basierenden Informationsspeichers ist die Möglichkeit, mehr als zwei Zustände lesen und speichern zu können, wohingegen herkömmliche Speicherelemente nur in der Lage sind, Informationen *bitweise* (= zwei verschiedene Zustände) zu speichern/auszulesen.*

*

Das Analogon zum bit des Binärsystems ist das trit (Ternärsystem).

3.1.3 Catenane

Catenane (*lat.* catena = Kette) sind Verbindungen, die aus zwei oder mehr ineinander greifenden Ringen bestehen, welche nicht durch chemische Bindungen miteinander verknüpft sind. Im [2]Catenan **27** (s. Abb. 3.1.3-1) ist ein Kronenether-Makrozyklus, der eine 1,5-Dioxynaphthalin- und eine Tetrathiafulvalen-Einheit enthält, mit einem tetrakationischen Cyclophan verkettet, welches zwei Bipyridinium-Einheiten besitzt.^[37] COLLIER konnte zeigen, dass **27** als molekularer Schalter verwendet werden kann. Dazu wurde das [2]Catenan (mit Phospholipid-Gegenionen als Ankergruppen) in Form einer Monoschicht in eine Anordnung aus Polysilizium-Elektrode (n-Dotierung) und Ti/Al-Gegenelektrode eingebettet und eine Strom/Spannungs-Kennlinie aufgenommen. Abb. 3.1.3-1 zeigt die reversible Umwandlung von Konformer **27** [A^0] in [B^+], welche den Schalteffekt erst ermöglicht. Im Grundzustand liegt **27** als [A^0] vor. Dies ist gleichzeitig der „switch open“-Zustand.

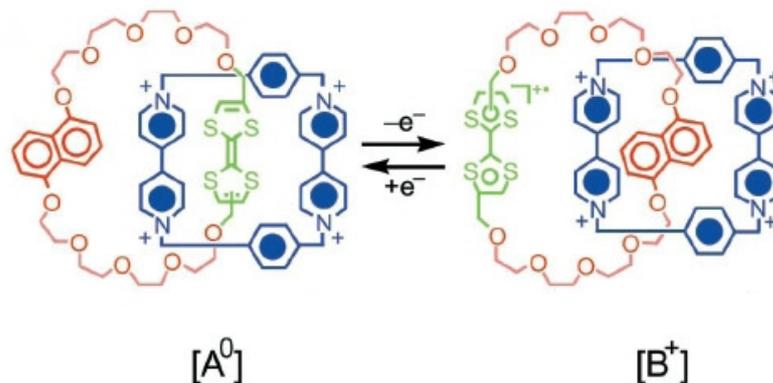


Abb. 3.1.3-1: Konformere **27** [A^0] und [B^+]^[37]

Eine Oxidation bei -2 V führt zur Coulombschen Abstoßung der nun positiv geladenen Tetrathiafulvalen-Einheit bzw. des Cyclophan-Ringes (Zustand [A^+] in Abb. 3.1.3-2), und durch Drehung des Kronenether-Ringes geht das Catenan in die [B^+]-Konformation über. Wird die angelegte Spannung auf ca. 0 V zurückgeführt, ist der „switch closed“-Zustand erreicht ([B^0]). Eine partielle Reduktion ist nötig, um über [$AB^\#$] wieder zum Grundzustand [A^0] zurückzugelangen.

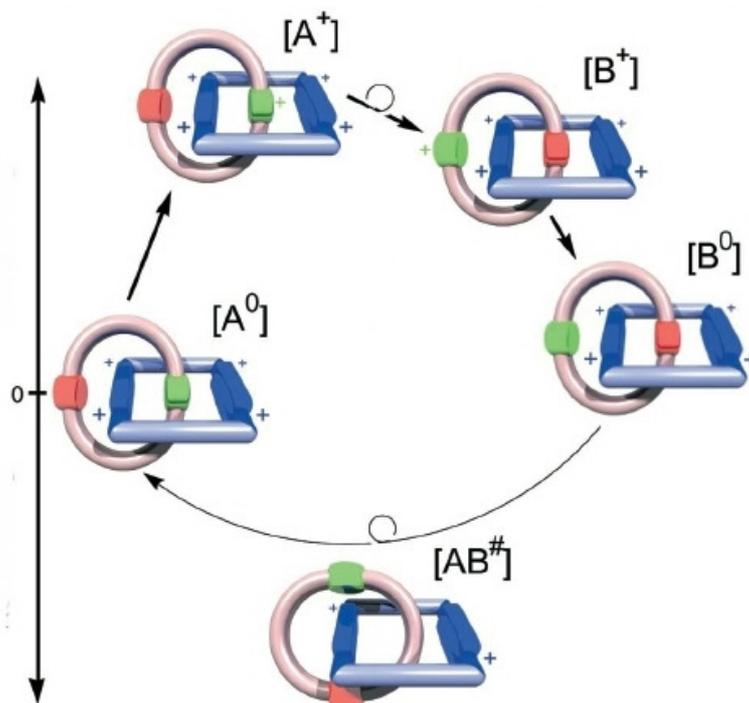
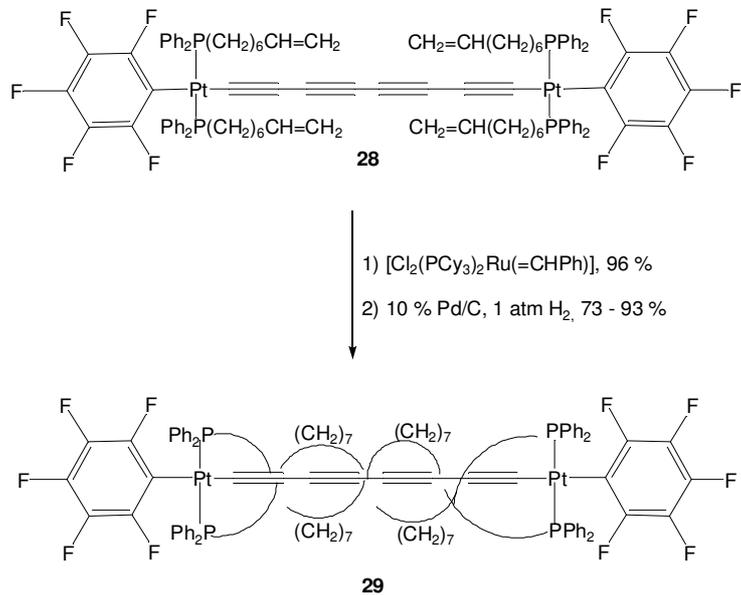


Abb. 3.1.3-2: Möglicher Schaltmechanismus^[37]

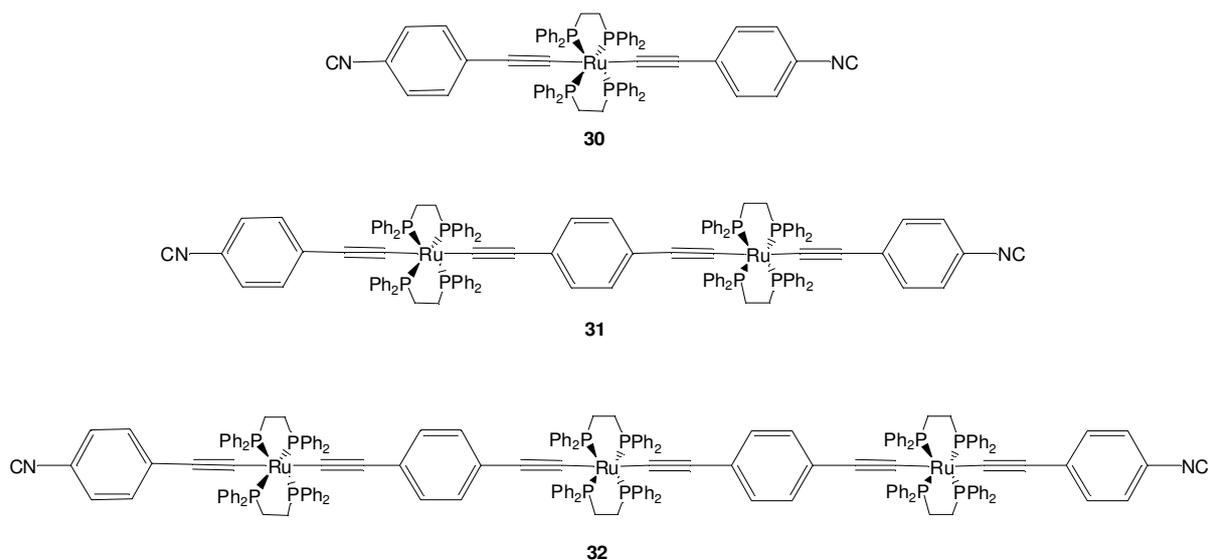
3.1.4 Organometall-Komplexe

Eine weitere vielversprechende Klasse, die im Bereich der molekularen Elektronik intensiv erforscht wurde, ist die der Organometall-Komplexe.^[38a] Einen ganz außergewöhnlichen Vertreter konnte GLADYSZ mit **29** vorstellen, welches durch Alken-Metathese aus **28** und anschließender Hydrierung der Doppelbindungen synthetisiert wurde.^[38b] In **29** sind zwei Aren-Platin-Komplexe über vier Alkinyl-Einheiten miteinander verbrückt, während dieses lineare Strukturelement von zwei langen Alkylketten umschlungen wird. Diese bilden ein Doppelhelix-Motiv, welches die Alkinyl-Kette nach außen hin abschirmt. Die Abschirmung bewirkt (ähnlich wie die Isolierung eines elektrischen Drahtes), dass durch elektrochemische Oxidation erhaltene Radikalkationen von **29** enorm stabiler sind im Vergleich zu Strukturen, die kein Doppelhelix-Motiv aufweisen. Die Struktur von **29** konnte röntgenographisch bestätigt werden. Als Konsequenz der beiden Helices handelt es bei **29** um eine chirale Verbindung. Obwohl Alligator Clips für die mögliche Verwendung als molekularer Draht

(noch) nicht vorhanden sind, scheinen Moleküle wie **29** erfolgversprechende Kandidaten zu sein.^[38b]



TOUCHARD und RIGAUT konnten kürzlich über Isonitril-terminierte Ruthenium-Komplexe wie **30-32** berichten.^[38c] Cyclovoltammetrische Studien zeigten niedrige Oxidationspotentiale für die mono-, bi- und trimetallischen Metall-Komplexe. Demnach sind diese leicht zu oxidieren und damit geeignete Kandidaten für molekulare Drähte.



3.1.5 Exkurs: Cyclovoltammetrie^[39]

Die Cyclovoltammetrie (oder auch cyclische Voltammetrie, CV) ist eine elektroanalytische Messmethode, die es erlaubt, elektrochemische Prozesse zu verfolgen, Aussagen über thermodynamische Redoxvorgänge zu machen und darüber hinaus Informationen über die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen zu erhalten.^[39] Aufgrund des relativ einfachen experimentellen Aufbaus sowie der leichten Durchführung hat sich die CV zu einer der gängigsten Methoden entwickelt, um elektrochemische Informationen einer redoxaktiven Substanz zu bekommen.

Im allgemeinen benötigt man eine Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeitselektrode (AE), Referenzelektrode (RE) und Gegenelektrode (GE). Ein Potentiostat (PT) sorgt dafür, dass sich zwischen AE und RE immer das durch den Funktionsgenerator (FG) vorgegebene Sollpotential $E(t)$ einstellt (Abb. 3.1.5-1). Dieses ändert sich ausgehend vom Startpotential E_A linear mit der Zeit, bis es ein vorgegebenes Umkehrpotential E_U erreicht, und dann zu E_A zurückgeführt wird. Die sog. Vorschubgeschwindigkeit (auch als „sweep rate“ oder „scan rate“ bezeichnet) ist als

$$v = dE/dt \text{ [V/s]}$$

definiert. Sie liegt üblicherweise zwischen 50 und 1000 mV/s. Die gemessenen Daten können über einen Computer (XY) erfasst und in Form von Strom-Spannungskurven ausgegeben werden.

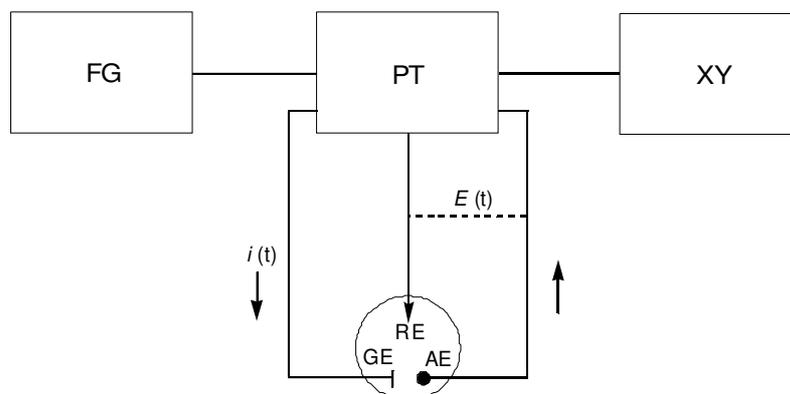


Abb. 3.1.5-1: Schematische CV-Messanordnung

Da der Massentransport der elektroaktiven Spezies ($c = 10^{-4} \dots 10^{-3}$ mol/L) durch Diffusion erfolgt, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Leitelektrolyt ($c \approx 10^{-1}$ mol/L) zugesetzt, wobei es sich um Alkalimetall- oder Tetraalkylammonium-Salze wie z. B. $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ handelt. Als gängige Lösungsmittel für cyclovoltametrische Messungen eignen sich v. a. Acetonitril und Dichlormethan oder Mischungen aus beiden. Die Reinheit des verwendeten Lösungsmittels, der elektroaktiven Spezies, der Elektroden und auch der Messzelle sind kritische Faktoren. So können schon kleinste Mengen an Verunreinigungen wie z. B. Wasser zu unbefriedigenden Cyclovoltammogrammen führen.

Da absolute Einzelpotentialmessungen nicht möglich sind, muss das Arbeitselektrodenpotential immer auf eine Referenzelektrode oder eine zur Messlösung zugesetzte Referenzsubstanz (z. B. Ferrocen oder Cobaltocen) bezogen werden. Wichtige Kenngrößen eines Cyclovoltammogramms sind Abb. 3.1.5-2 zu entnehmen. Mit E_{pc} bzw. E_{pa} werden die kathodischen bzw. anodischen Spitzenpotentiale beschrieben, denen die entsprechenden kathodischen bzw. anodischen Spitzenströme i_{pc} bzw. i_{pa} zugeordnet werden können.

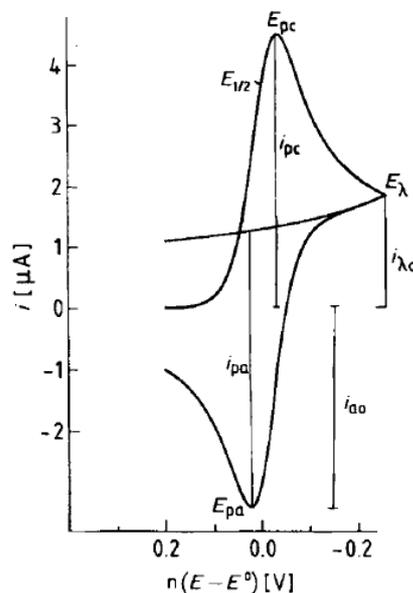


Abb. 3.1.5-2: Charakteristische Daten eines Cyclovoltammogramms^[39]

E_λ wird als Umkehrpotential, $i_{\lambda 0}$ als Strom des Umkehrpotentials bezeichnet. $E_{1/2}$ ist das sog.

Halbstufenpotential und durch $E_{1/2} = (E_{pa} - E_{pc}) / 2$ definiert, es kann aber nur für den reversiblen Fall (*vide infra*) zuverlässig nach dieser Formel berechnet werden.

Die Arbeitselektrode ist die Elektrode, an deren Oberfläche die relevanten elektrochemischen Prozesse ablaufen. Sie kann aus Gold, Platin, Silber oder Glaskohlenstoff („glassy carbon“) bestehen. Diese Prozesse lassen sich in drei Teilschritte gliedern:

1. Transport des Analyten aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche durch Migration, Diffusion und Konvektion,
2. Durchtrittsreaktion, d. h. Elektronenübergang durch die Phasengrenzfläche Elektrode/Lösung und
3. Abtransport der Produkte der elektrochemischen Reaktion von der Elektrodenoberfläche.

Die einfachste Elektrodenreaktion



läuft nach dem einfachen Elektronentransfer-Mechanismus ab. Die elektroaktive Spezies A wird zu B reduziert bzw. B wird zu A oxidiert. Die BUTLER-VOLMER Gleichung

$$j_A(0,t) = \frac{i}{nFA} = C_A(0,t)k^0 e^{\left(-\alpha \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right)} - C_B(0,t)k^0 e^{\left((1-\alpha) \frac{nF}{RT}(E-E^0)\right)}$$

beschreibt den heterogenen Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode. Es werden generell drei Fälle unterschieden, die graphisch in Abb. **3.1.5-3** gezeigt sind:

a) Reversibler Fall ($k^0 > 10^{-1}$ cm/s):

Die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstrfers ist so groß, dass sich an der Grenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht einstellt. Die BUTLER-VOLMER-Gleichung vereinfacht sich zur NERNSTschen Gleichung, d. h. die Oberflächenkonzentrationen hängen nur vom Elektrodenpotential ab und werden nicht durch heterogene kinetische Effekte

beeinflusst. An der Phasengrenze herrscht ein thermodynamisches Gleichgewicht. Der Stromfluss wird ausschließlich durch Massentransport kontrolliert (Diffusionskontrolle).

Die Reversibilität kann durch drei notwendige Bedingungen ausgedrückt werden:

1. Die Differenz zwischen E_{pa} und E_{pc} sollte bei 57 mV liegen,
2. das Verhältnis $i_{pa} / i_{pc} = 1$ und
3. die Quadratwurzel aus der Vorschubgeschwindigkeit ist ungefähr gleich dem Spitzenstrom ($v^{0.5} \approx i$).

Allerdings werden diese Bedingungen in der Praxis kaum erfüllt, und die realen Werte weichen von den idealen oft ab.

b) Quasireversibler Fall ($k^0 = 10^{-5} \dots 10^{-1}$ cm/s):

Der Stromfluss wird durch Ladungstransfer und Massentransport bestimmt. Die Zeitskala des CV-Experiments kann durch die Vorschubgeschwindigkeit v stark variiert werden, wodurch die Elektrodenreaktionen wahlweise durchtritts- oder diffusionskontrolliert durchgeführt werden können.

c) Irreversibler Fall ($k^0 < 10^{-5}$ cm/s):

Hier ist der Ladungstransfer sehr langsam, d. h. nur die Geschwindigkeit der anodischen oder kathodischen Durchtrittsreaktion ist - abhängig vom Potential - messbar. Im Gegensatz zum reversiblen Fall, in dem der Strom durch Diffusion kontrolliert wird, wird der Strom durch den Ladungstransfer bestimmt (Durchtrittskontrolle). Das thermodynamische Gleichgewicht ist nicht gegeben, die NERNSTsche Gleichung ist nicht mehr anwendbar.

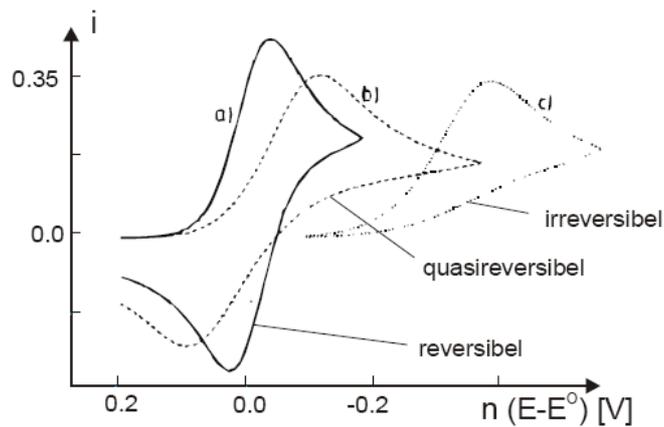


Abb. 3.1.5-3: Reversibler, quasireversibler und irreversibler Fall eines Cyclovoltammogramms^[39]

Wenn sich an eine elektrochemische Reaktion (E) eine chemische (irreversible) Reaktion (C) anschließt, spricht man von einem EC-Mechanismus. Analog dazu wird eine der elektrochemischen Reaktion vorgelagerte chemische (irreversible) Reaktion durch einen CE-Mechanismus beschrieben.



Im beiden Fällen kommt es auf die Geschwindigkeit der jeweiligen Reaktionen an, ob eine auftretende Spezies cyclovoltammetrisch beobachtet werden kann oder nicht. Im ersten Fall (EC) sei die elektrochemische Reaktion von A nach B langsamer als die nachfolgende chemische Reaktion, so dass B sofort zu C weiterreagiert und im Cyclovoltammogramm der Reduktionspeak nicht beobachtet werden kann.

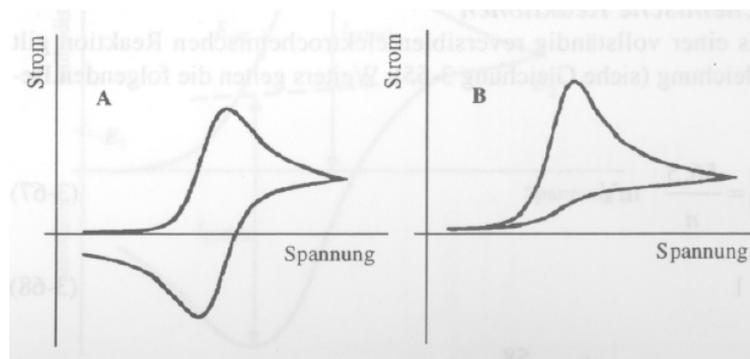


Abb. 3.1.5-4: Cyclovoltammogramme (EC) mit langsamer (A) bzw. schneller (B) Kinetik der chemischen Reaktion^[39c]

Bei einem CE-Mechanismus würde eine schnellere chemische Reaktion bedeuten, dass die Konzentration von B ausreichend hoch ist, dass sowohl Oxidation als auch Reduktion im Cyclovoltammogramm sichtbar sind. Die Abb. 3.1.5-4 zeigt zwei Beispiele für Cyclovoltammogramme reversibler elektrochemischer Reaktionen, denen eine chemische Reaktion mit langsamer (A) bzw. schneller (B) Kinetik nachgelagert ist. Die CV kann sich als nützliche analytische Methode erweisen, um die elektrochemischen Eigenschaften der Zielmoleküle zu untersuchen und Aussagen über deren Redoxpotentiale treffen und damit über deren Tauglichkeit als molekulare Drähte urteilen zu können.

Um die in dieser Arbeit diskutierten aus cyclovoltammetrischen Messungen erhaltenen Daten besser verstehen zu können, soll im folgenden anhand eines einfachen Modells erläutert werden, wie das Aussehen eines Cyclovoltammogramms gedeutet werden kann. Abb. 3.1.5-5 zeigt zwei verschiedene Systeme, die über jeweils zwei Metallzentren verfügen. Im ersten Fall (a) ist - bedingt durch den Linker - keine elektronische Kommunikation zwischen den beiden Metall-Redoxzentren möglich. Das bedeutet, dass beide Metallzentren unabhängig voneinander oxidiert werden, und - im Fall, dass es sich um eine homometallische Verbindung handelt - nur ein Signal im CV beobachtet wird.^[39d] Die elektronisch voneinander getrennten Prozesse müssen nicht gleichzeitig ablaufen, die *nicht-gekoppelten* mono- bzw. dikationischen Spezies sind in Abb. 3.1.5-5 zum besseren Verständnis des CV-Ergebnisses nicht gezeigt.

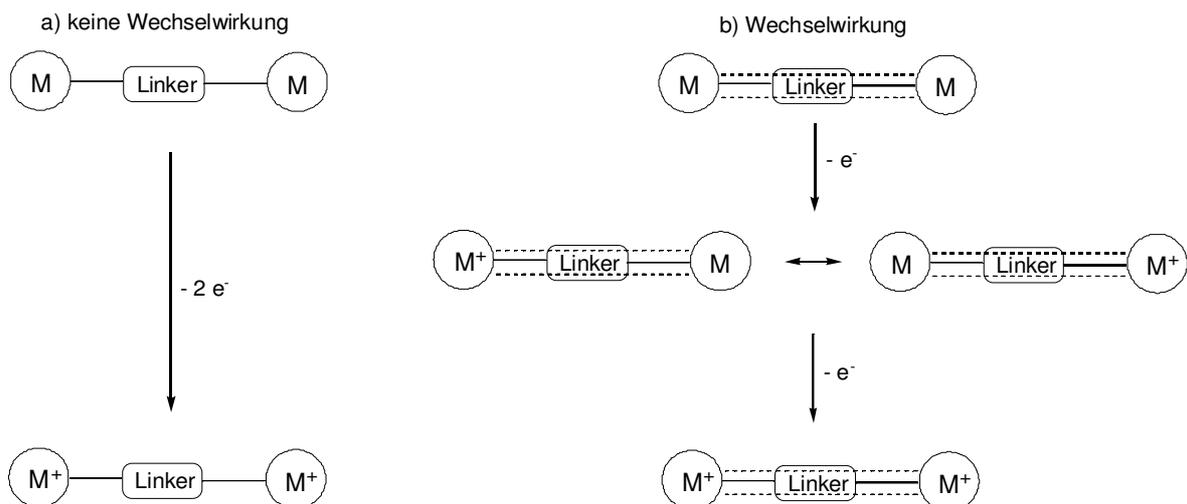
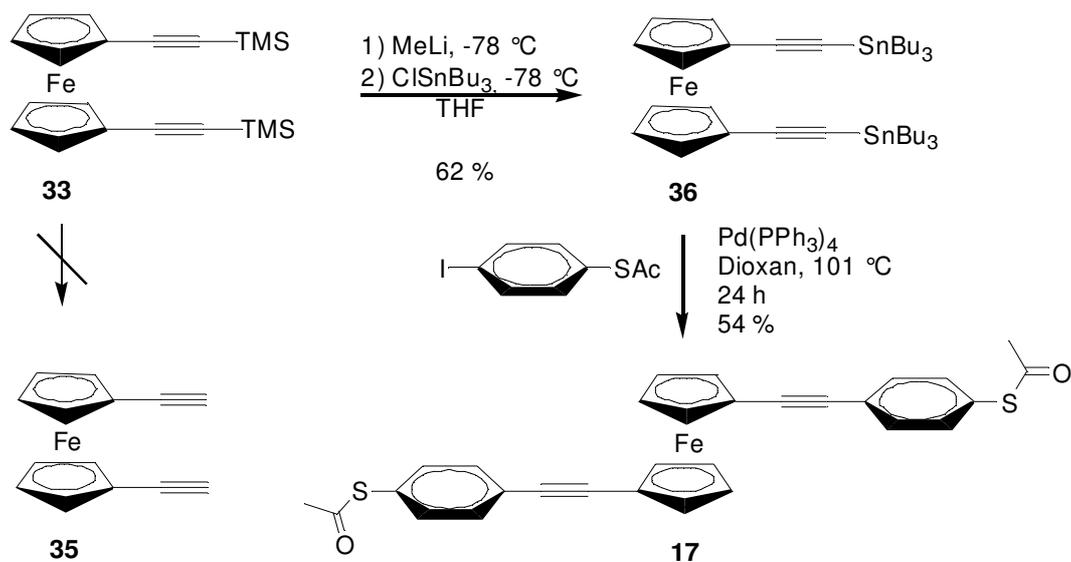


Abb. 3.1.5-5: Oxidation von homometallischen Verbindungen a) ohne und b) mit intermetallischer Wechselwirkung

Existiert eine intermetallische Wechselwirkung zwischen beiden Redoxzentren wie in Abb. 3.1.5-5 (rechts) gezeigt, kann die Oxidation in zwei Stufen erfolgen, wobei die erste Ein-Elektronen-Oxidation zu einem Mesomerie-stabilisierten Zustand führt. Hier kann die Ladung über das gesamte System delokalisiert werden. Die zweite Ein-Elektronen-Oxidation führt dann zur dikationischen Spezies, die im CV als zweiter Peak sichtbar ist.^[39d] Der Abstand der beiden Peaks, ausgedrückt als $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(2) - E_{1/2}(1)$, ist ein Maß für die elektronische Kommunikation zwischen zwei Redoxzentren.^[40] Je größer dieser Abstand ist, desto besser ist die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen.^[40]

3.2 Molekulare Drähte auf Basis von Ferrocen

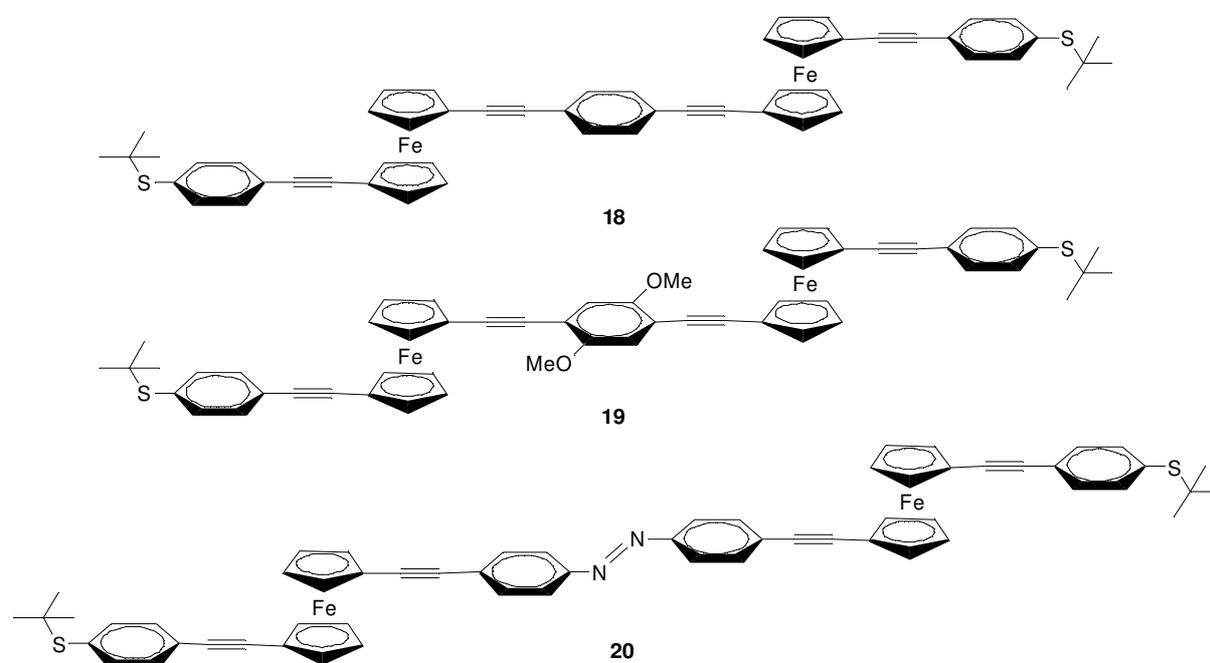
Wie schon eingangs kurz erwähnt worden ist, konnte BUTENSCHÖN die ersten Vertreter molekularer Drähte darstellen, die sich von funktionalisierten Alkynylferrocenen ableiten (Schema 2-1).^[33, 34] Ausgangspunkt der Synthese war 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**33**),^[41] welches aus 1,1'-Diodferrocen (**34**)^[42] gut zugänglich ist. Die weitere Synthese wurde jedoch insofern erschwert, als sich das entschützte Bisalkin **35** - wie schon zuvor von PUDELSKI und CALLSTROM berichtet^[41] - auch unter Ausschluss von Wasser und Luft als nicht stabil erwies und spontane Polymerisationsreaktionen eingeht bzw. bei Anwesenheit eines Nucleophils zu einem [4]Ferrocenophan reagiert. Es war dennoch über eine *in situ* Entschützung möglich, **33** in das stannylierte Derivat **36**^[33] zu überführen, welches in einer STILLE-Kupplungsreaktion zum gewünschten molekularen Draht **17** umgesetzt werden konnte (Schema 3.2-1).



Schema 3.2-1: Molekularer Draht **17** nach VOLLMANN und BUTENSCHÖN^[33]

Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen zeigten, dass sich **17** reversibel bei 377 mV ($\nu = 200\text{ mV/s}$) bzw. bei 410 mV ($\nu = 500\text{ mV/s}$) oxidieren lässt (Messungen jeweils gegen FcH/FcH^+). Dass die Potentiale im Vergleich zu Ferrocen anodischer sind, wird auf die elektronenziehende Wirkung der Alkynylgruppen gegenüber der Ferrocen-Einheit zurückgeführt.^[33]

2007 konnten erstmals die molekularen Drähte **18-20** mit zwei Ferrocen-Einheiten sowie mit einer photoschaltbaren Azobenzol-Einheit von BUTENSCHÖN dargestellt werden (Schema 3.2-2).^[34]

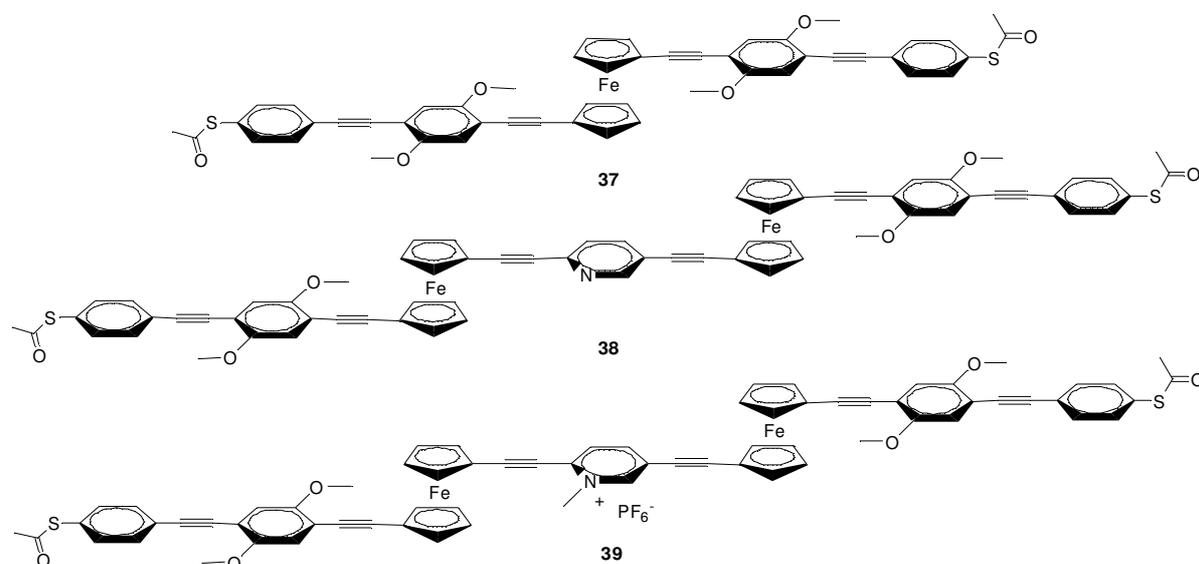


Schema 3.2-2: Ferrocen-basierte molekulare Drähte **18-20**^[34]

Da sich die Acetyl-Schutzgruppe als recht labil erwies und Kupplungsschritte z. T. unmöglich machte, wurde im Verlauf der weiteren Synthesen auf die stabilere *tert*-Butyl-Schutzgruppe ausgewichen. MAYOR zeigte an einfachen aromatischen Molekülen, dass eine spätere Umwandlung der *tert*-Butylsulfanyl- in die Thioacetyl-Gruppe durch Reaktion mit katalytischen Mengen elementaren Broms sowie Acetylchlorid möglich ist (s. auch Kap. 3.2.7.1).^[43]

Auch die Arbeitsgruppe um SITA beschäftigt sich mit Ferrocen-basierten molekularen Drähten. Die Synthese des um eine Phenylethynyl-Einheit längeren Homologen zu **17** mit einem 2,5-dimethoxysubstituierten Phenylring **37** wurde kürzlich publiziert.^[44] Weitere molekulare Drähte wie **38** sind mit **18** und **19** vergleichbar, basieren jedoch auf 2,5-disubstituierten Pyridinen als aromatische Linker. Durch Methylierung am Pyridin-Stickstoffatom wurde **38** mit PF_6^- als Gegenion zum entsprechenden Pyridiniumsalz **39** umgesetzt, was zu einer grundlegenden Änderung der elektrochemischen Eigenschaften

führte.^[44]



So wurde im CV von **38** nur *ein* Ein-Elektronen-Prozess für die beiden Ferrocen-Einheiten beobachtet, was dahingehend gedeutet wurde, dass deren Redoxpotentiale sehr dicht beieinander liegen und nicht aufgelöst werden können ($\Delta E_{1/2} < 10$ mV).

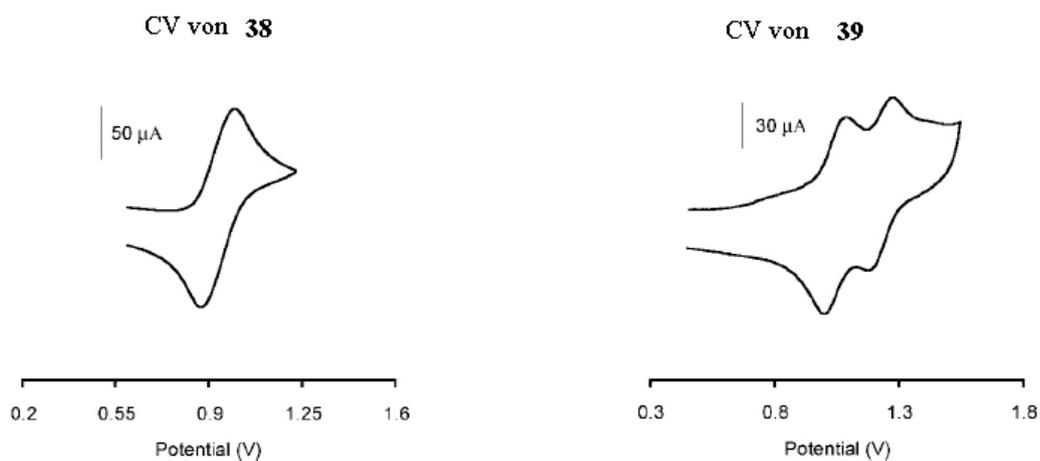


Abb. 3.2-1: Cyclovoltammogramme von **38** und **39**^[44] (Potentiale gegen $\text{Cp}^*_2\text{Fe}/\text{Cp}^*_2\text{Fe}^+$)

Im Gegensatz dazu fanden SITA und Mitarbeiter für **39** nun *zwei* Peaks im CV, was für eine Kommunikation der beiden Redoxzentren miteinander spricht (s. Abb. 3.2-1) und bedeutet, dass die beiden Ferrocen-Einheiten nun unterscheidbare Redox-Potential haben sollten ($\Delta E_{1/2}$

= 190 mV), da die positive Ladung des Pyridiniums über die nächstliegende Ferrocen-Einheit delokalisiert werden kann.

Das Modell in Abb. 3.2-2 zeigt **38** (Zustand 1) bzw. **39** (Zustand 2) kontaktiert zwischen zwei Goldelektroden in einer Dioden-artigen Schaltung (source, drain, gate). Für den oberen Fall kann der Elektronentransfer in beiden Richtungen erfolgen* („forward“ bzw. „reverse bias“), da sich beide Ferrocen-Einheiten (Fe_1 bzw. Fe_2) auf dem gleichen energetischen Niveau befinden.

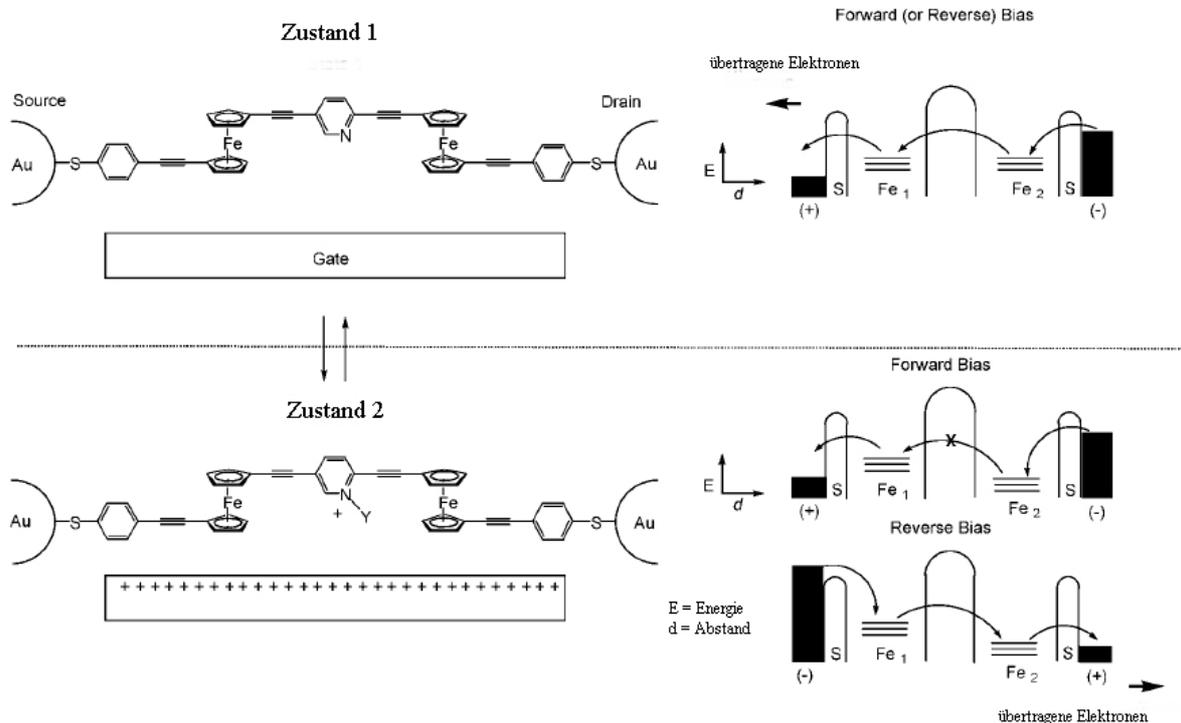


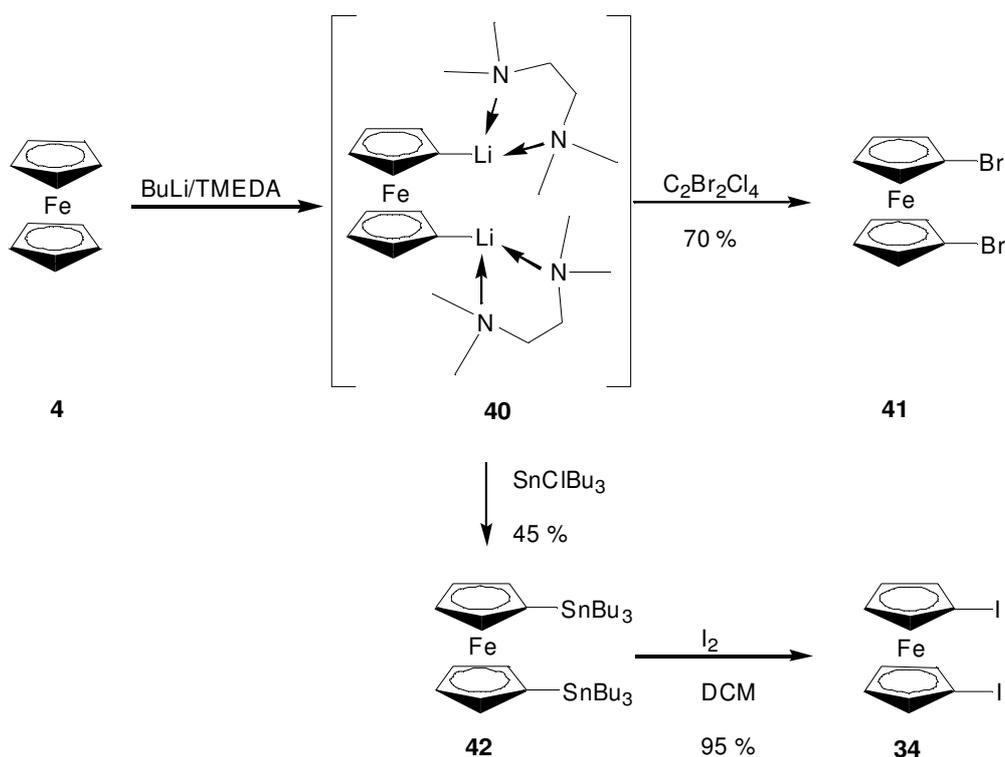
Abb. 3.2-2: Möglicher Elektronentransfer in **38** bzw. **39**^[44]

In Zustand 2 ist dies nicht mehr gegeben, so dass Elektronen nur noch in der rückwärtigen Richtung übertragen werden können. **39** verhält sich demnach wie ein molekularer Gleichrichter (Diode).

* In Abb. 3.2-2 ist nur eine Richtung durch die Pfeile angedeutet.

3.2.1 1,1'-Diiodferrocen (34) und 1,1'-Dibromferrocen (41)

Zwei wichtige Ausgangsverbindungen für die Entwicklung eines Baukastenprinzips zur Darstellung neuer molekularer Drähte sind 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42a, c] und 1,1'-Diiodferrocen (**34**)^[42a, b]. Ausgehend von Ferrocen (**4**) können sie durch zweifache Lithiierung in Gegenwart des Komplexbildners TMEDA gefolgt von Reaktion mit den entsprechenden Elektrophilen in guten bzw. moderaten Ausbeuten hergestellt werden (Schema 3.2.1-1).



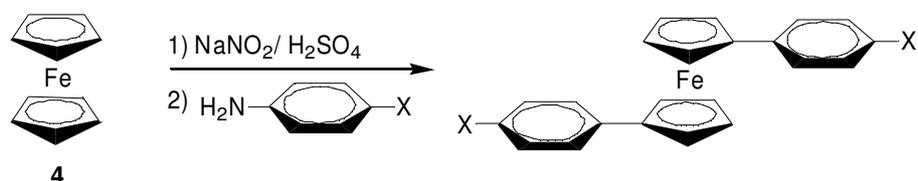
Schema 3.2.1-1: Synthese von 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42a, c] und 1,1'-Diiodferrocen (**34**)^[42a, b]

Die Synthese von **34** gelingt auch durch Iodierung von **40** mit Iod oder Iodchlorid, allerdings sind die Ausbeuten dann deutlich geringer und die Trennung von Nebenprodukten (Iodferrocen) durch Säulenchromatographie gestaltet sich als sehr schwierig, da 1,1'-Diiodferrocen (**34**) und 1-Iodferrocen recht ähnliche R_F-Werte besitzen.

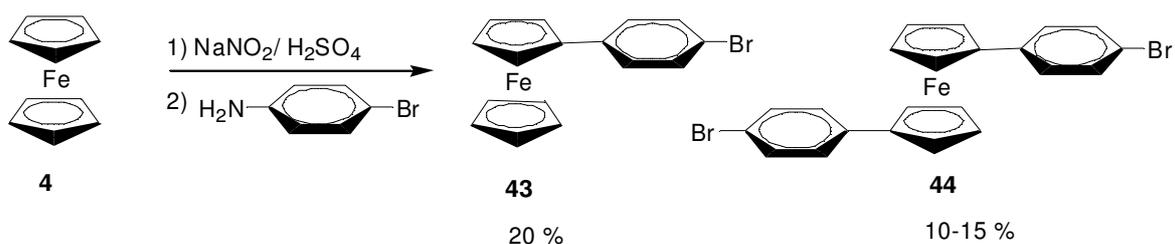
3.2.2 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**44**)

3.2.2.1 Kupplung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Ferrocen

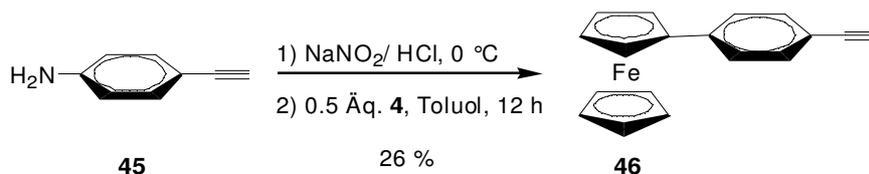
Aufgrund der Instabilität des 1,1'-Bisethinylferrocens (**35**) (*vide supra*) wurde nach Alternativen gesucht, um stabile Vorläufermoleküle mit Alkinyeinheiten zu synthetisieren. Als mögliche Vertreter wurden 1,1'-Bis(4-halophenyl)ferrocene in Betracht gezogen, die schon kurz nach der Entdeckung des Ferrocens über Kupplung von diesem mit Diazoniumsalzen dargestellt worden waren.^[45] Allerdings liefert diese Methode nur schlechte bis mäßige Ausbeuten und es wird ein Produktgemisch von Arylferrocenen erhalten (Monoarylferrocene, 1,2-, 1,3-, und 1,1'-Bisarylferrocene sowie Polyarylferrocene).



Trotz dieser Nachteile und weiteren Schwierigkeiten (aufwendige Durchführung und Aufarbeitung, vor allem, wenn in Multigramm-Maßstab gearbeitet wird) konnte 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**44**)^[45e] nach dieser Methode in 10-15 % Ausbeute dargestellt werden. Als Hauptprodukt entstand das monosubstituierte Arylferrocen **43**.^[45d]

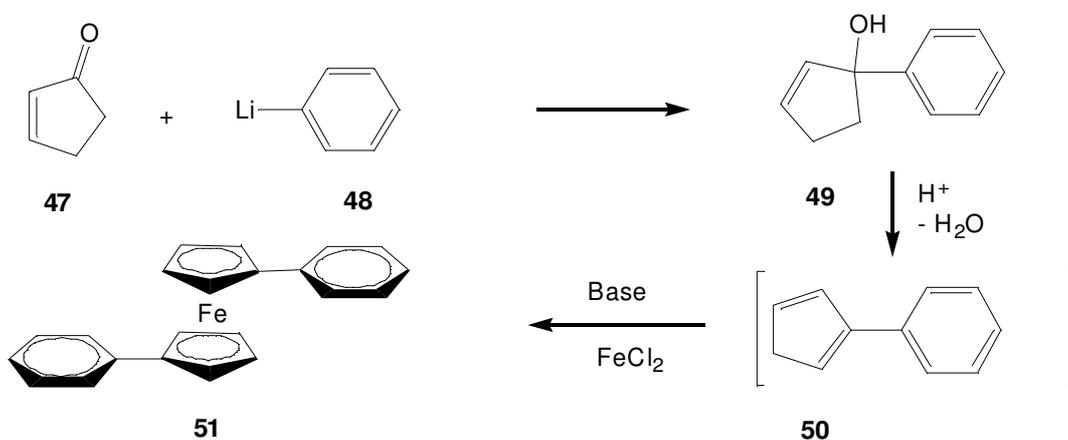


Die Kupplung von Ferrocen (**4**) mit dem Diazoniumsalz von 4-Ethinylanilin (**45**) ergab in einer modifizierten Variante nach SCHOTTENBERGER zu 26 % (4-Ethynylphenyl)ferrocen (**46**).^[45f, g] Das erwünschte Bisaryl-Produkt konnte nicht detektiert werden.

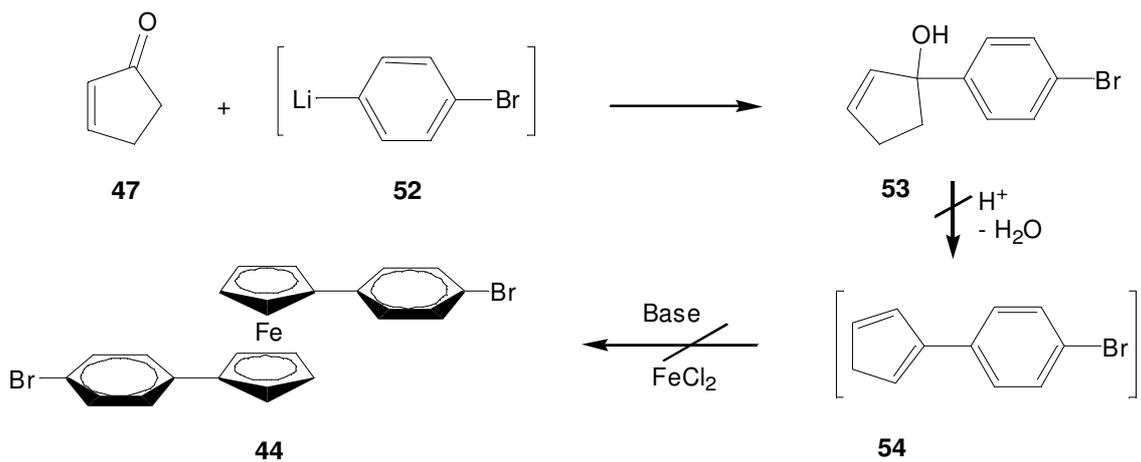


3.2.2.2 1,1'-Bisarylferrocene \u00fcber Arylcyclopentadiene nach PAUSON

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse wurde nach einem anderen Syntheseverfahren gesucht, um Zugang zu **44** zu bekommen. Eine alternative M\u00f6glichkeit Arylferrocene darzustellen, besteht darin, Aryl-substituierte Cyclopentadiene in Gegenwart einer Base mit Eisen(II)chlorid umzusetzen.^[46] PAUSON benutzte diese Methode, um (Poly-)Phenylferrocene darzustellen. F\u00fcr die Synthese von 1,1'-Diphenylferrocen (**51**) wurde im ersten Schritt Cyclopenten-1-on (**47**) mit Phenyllithium (**48**) zu 1-Phenyl-2-cyclopenten-1-ol (**49**) umgesetzt, welches w\u00e4hrend der Destillation zu Phenylcyclopentadien (**50**) dehydratisiert werden konnte. Nach Deprotonierung zum Phenylcyclopentadienid mit Phenyllithium als Base und Zugabe von Eisen(II)chlorid konnte **51** als oranger Feststoff isoliert werden. PAUSON berichtet von allgemein schlechten Ausbeuten f\u00fcr diese Prozedur.^[46a]



Die Idee war, diese Methode auf *para*-substituierte Phenylderivate anzuwenden, um zu **44** zu gelangen. 1-Lithio-4-brombenzol (**52**) wurde durch langsame Zugabe von BuLi bei -78°C zu einer L\u00f6sung von 1,4-Dibrombenzol in Diethylether *in situ* erzeugt. Die Synthese des entsprechenden Alkohols **53** gelang in guten Ausbeuten (78 %).^[46b] Alle Versuche der Dehydratisierung zu **54** und weiteren Umsetzung mit Eisen(II)chlorid waren jedoch erfolglos.

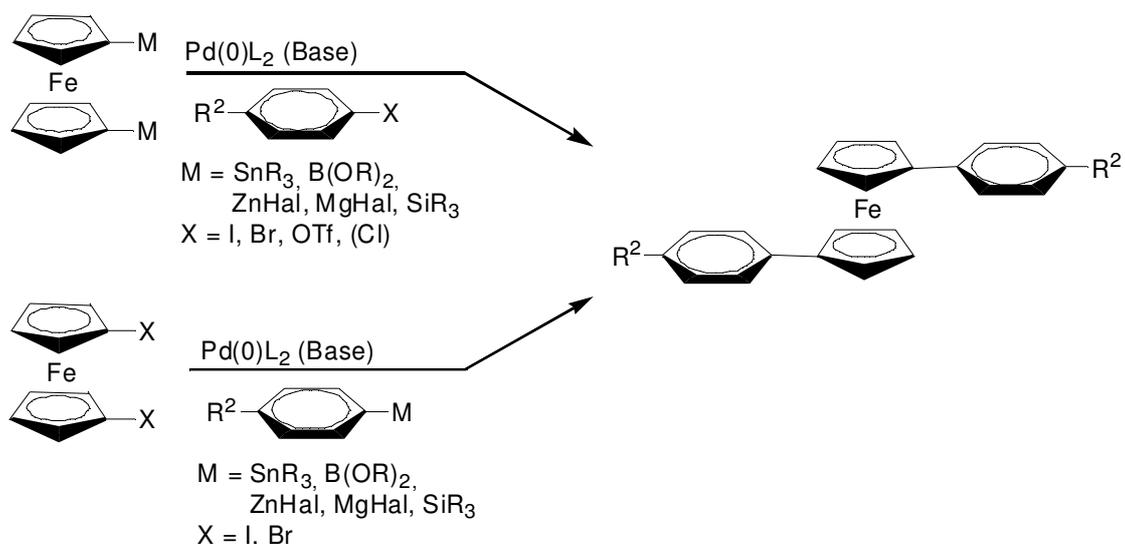


Problematisch bei dieser Methode ist die Neigung der Cyclopentadiene zur Polymerisation, da der Cp-Ring nur einfach substituiert und damit nicht ausreichend stabilisiert ist.^[47]

Ein dritter Weg zu Arylferrocenen führt über Palladium-katalysierte Kupplungen von Arylhalogeniden mit 1,1'-Bis-metallierten Ferrocenderivaten bzw. über die entsprechende inverse Kupplung und wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

3.2.2.3 Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen

Grundsätzlich bieten sich sowohl STILLE- ($M = \text{SnR}_3$)^[48], SUZUKI-MIYAURA- [$M = \text{B}(\text{OR})_2$]^[49] als auch NEGISHI-Kupplungen ($M = \text{ZnHal}, \text{AlHal}_2, \text{ZrHal}_3$)^[50] für die Synthese von 1,1'-Bisarylferrocen-Derivaten an. Der Vollständigkeit halber sollen auch noch die KUMADA- ($M = \text{MgHal}$)^[51] sowie die HIYAMA-Kupplung ($M = \text{SiR}_3$)^[52] erwähnt werden, die jedoch in dieser Arbeit nicht angewandt wurden (Schema 3.2.2.3-1).



Schema 3.2.2.3-1: Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen an Ferrocenderivaten

Allen oben genannten Kreuzkupplungsreaktionen liegt der gleiche Mechanismus zugrunde: Zuerst wird der Palladium(II)katalysator zu einer Pd(0)-Spezies reduziert. Das kann entweder vor der eigentlichen Kupplungsreaktion durch ein (externes) Reduktionsmittel erfolgen oder erst während der Reaktion durch einen der Kupplungspartner. Kommerziell erhältliche Pd(0)-Quellen wie z. B. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ können auch eingesetzt werden. Dann erfolgt die oxidative Addition, welche auch als Insertion bezeichnet werden kann und geschwindigkeitsbestimmend ist. Als nächstes kommt es zur Transmetallierung, wobei das Metall M gegen die Arylpalladium(II)-Spezies ausgetauscht wird. Nach *trans/cis*-Isomerisierung wird unter reduktiver Eliminierung der Palladium(0)-Katalysator zurückgebildet und das Monoarylprodukt gebildet. Es kann erneut in den Zyklus eintreten (Transmetallierung) und in der gleichen Weise zum 1,1'-Bisarylferrocen reagieren (s. Abb. 3.2.2.3-1)^[53].

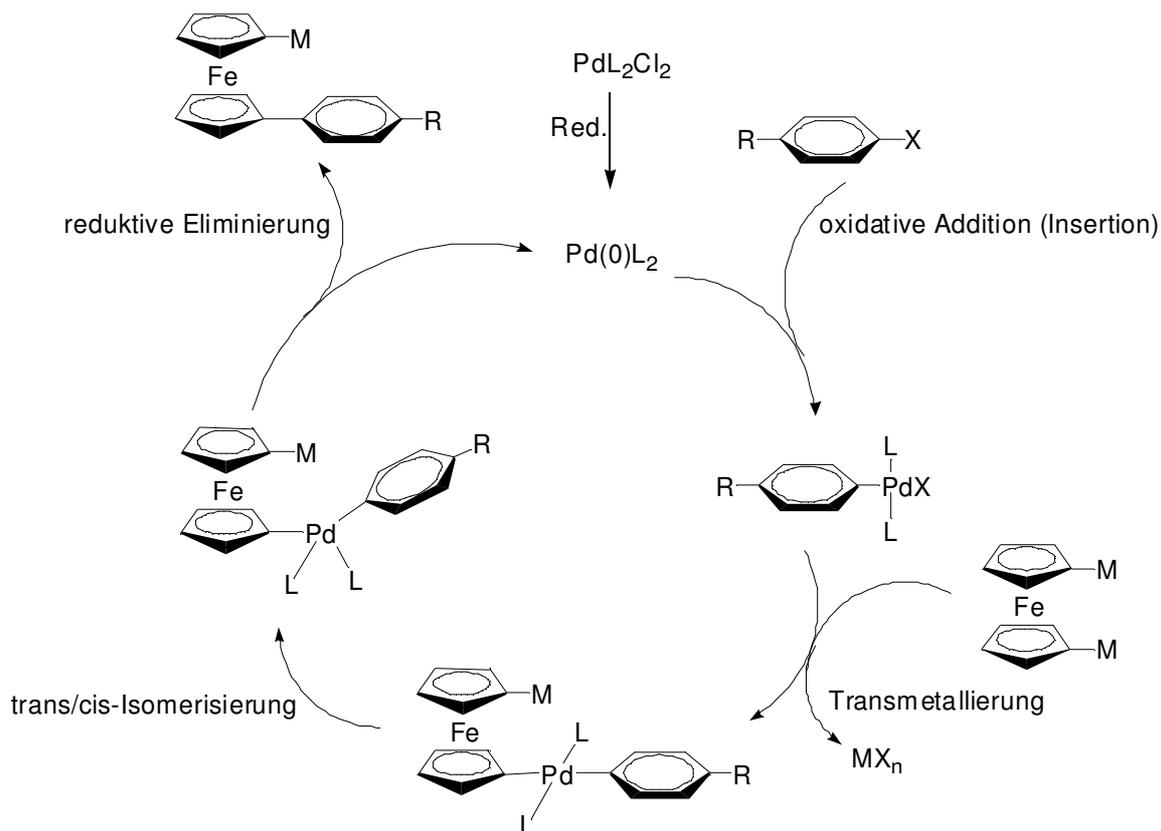


Abb. 3.2.2.3-1: Allgemeiner Mechanismus der Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen^[53]

Im allgemeinen sind Aryliodide reaktiver als die entsprechenden Bromide oder Triflate. Dies ist dadurch zu erklären, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Insertion des Palladium-Katalysators in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung, umso mehr begünstigt ist, desto schwächer die C-X-Bindung ist. Elektronenziehende Substituenten in *para*-Stellung erleichtern zusätzlich diesen Schritt. Chloride sind nur in wenigen Fällen einsetzbar.^[54] Die Reaktion mit Bromiden erfordert im Gegensatz zu den bereits unter Raumtemperatur umsetzbaren Iodiden höhere Reaktionstemperaturen. Vergleicht man die Reaktivität verschiedener Metalle in Pd-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen miteinander, findet man „in den meisten Fällen“ die Abfolge $\text{Zn} > \text{Mg} \gg \text{Li} > \text{Sn} > \text{B}$.^[54]

Im folgenden werden die in dieser Arbeit angewandten Kreuzkupplungsreaktionen genauer beschrieben.

A) STILLE-Kupplung

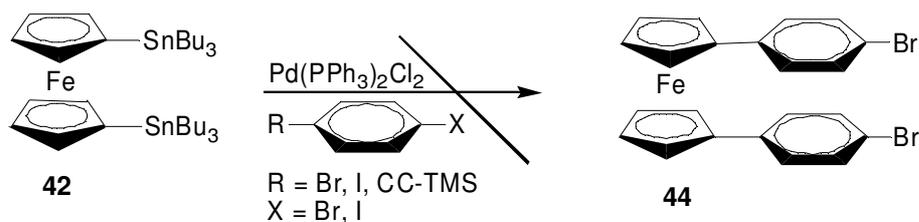
Die Reaktion einer zinnorganischen Verbindung $R^2\text{SnR}'_3$ ($R^2 = \text{Alkynyl, Aryl, Vinyl, Alkenyl}$ oder Alkyl; $R' = \text{Me}$ oder Bu) mit einem Alkynyl-, Aryl-, oder Vinylhalogenid $R^1\text{-X}$ unter Palladium-katalyse wird als STILLE-Kupplung bezeichnet.^[48]



Sie ist aufgrund der Vielseitigkeit der Substrate und der Toleranz der Zinnorganyle gegenüber Luft und Feuchtigkeit weit einsetzbar. Allerdings muss die Toxizität der zinnorganischen Verbindungen berücksichtigt werden. Die entsprechenden *Trimethylzinn*-Verbindungen sind aufgrund der höheren Flüchtigkeit giftiger als die *Tributyl*-Derivate,^[55a] allerdings sind letztere z. T. schlechter vom Reaktionsgemisch abzutrennen. Allgemein gilt, dass die Toxizität organischer Zinnverbindungen bei Säugetieren von der Anzahl der Kohlenstoffatome der Seitenkette abhängt.^[55] KOBAYASHI und OKADA ermittelten LD_{50} -Werte bei Nagetieren für Trimethylzinnchlorid und Tributylzinnchlorid von 8.5 mg/kg bzw. 122 mg/kg.^[55b, c] Ein weiterer zu beachtender Faktor in STILLE-Kupplungsreaktionen ist der zu übertragende Substituent R^2 . Alkyl-Gruppen werden z. B. langsamer übertragen als Alkynyl-Gruppen. Es ergibt sich folgende Abstufung für die Reaktivität von R_2 :



STILLE-Kupplungen wurden an 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**42**)^[56] mit verschiedenen Kupplungspartnern und unter Variation der Reaktionsbedingungen durchgeführt. In keinem Fall konnte das gewünschte Produkt **44** bzw. entsprechende Derivate detektiert werden. Aufgrund der wesentlich höheren Toxizität von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)ferrocen^[57] wurde auf dessen Synthese sowie mögliche STILLE-Kupplungen daran verzichtet.



B) SUZUKI-MIYAURA-Kupplung

Die Reaktion einer Boronsäure bzw. eines organischen Borsäureesters $R^2-B(OR')_2$ ($R^2 = \text{Aryl}$, Alkenyl oder Alkyl; $R' = \text{H}$ oder Alkyl) mit einem Alkynyl-, Aryl-, oder Alkenylhalogenid R^1-X unter Palladiumkatalyse wird als SUZUKI-MIYAURA-Kupplung bezeichnet.^[49]



Im Gegensatz zur STILLE-Kupplung ist die Anwesenheit einer Base (2 Äq.) notwendig. Ein Äquivalent reagiert mit der Boronsäure bzw. dem Borsäureester zu einem Boronat **C**, wodurch die Transmetallierung erleichtert wird. Das zweite Äquivalent der Base soll nach SUZUKI^[49c] mit dem Palladium(II)-Komplex **A** ein Organopalladiumhydroxid **B** bilden, was die Elektrophilie erhöht und ebenso den nachfolgenden Transmetallierungsschritt begünstigt (Abb. 3.2.2.3-2).

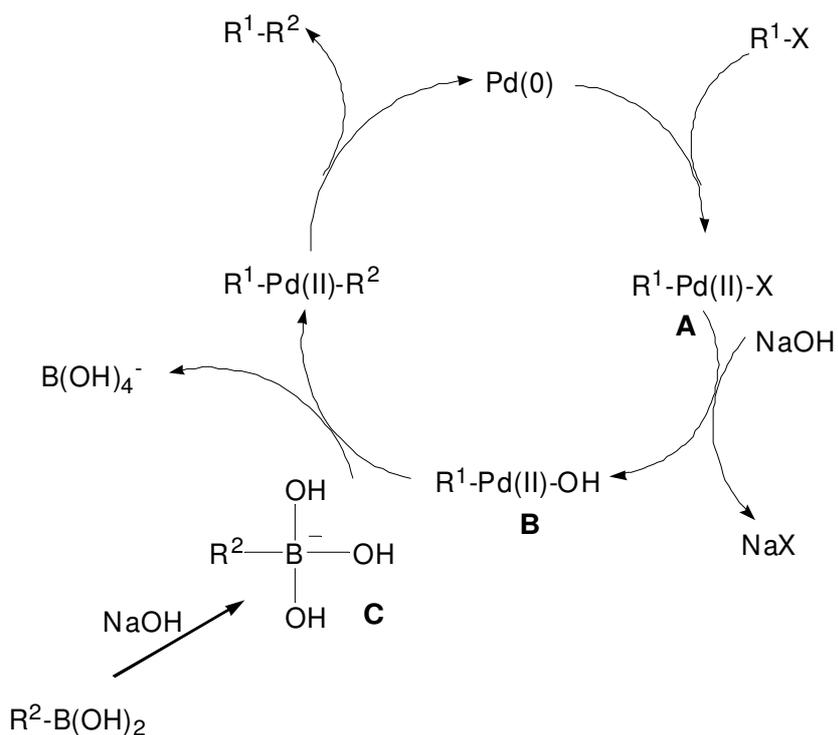
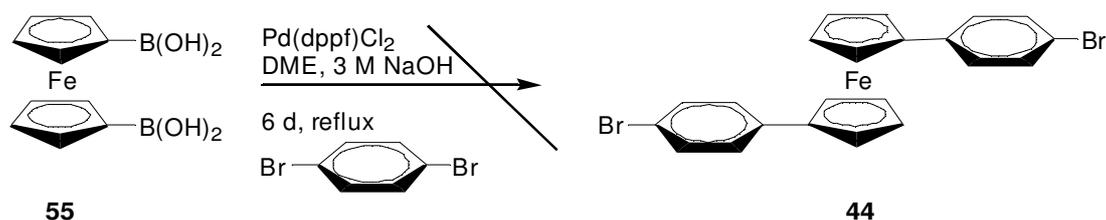


Abb. 3.2.2.3-2: Katalysezyklus der SUZUKI-MIYAURA-Kupplung^[49d]

Aufgrund der guten Zugänglichkeit und Stabilität der organischen Boronsäuren sowie ihrer Ungiftigkeit stellt die SUZUKI-MIYAURA-Kupplung eine attraktive Alternative zur STILLE-Kupplung dar. Neueste Katalysator/Liganden-Systeme lassen sogar die Verwendung

von Chloriden, Triflaten, Tosylaten sowie Organotrifluoroboraten als Kupplungspartner zu.^[58]

Zunächst wurde 1,1'-Ferrocendiboronsäure (**55**) aus 1,1'-Dilithioferrocen und Tributylborat in moderater Ausbeute (31 %) dargestellt.^[59a] Die anschließende SUZUKI-Reaktion von **55** nach KNAPP und REHAHN^[59a] ergab trotz der langen Reaktionszeit und eines sechsfachen Überschusses an 1,4-Dibrombenzol nicht das gewünschte Kupplungsprodukt **44**.^[45e] Aufgrund der sog. Iodproblematik (*vide infra*) wurde in dieser Phase der experimentellen Arbeiten die Kupplung mit 4-Brom-1-iodbenzol nicht in Betracht gezogen.



C) NEGISHI-Kupplung

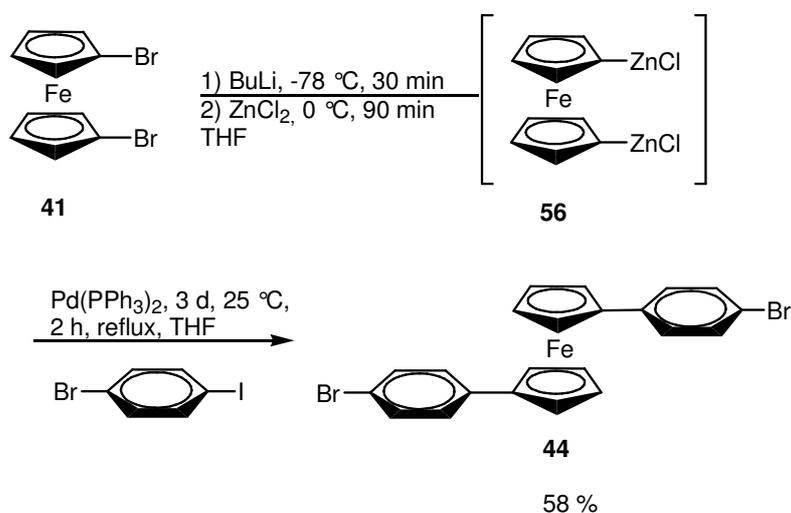
Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Organozink, -aluminium- oder zirconium-Verbindungen ($R^2 = \text{Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Benzyl, Allyl, Alkyl}$) mit Aryl-, Alkenyl-, Allyl-, Benzyl- oder Propargylhalogeniden $R^1\text{-X}$ wird als NEGISHI-Reaktion bezeichnet.^[50] (Im folgenden wird nur auf die entsprechenden Zinkorganyle eingegangen.)



Wie schon eingangs erwähnt, zählen Organozink-Verbindungen zu den reaktivsten Spezies. Ihre Darstellung kann entweder durch Transmetallierung von Lithiumorganyle mit ZnCl_2 oder durch Reaktion von Arylhalogeniden mit elementarem Zink erfolgen. Letztere Methode erfordert allerdings, dass das Zink in hochaktiver Form (als Pulver oder Staub) eingesetzt wird. Einen guten Überblick bietet ein 2007 erschienenes Patent zur „Herstellung und Verwendung hochreaktiver Zinkformen“.^[60]

Zunächst wurde die zinkorganische Verbindung, 1,1'-Bis(chlorozincio)ferrocen (**56**) *in situ* durch zweifache Lithiierung von 1,1'-Dibromferrocen (**41**) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF und nachfolgender Reaktion mit wasserfreiem Zinkchlorid bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt (Variante A, Kap. 5.5.1).^[61a] Nach 90 min bei dieser Temperatur wurden der Pd^0 -Katalysator, welcher zuvor aus

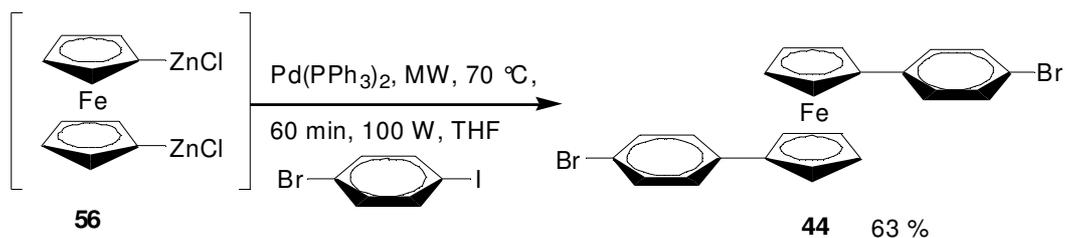
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und DIBAL-H generiert worden war,^[62] und 4-Brom-1-iodbenzol zugegeben. Die Reaktion wurde zunächst 3 d bei 25 °C gerührt. Nach Kontrolle des Reaktionsverlaufs mittels Dünnschichtchromatographie (DC), welche noch nicht-umgesetztes Aryliodid anzeigte, wurde die Reaktionsmischung dann für 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung an Kieselgel konnte **44** in 58 % Ausbeute isoliert werden. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR, ¹³C-NMR).^[59a] Als Nebenprodukt entstand 4-Bromphenylferrocen (**43**).^[45d]



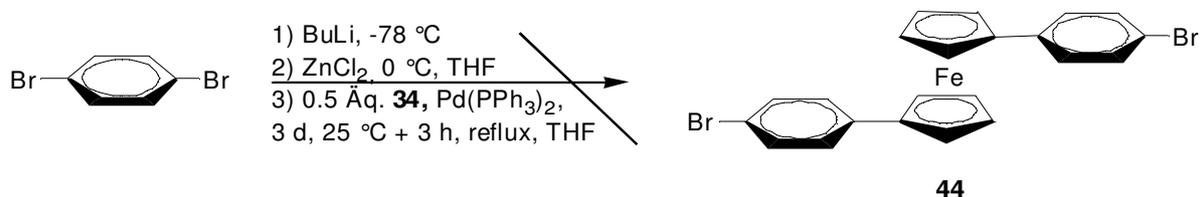
Es ist auch möglich, 1,1'-Bis(chlorozincio)ferrocen (**56**) direkt über eine Lithiierungs-Metallierungs-Sequenz, ausgehend von Ferrocen (**4**) darzustellen.^[61b] Allerdings liegt 1,1'-Dilithioferrocen dann als TMEDA-Addukt vor (s. **40** in Schema 3.2.1-1), so dass (vermutlich aufgrund der Koordination des zweizähligen Stickstoff-Liganden gegenüber Zink)^[61a, 63] die Ausbeute der darauffolgenden NEGISHI-Kupplung mit 4-Brom-1-iodbenzol auf 34 % sinkt (Variante B, Kap. 5.5.2). Ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen Reaktivitäten wurden auch von KASAK berichtet.^[64]

Versuche, **56** als Lösung in THF ($c \approx 0.1 \text{ mol/L}$) bei 4 °C zu lagern, zeigten schon nach 24 h Zersetzung der zinkorganischen Verbindung an, womit die *in situ*-Erzeugung aus 1,1'-Dibromferrocen (**41**) unumgänglich ist.

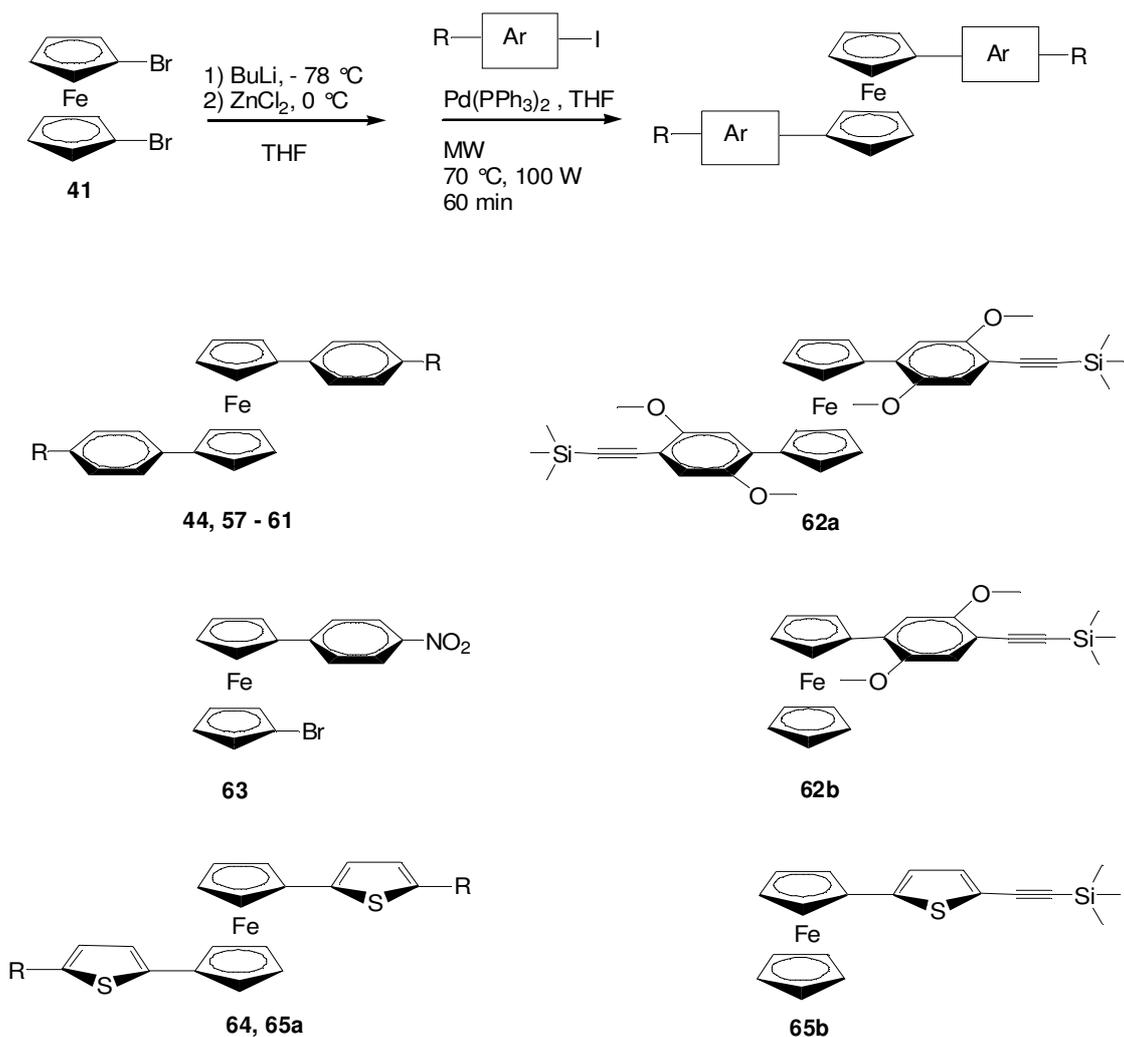
Die oben beschriebene Reaktion wurde später in einem Mikrowellen-Reaktor durchgeführt (Variante C, Kap. 5.5.3), wodurch die Reaktionszeit von 3 d auf 1 h verkürzt und die Ausbeute von 58 % auf 63 % verbessert werden konnte.



Die inverse NEGISHI-Reaktion unter den Bedingungen von Variante A lieferte ausschließlich Edukte bzw. Zersetzungsprodukte. Dieses Ergebnis unterstützt die These, dass elektronenreiche Iodide, wie es bei 1,1'-Diodferrocen (**34**) der Fall ist, schlechte Partner in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen sind (*vide supra*).



Um die Tragweite der Mikrowellen-unterstützten NEGISHI-Kupplung zu testen, wurden verschiedene Aryliodide ausgewählt und mit **41** bzw. **56** umgesetzt (Schema 3.2.2.3-2).



Schema 3.2.2.3-2: NEGISHI-Kupplungsreaktionen unter Mikrowellenbestrahlung

Die Tabelle 3.2.2.3-1 fasst die Ergebnisse der Mikrowellen-unterstützten Reaktionen zusammen. Die Vermutung, dass elektronenziehende Substituenten in 4- bzw. 5-Stellung des (Hetero)-Aromaten den Schritt der oxidativen Addition erleichtern und damit höhere Ausbeuten geben, wurde bestätigt (Einträge 1, 2, 4). Elektronenliefernde Substituenten sollten demnach niedrigere Ausbeuten bewirken. Allerdings trifft das nicht für den Fall R = OCH₃ zu, wo zu erwarten wäre, dass die Methoxygruppe eine Desaktivierung bewirkt. Im Vergleich mit den Literatursausbeuten konnten deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Die Reaktionszeiten konnten drastisch verringert werden.^[59]

Aufgrund des „Iod-Problems“ (s. Kap. 3.2.4) wurde die Reaktion zur Darstellung von **44** ursprünglich mit 1,4-Dibrombenzol durchgeführt (nach Variante B, jedoch 3 d unter Rückfluss in THF/Toluol erhitzt), wobei als Hauptprodukt 27 % 4-Bromphenylferrocen (**43**)

und lediglich 3 % des zweifach arylierten Ferrocens **44** entstanden. Diese Ausbeuten sowie ca. 60 % des wiedergewonnenen 1,4-Dibrombenzols zeigen, dass das entsprechende Iodid in Zusammenhang mit Variante A bzw. C deutlich reaktiver ist.

Eintrag Nr.	Aryl	Substituent R	Verbindung	Ausbeute [%]	Literaturausbeute [%]	Reaktionsbedingungen
1	Phenyl	4-Br	44	63	60	SUZUKI-Kupplung, 6 d, Rückfluss, Pd(dppf)Cl ₂ , 6facher Überschuss an Arylhalogenid ^[59a]
2	Phenyl	4-F	57	61	45	SUZUKI-Kupplung, 6 d, Rückfluss, Pd(dppf)Cl ₂ ^[59a]
3	Phenyl	4-OCH ₃	58	70	7	Kupplung von FcH mit Diazoniumsalzen ^[45b]
4	Phenyl	4-CO ₂ CH ₂ CH ₃	59	79	26	Kupplung von FcH mit Diazoniumsalzen ^[59b]
5	Phenyl	4-SC(CH ₃) ₃	60	53	-	AAV1, Variante C
6	Phenyl	4-C≡C-Si(CH ₃) ₃	61	63	-	AAV1, Variante C
7	2,5-Dimethoxyphenyl	4-C≡C-Si(CH ₃) ₃	62a	20	-	AAV1, Variante C
8	2,5-Dimethoxyphenyl	4-C≡C-Si(CH ₃) ₃	62b	21	-	AAV1, Variante C
9	Phenyl	4-NO ₂ / Br	63	16	-	AAV1, Variante C
10	2-Thienyl	5-Br	64	11	-	AAV1, Variante C
11	2-Thienyl	5-C≡C-Si(CH ₃) ₃	65a	42	-	AAV1, Variante C
12	2-Thienyl	5-C≡C-Si(CH ₃) ₃	65b	8	-	AAV1, Variante C

Tab. 3.2.2.3-1: Ergebnisse der Mikrowellen-unterstützten NEGISHI-Kupplungsreaktionen von Aryliodiden

Die Synthese, Eigenschaften sowie die Charakterisierung von **60** (Tab. 3.2.2.3-1, Eintrag 5) werden in Kap. 3.2.5.1 gesondert behandelt, da es sich hier bereits um einen molekularen Draht mit Alligator Clips handelt. **61** (Eintrag 6) kann auch über die SONOGASHIRA-

Kupplung von **44** mit TMSE erfolgen (s. Kap. **3.2.3.1**). Die Charakterisierung von **61**, der 2,5-dimethoxy-substituierten Derivate **62a** und **62b** sowie **65a** und **65b** wird in den Kapiteln **3.2.2.3**, **3.2.2.4** bzw. **3.2.6** beschrieben. Das neue 1,1'-Bis(5-bromthien-2-yl)ferrocen (**64**) konnte zwar nur in 11 % Ausbeute synthetisiert werden, es kann jedoch für den Aufbau von Ferrocen-basierten molekularen Drähten mit Thiophen-Derivaten als aromatische Linker eine wichtige Ausgangsverbindung darstellen. **64** wurde vollständig charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) wird ein typisches AA'BB'-Signalmuster der Protonen der Cp-Einheiten bei $\delta = 4.23$ bzw. 4.40 ppm beobachtet. Die Protonen der Thienylsubstituenten absorbieren bei $\delta = 6.59$ bzw. 6.90 ppm. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt 7 Signale, im hochaufgelösten Massenspektrum wird der Molekülpeak bei $m/z = 505.8094$ (ber. 505.8097) gefunden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Eintrag 9 stellt einen Sonderfall dar, da anstatt des erwarteten 1,1'-Bis(4-nitrophenyl)ferrocens lediglich eine Verbindung isoliert wurde, die anhand von NMR-Daten als 1-Brom-1'-(4-nitrophenyl)ferrocen (**63**) (s. Schema **3.2.2.3-2**) identifiziert wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) sind bei $\delta = 4.02$, 4.23 , 4.54 und 4.74 ppm Pseudo-Tripletts zu finden (4×2 H), die den Protonen an den Cp-Ringen zuzuordnen sind. Die Protonen der 4-Nitrophenylgruppe erzeugen Dubletts bei $\delta = 7.59$ und 8.17 ppm (2×2 H), die Kopplungskonstante beträgt $^3J_{5,6} = 8.9$ Hz (für 4-Bromnitrobenzol: $^3J_{5,6} = 9.1$ Hz). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt zehn unterschiedliche Signale, wie es auch bei dem vorliegenden Ferrocensystem **63** zu erwarten ist. Ursprünglich wurde aufgrund dieser Ergebnisse angenommen, dass es sich um das Biferrocen **66** (s. Abb. **3.2.2.3-4**) handelt, da auch hier vier verschiedene Signale für die Cp-Protonen auftauchen und das Verhältnis zu den Protonen der Phenylgruppe ebenfalls 1:1 beträgt. Auch bei einem Biferrocen wären zehn unterschiedliche Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zu erwarten gewesen.

Mechanistisch wäre die Entstehung eines Biferrocensystems durchaus denkbar, wenn man annimmt, dass vor dem eigentlichen Katalyse-Kreislauf der NEGISHI-Kupplung ein vorgeschobener Reaktionsverlauf existiert (Abb. **3.2.2.3-3**): Noch vorhandener Pd^{II} -Katalysator würde zwei Moleküle 1,1'-Bis(chlorozincio)ferrocen (**56**) unter Abspaltung von Zinkchlorid transmetallieren. Nach *trans/cis*-Isomerisierung des Pd^{II} -Komplexes und reduktiver Eliminierung würde die Pd^0 -Spezies erhalten werden sowie 1,1''-Bis(chlorozincio)biferrocen (**67**).

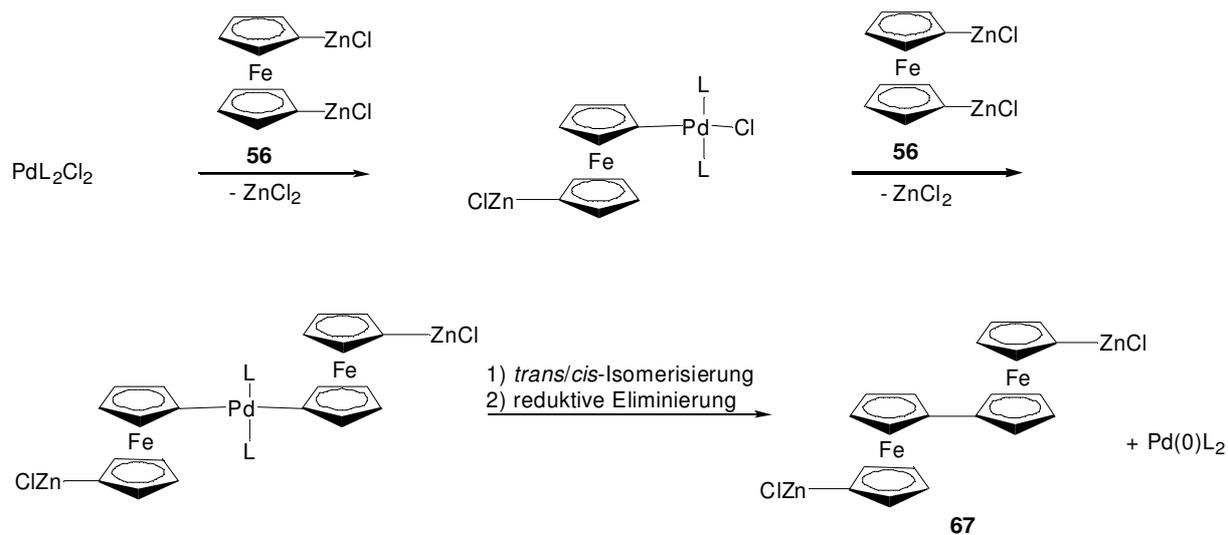


Abb. 3.2.2.3-3: Mögliche Reduktion des Pd^{II}-Katalysators durch das Zinkorganyl

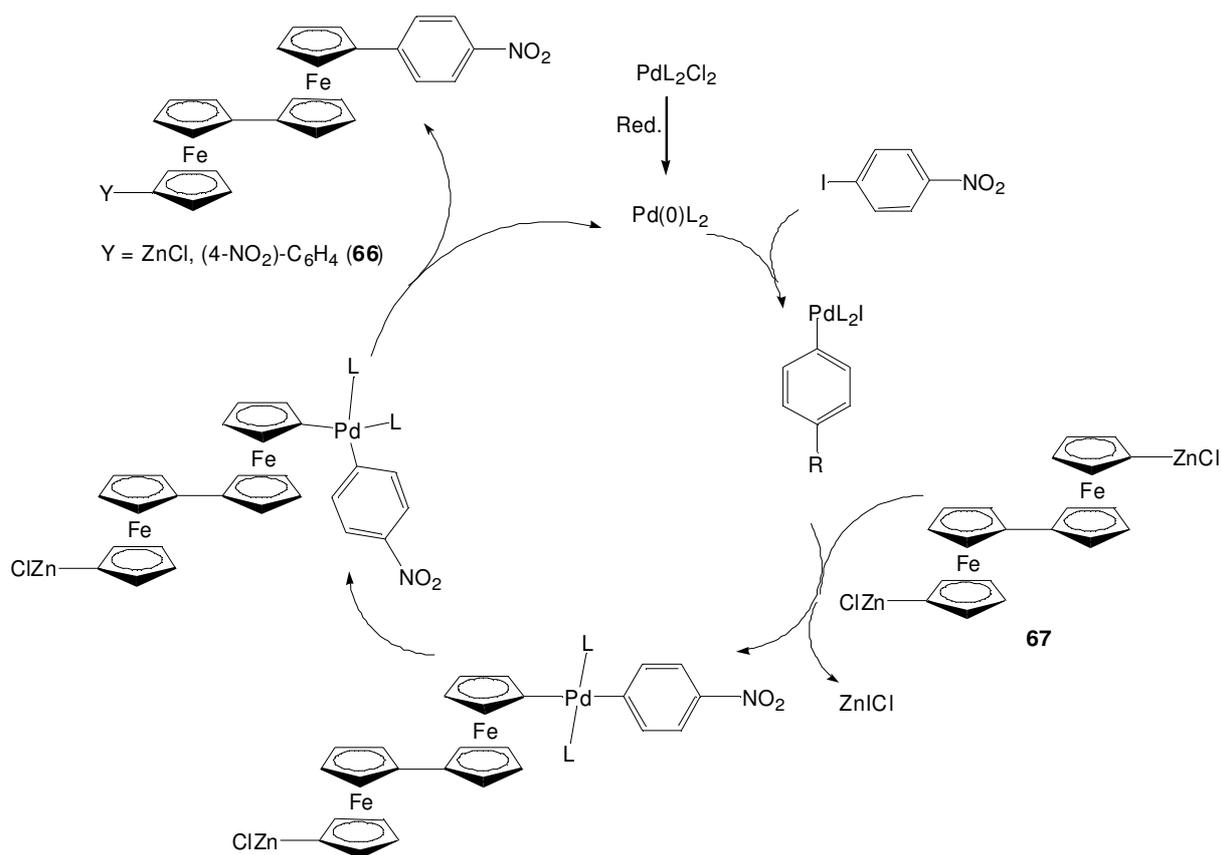


Abb. 3.2.2.3-4: Katalysezyklus der NEGISHI-Kupplung mit **67** als Zinkorganyl

1,1''-Bis(chlorozincio)biferrocen (**67**) könnte nun in den Hauptzyklus der NEGISHI-Kupplung als aktives Zinkorganyl eintreten und nach zweimaligem Durchlauf zum entsprechenden Biferrocen **66** bisaryliert werden (Abb. 3.2.2.3-4).

Allerdings zeigte die massenspektrometrische Analyse, dass es sich um eine andere Verbindung handeln muss. Das für Bromverbindungen typische Isotopenmuster [M_1^+ : $m/z = 385$ (100 %), M_2^+ : $m/z = 387$ (97 %)]* ist hier ebenso zu finden wie erwartete Fragmentierungsprodukte [$M^+ - Br$], [$M^+ - NO_2$] und die CpPh-Einheit. Ein m/z -Peak für das vermeintliche Biferrocen **66** konnte nicht detektiert werden. Anscheinend ist 1,1'-Dibromferrocen (**41**) trotz Zugabe von 2 Äq. BuLi nur einfach lithiiert worden, so dass ein Bromsubstituent am anderen Cp-Ring verblieben ist. Die nachfolgende Transmetallierung von **68** mit Zinkchlorid erfolgte dann auch nur *einfach* zu **69**.

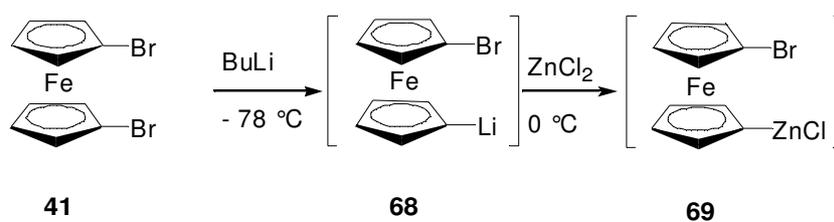


Abb. 3.2.2.3-5 zeigt den wahrscheinlichen Katalysezyklus mit **69** als Zinkorganyl, welches den Kreislauf nur einmal durchläuft und das Produkt **63** freisetzt.

* Die Indizes in M_1^+ bzw. M_2^+ beziehen sich auf die beiden Bromisotope ^{79}Br (100 %) bzw. ^{81}Br (98 %).

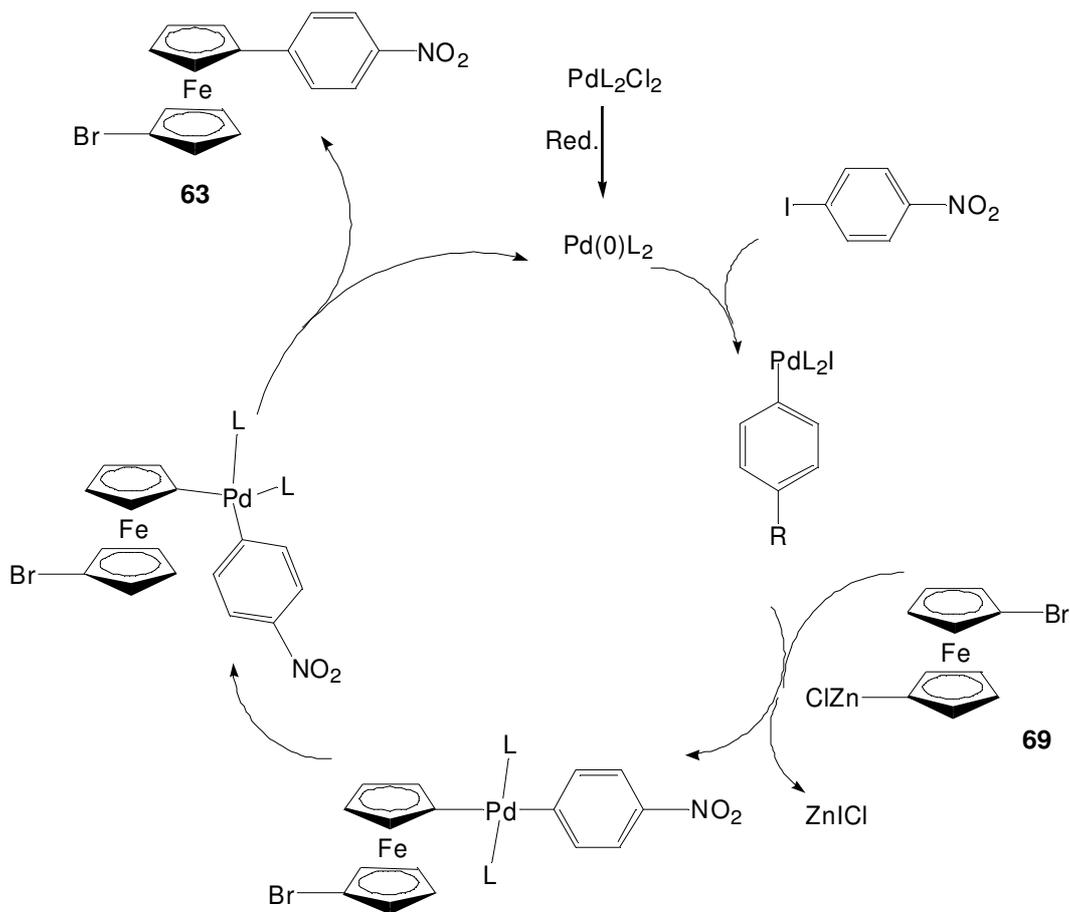
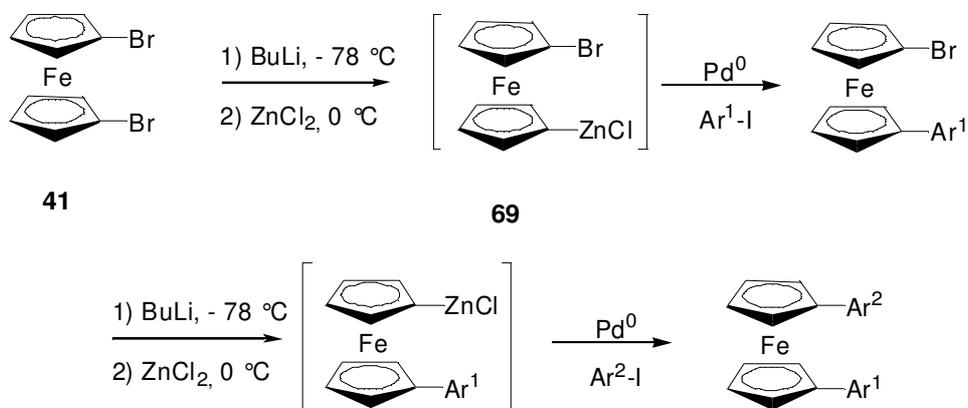


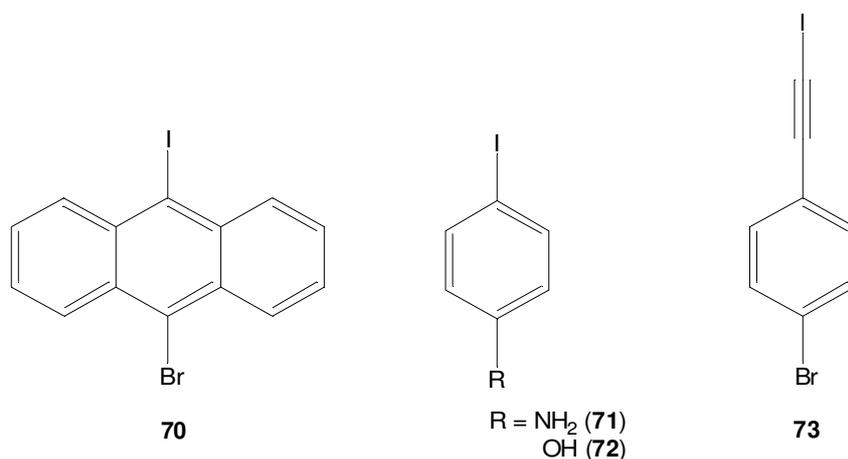
Abb. 3.2.2.3-5: Katalysezyklus der NEGISHI-Kupplung mit **69** als Zinkorganyl

Erstaunlich ist, dass **63** den Reaktionsbedingungen standhält und kein Hydrodehalogenierungsprodukt erhalten wurde. Dieses Resultat eröffnet neue Perspektiven zur Synthese unsymmetrisch substituierter 1,1'-Diarylferrocene.



Es sollte über eine gezielte Monolithierung von 1,1'-Dibromferrocen (**41**) möglich sein, zunächst einen Substituenten durch die beschriebene NEGISHI-Kupplung einzuführen, um dann im zweiten Schritt nach erneuter Lithiierung, Transmetallierung und NEGISHI-Kupplung einen zweiten, unterschiedlichen Arylsubstituenten gegen das Bromatom zu ersetzen. Auf diese Weise würde man zu einer Vielfalt neuer unsymmetrisch bisarylierter Ferrocenderivate gelangen.

Mit den Aryliodiden **70**, **71**, **72** und **73** wurde die Mikrowellen-unterstützte NEGISHI-Kupplung ebenfalls durchgeführt, es konnte jedoch in keinem Fall das gewünschte Produkt erhalten werden. Im Fall von 9-Brom-10-iodanthracen (**70**) sind vermutlich sterische Faktoren für das Misslingen verantwortlich. Die begrenzte thermische Stabilität von 2-(4-Bromphenyl)-1-iodethin (**73**) könnte der Grund in diesem Fall sein.



Das Aryliodid **71** könnte unter diesen Bedingungen auch in einer BUCHWALD-HARTWIG-artigen Reaktion^[65] zu einem arylierten Amin oder gar zu Arylaminverbindungen mit oligomerer Struktur umgesetzt worden sein.

3.2.2.4 *Exkurs: Mikrowellen in der synthetischen organischen Chemie*^[66]

Die Arbeitsgruppen um GEDYE und GIGUERE waren die ersten, die von einer Beschleunigung organischer Reaktionen durch Einsatz von Mikrowellen berichteten.^[67a, b] Mittlerweile existieren zahlreiche Übersichtsartikel sowie über 2000 Publikationen über verschiedene organisch-chemische Transformationen, die von DIELS-ALDER-Reaktionen über enzymatisch katalysierte Reaktionen bis hin zu Polymersynthesen und auch

Übergangsmetall-katalysierten C-C-Verknüpfungsreaktionen reichen.

Der Unterschied gegenüber konventionellen Heizquellen (Ölbad) besteht in einer effizienteren Energieübertragung auf das Reaktionsgemisch. Reagens oder Lösungsmittel sind in der Lage, Mikrowellenstrahlung zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln. Es kommt zur Ausrichtung der Ionen oder Dipole im elektromagnetischen Feld, welches oszilliert. Das Dipolfeld gleicht sich dem wechselnden elektrischen Feld an. Als Folge von Molekularreibung und Dielektrizitätsverlust wird Energie in Form von Wärme frei.

Das Heizen unter Ölbad-Bedingungen ist abhängig von der thermischen Leitfähigkeit des Reaktionsgefäßes, was im allgemeinen aus Borosilikat- oder Quarzglas besteht. Das führt dazu, dass die Temperatur des Reaktionsgefäßes höher ist als die des Reaktionsgemisches. Unter Mikrowellenbestrahlung wird die Wärme dagegen direkt auf die Moleküle übertragen, so dass es zu einer Erwärmung „von innen“ und damit zu einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung kommt. Abb. 3.2.2.4-1 zeigt den Vergleich der Temperaturgradienten beim Erhitzen mit Ölbad und unter Mikrowellenbestrahlung.

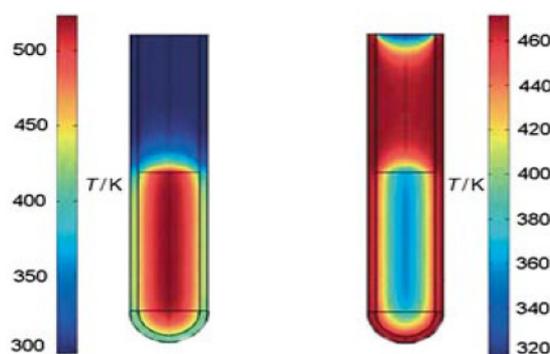


Abb. 3.2.2.4-1: Inverse Temperaturgradienten beim Heizen mit Mikrowellen (links) und im Ölbad (rechts)^[66b]

Die Frage, ob spezielle Mikrowellen-Effekte oder nicht-thermische Effekte für die höheren Ausbeuten und verkürzten Reaktionszeiten verantwortlich sein können, wurde durch Arbeiten von KAPPE beantwortet, der die BIGINELLI-Reaktion^[67c] unter konventionellen Bedingungen und unter Mikrowellenbestrahlung intensiv studiert hat.^[67d] Es konnten keine messbaren Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit bei identischer Temperatur unter

beiden Bedingungen beobachtet werden. Die resultierenden erhöhten Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten unter Mikrowellenbestrahlung ließen sich allein auf thermische Effekte zurückführen.

Sowohl Haushalts- als auch Labormikrowellengeräte arbeiten bei einer Frequenz von 2.45 GHz, was einer Wellenlänge von 12.24 cm entspricht.

3.2.3 SONOGASHIRA-Reaktion

Da 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**44**) als Ausgangsmaterial über die Mikrowellen-unterstützte NEGISHI-Reaktion in ausreichender Menge dargestellt werden konnte, galt es nun, die Alkinyleinheiten einzuführen.

Die SONOGASHIRA-Reaktion ist eine Kreuzkupplungsreaktion, bei der ein terminales Alkin $R^1-C\equiv C-H$ ($R^1 = \text{Aryl, Alkenyl, Alkyl}$) in Gegenwart einer Base und unter Kupfer- und Palladiumkatalyse mit einem Aryl-, Vinyl- oder Alkylhalogenid R^2-X zum entsprechenden Alkin $R^1-C\equiv C-R^2$ umgesetzt wird.^[68]



Die nicht-katalytische Variante wird als STEPHENS-CASTRO-Reaktion bezeichnet.^[69] Die Grundschrte des katalytischen Ablaufs sind denen aus Abb. **3.2.2.3-1** (1. oxidative Addition, 2. Transmetallierung, 3. *trans/cis*-Isomerisierung, 4. reduktive Eliminierung) gemein. Zusätzlich ist ein weiterer Zyklus aktiv, in welchem zunächst das terminale Alkin **A** von der Base NR'_3 (TEA oder DIPA) zum Acetylid **A'** deprotoniert wird und sofort mit dem Kupfer-Cokatalysator $[CuI \text{ oder } Cu(OAc)_2]$ zu einem Kupfer-Acetylid **B** reagiert. Das protonierte Amin $[HNR'_3]^+$ fällt mit Iodid bzw. Acetat als Gegenion als Ammoniumsalz aus. **B** tritt nun in den Hauptzyklus ein und kann von der Pd^0 -Spezies **C** transmetalliert werden (Abb. **3.2.3-1**).^[70]

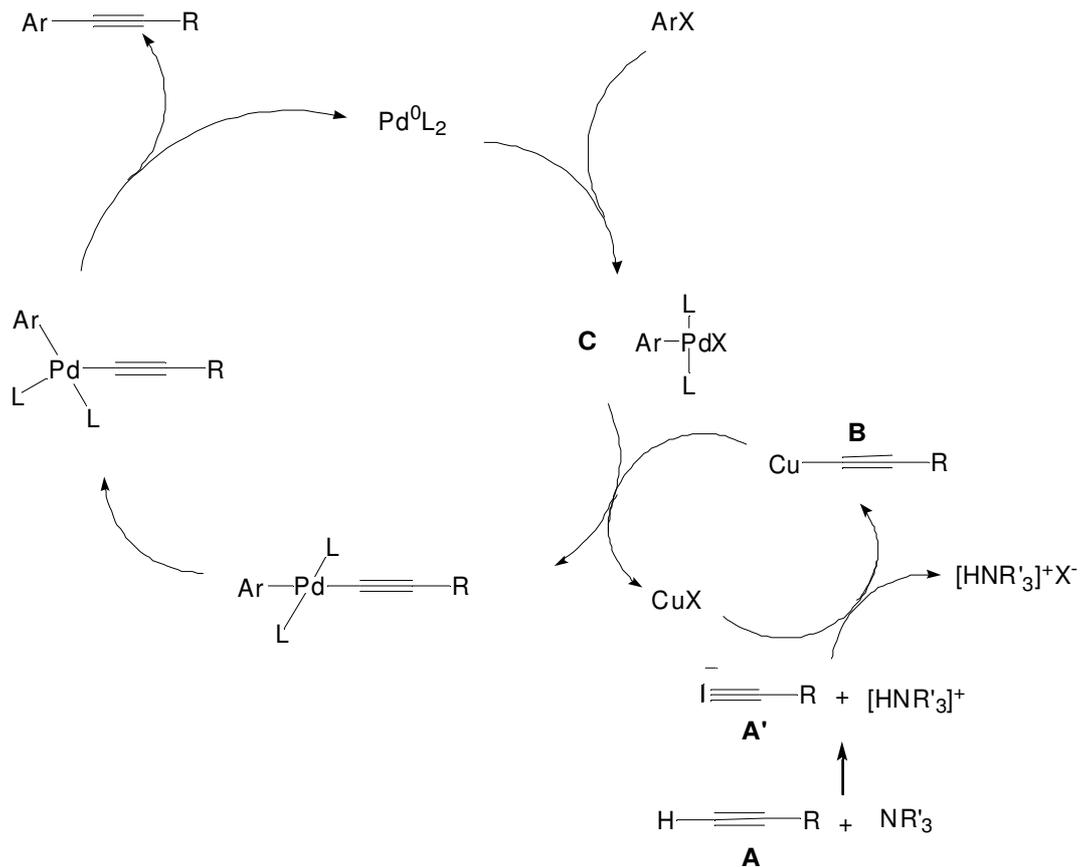
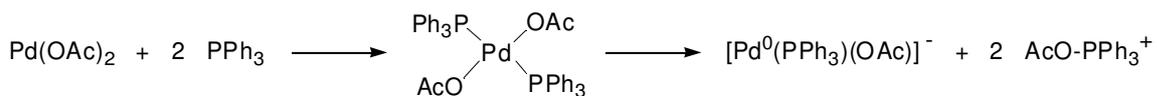


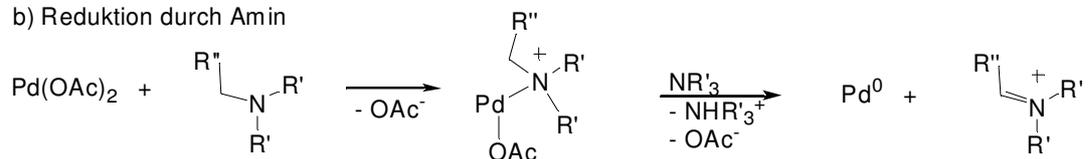
Abb. 3.2.3-1: Katalysezyklus der SONOGASHIRA-Reaktion^[70]

Da aufgrund der größeren Stabilität und besseren Handhabung meist Pd^{II}-Katalysatoren zum Einsatz kommen, müssen diese *in situ* zu Pd⁰ reduziert werden.

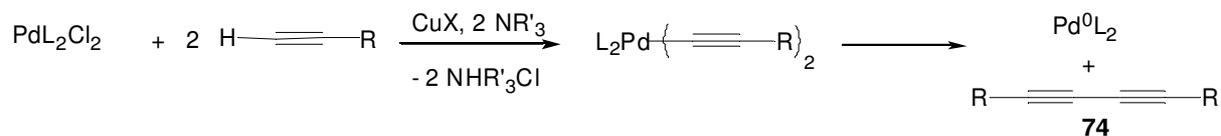
a) Reduktion durch Phosphin



b) Reduktion durch Amin



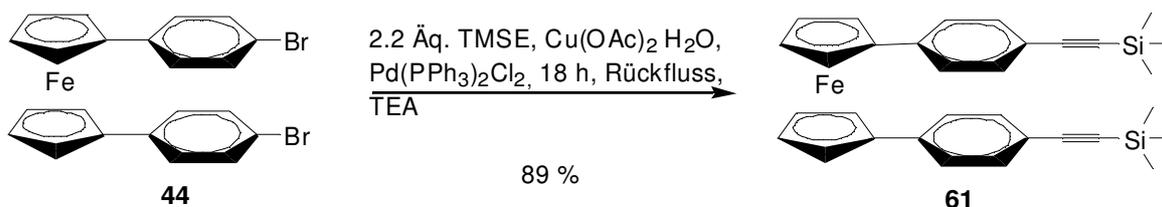
c) Reduktion durch Kupferorganyl



Realisiert wird dies entweder durch zugesetzten Liganden (z. B. PPh₃) (a), durch das Amin (b) oder durch das terminale Alkin (c). Im letzten Fall werden geringe Mengen an homo-gekuppeltem Produkt **74** erhalten.

3.2.3.1 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**61**)

Die SONOGASHIRA-Reaktion von Dibromid **44** mit 2.2 Äq. TMSE lieferte das Bisalkin **61** in 89 % Ausbeute. Erstaunlicherweise ist diese Verbindung bisher nicht literaturbekannt, obwohl das entsprechende Monoprodukt sowohl als Trimethylsilyl-geschütztes als auch als terminales Alkin **46** selber (s. Kap. 3.2.2.1) 2001 von LINDSEY bzw. 1976 von SIMIONESCU dargestellt worden ist.^[71a, b]



Die ¹H-NMR-spektroskopische Analyse (CDCl₃) zeigt bei $\delta = 0.28$ ppm ein Singulett für die beiden Trimethylsilylgruppen (18 H), bei $\delta = 4.23$ und 4.40 ppm jeweils ein Pseudo-Triplett (je 4 H) für die Protonen der Cp-Ringe und bei $\delta = 7.23$ und 7.35 ppm Dubletts für die Protonen, die an die beiden Phenylringe gebunden sind (je 4 H). Im ¹³C-NMR-Spektrum sind insgesamt zehn Signale zu erkennen, die anhand von DEPT90-Experimenten zugeordnet werden konnten. Im Infrarot-Spektrum weist die Bande bei $\tilde{\nu} = 2154 \text{ cm}^{-1}$ auf die Alkinylfunktionalität hin. Die gefundenen Ergebnisse der Elementaranalyse von **61** sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Später konnte dieser Baustein auch über die oben beschriebene NEGISHI-Reaktion dargestellt werden (Tab. 3.2.2.3-1, Eintrag 6). Vergleicht man die Ausbeuten unter Berücksichtigung aller Stufen (inkl. Synthese des Aryliodids) miteinander, ist diese Syntheseroute über die SONOGASHIRA-Reaktion effizienter.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **61** zeigt, dass der Redoxprozess reversibel abläuft (s. Abb. 3.2.3-1). Da das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ gegenüber Ferrocen etwas niedriger

liegt, sollte **61** leichter oxidierbar sein. Ursache dafür ist der Einfluss der elektronenliefernden Phenyleinheiten.

ν [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
2000	-0.169	-0.010	0.159	-0.090

Tab. 3.2.3-1: Cyclovoltammetrische Daten von **61**

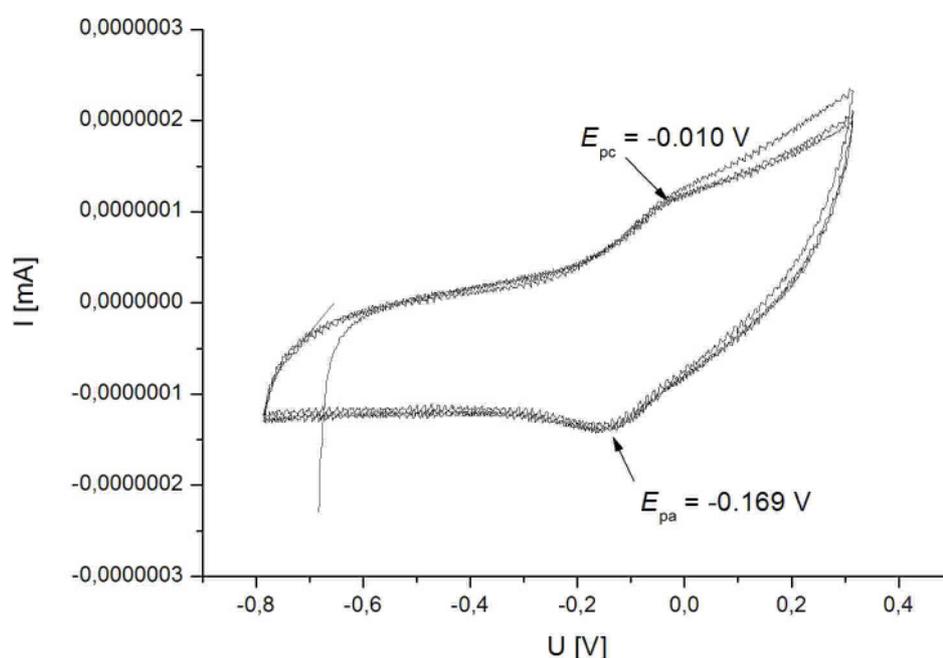
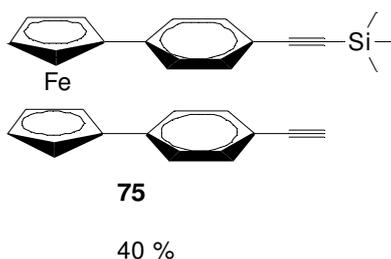


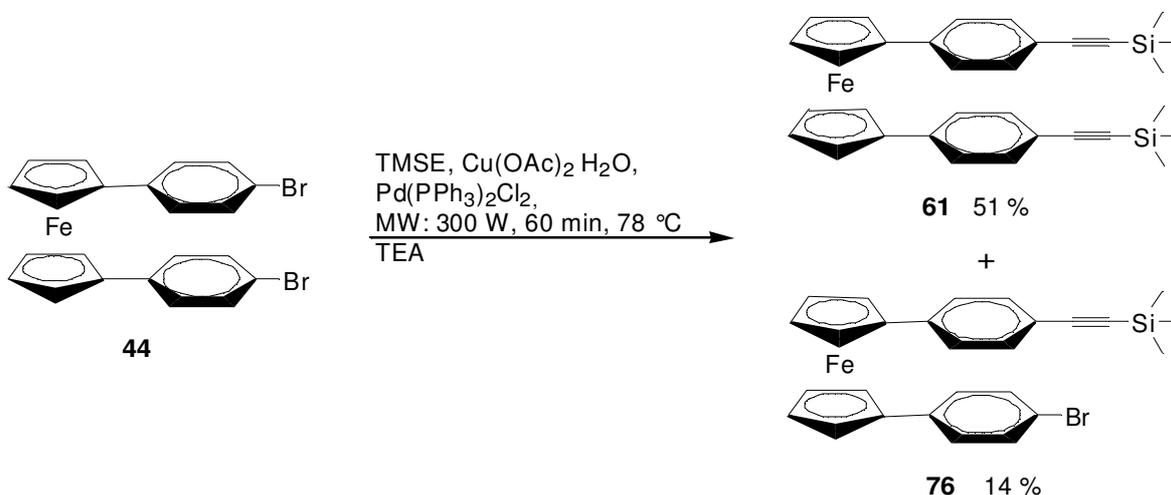
Abb. 3.2.3-1: Cyclovoltammogramm von **61** ($\nu = 2000$ mV/s, $c(\text{TBAPF}_6) = 10^{-1}$ mol/L in CH_3CN , $c(\mathbf{61}) = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $T = 293$ K, Messung gegen das Redoxpaar Fch/Fch^+)

Bei der Aufarbeitung bzw. säulenchromatographischen Reinigung* von **61** ist zu beachten, dass das Rohprodukt keinen stark basischen Bedingungen ausgesetzt wird, da sonst die Möglichkeit der Entschützung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe gegeben ist. So konnte in einem Fall neben dem gewünschten Produkt **61** (50 %) als weitere Fraktion das monogeschützte Bisalkin **75** in 40 %iger Ausbeute isoliert werden.

* Desaktivierung des Kieselgels mit TEA



Es wurde auch versucht, die Kupplungsreaktion von **44** mit TMSE unter Mikrowellenbestrahlung durchzuführen, was allerdings nicht nur zu dem gewünschten Produkt **61** in 51 % Ausbeute, sondern auch zum monogekuppelten Produkt **76** (14 %) führte.

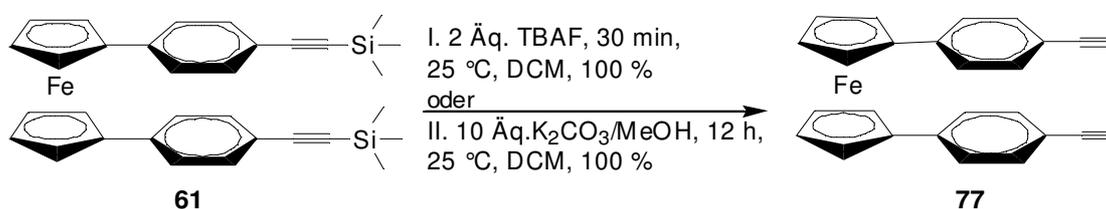


76 konnte allerdings erst nach Entschützen der Trimethylsilylgruppe als **78** isoliert und identifiziert werden, da die R_f -Werte von **61** und **76** sehr dicht zusammen liegen, so dass eine säulenchromatographische Trennung sowie eine Charakterisierung zu diesem Zeitpunkt nicht erfolgen konnte.

3.2.3.2 1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen (77)

Die anschließende Entschützung von **61** zu **77** konnte auf zwei Wegen erfolgen, wobei das Produkt in beiden Fällen quantitativ erhalten wurde. Zu beachten ist hier, dass die Variante mit TBAF als Entschützensreagenz in einer wesentlich kürzeren Zeit abläuft. Für die Protodesilylierung von **61** über die zweite Variante müssen 5 Äq. Kaliumcarbonat pro Trimethylsilylgruppe eingesetzt werden, da in vorigen Versuchen festgestellt wurde, dass bei Verwendung von nur 2.2 Äq. die Entschützung nicht vollständig ablief.

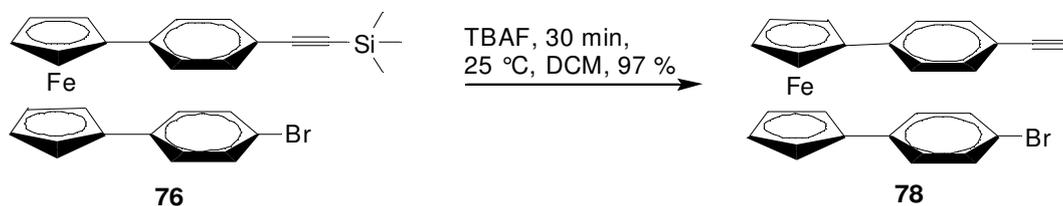
Trotz der langen Reaktionszeit von 12 h ist die Variante mit Kaliumcarbonat und Methanol als Entschützensreagenzien eine gute Alternative für das teurere TBAF.



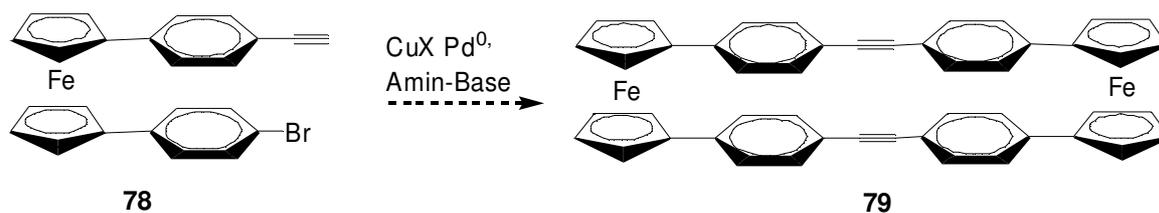
Die Abwesenheit des Singulettts bei $\delta = 0.28$ ppm sowie das Vorhandensein eines neuen Signals bei $\delta = 3.13$ ppm (Alkynyl-H, 2 H) zeigt eindeutig die erfolgreiche Entschützung an. Die beiden Pseudo-Tripletts der Ferrocen-Einheit (AA'BB'-Spinsystem) sind im Vergleich zu **61** hochfeldverschoben: $\delta = 4.25$ bzw. 4.45 ppm (2 x 4 H). Analoges gilt für die Protonen der Phenyl-Einheit, die bei $\delta = 7.19$ bzw. 7.32 ppm in Resonanz treten (2 x 4 H). Während die Signale der Kohlenstoff-Atome des Phenylrings nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen aufweisen wie im ¹³C-NMR-Spektrum von **77**, sind die Signale für die Cp-Kohlenstoff-Atome leicht verschoben. Im IR-Spektrum hat sich die Absorptionsbande der Dreifachbindung von $\tilde{\nu} = 2154$ cm⁻¹ (Trimethylsilyl-geschütztes Alkin) zu 2101 cm⁻¹ verschoben, was die Struktur eines terminalen Alkins unterstützt. Die wichtigsten analytischen Daten für **77** sind in Tab. 3.2.6-1 (s. Kap. 3.2.6) zusammengefasst und werden dort mit denen der in dieser Arbeit dargestellten Bisalkinylferrocenderivate verglichen.

Im Gegensatz zu dem instabilen Bisalkin **35** (Schema 3.2-1) ist 1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen **77** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand sehr beständig und kann unter Luft gelagert werden. Auch nach mehreren Monaten der Exposition gegenüber Luft liegt **77** unverändert vor.

Das Trimethylsilyl-geschützte Monoalkin **76** konnte mit TBAF ebenfalls erfolgreich entschützt werden (*vide supra*) und lieferte **78** in 97 % Ausbeute.



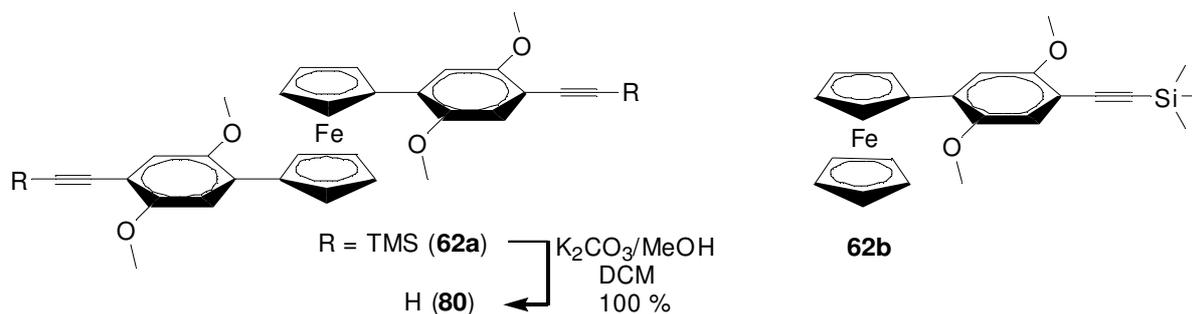
Aufgrund der Bifunktionalität von **78** eröffnen sich weitere Reaktionswege, die zu interessanten Verbindungen führen können. So könnte **78** z. B. in einer SONOGASHIRA-Reaktion unter Hochverdünnungsbedingungen zu dem geschlossenen System **79** umgesetzt werden, welches aufgrund seiner Struktur und möglichen Redox Eigenschaften sehr attraktiv wäre.



Ebenso wäre eine oxidative Kupplung zweier Moleküle **78** denkbar (GLASER, EGLINGTON)^[72], die zu einem System mit 1,3-Butadiin-Einheit führen würde und über die Bromsubstituenten die Möglichkeit bietet, weitere Kupplungen folgen zu lassen.

3.2.3.3 1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**62a**), 1,1'-Bis(2,5-dimethoxy-4-ethynylphenyl)ferrocen (**80**), 1-[2,5-Dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**62b**)

Um den Pool an Bausteinen zu erweitern, wurde die Phenyl-Einheit gegen 2,5-Dimethoxy-substituiertes Phenyl ersetzt. **62a** war über die in Kap. 3.2.2.3 C beschriebene NEGISHI-Kupplung zugänglich. Als Nebenprodukt entstand auch das Monoarylferrocen **62b**.

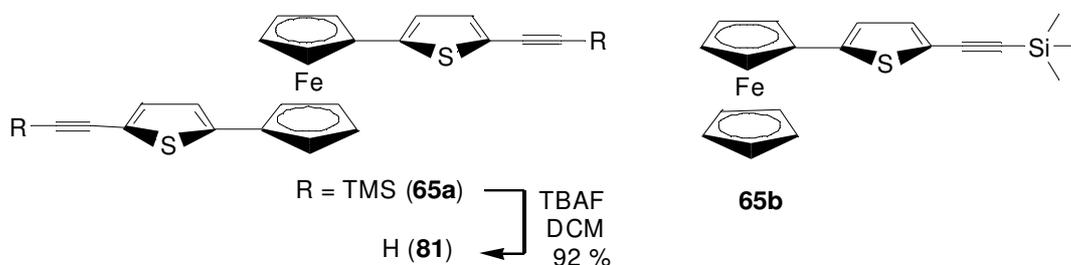


62a konnte durch die Entschützungsverfahren mit Kaliumcarbonat und Methanol quantitativ in das terminale Bisalkin **80** überführt werden. Die Identifizierung von **80** gelang über ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Analyse sowie Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie. Ein Vergleich der analytischen Daten der in dieser Arbeit dargestellten Bisalkinylferrocenderivate erfolgt in Kap. 3.2.6.

62b zeigt im ^1H -NMR-Spektrum das für monosubstituierte Ferrocenderivate typische Signalmuster der Protonen am Cp-Ring in Form von drei Signalen bei $\delta = 4.03$ (5 H), 4.31 (2 H) und 4.78 (2 H) ppm. Die Protonen der Trimethylsilylgruppe absorbieren bei $\delta = 0.28$ ppm (9 H). Die Signale der beiden Methoxygruppen erscheinen als Singulett bei $\delta = 3.86$ bzw. 3.90 ppm (jeweils 3 H), die für die isolierten Protonen der aromatischen Einheit treten bei $\delta = 6.94$ bzw. 7.03 ppm in Resonanz. Aufgrund der geringeren Symmetrie gegenüber **62a** ist ein Signal mehr im ^{13}C -NMR-Spektrum von **62b** zu finden, welches durch das Kohlenstoff-Atom des unsubstituierten Cp-Rings hervorgerufen wird. **62b** wurde vollständig charakterisiert, die Ergebnisse aus IR- und Massenspektren sowie die Elementaranalyse sind in guter Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Konstitution.

3.2.3.4 1,1'-Bis{2-[5-(trimethylsilyl)ethynyl]thienyl}ferrocen (65a), 1,1'-Bis[2-(5-ethynyl)thienyl]ferrocen (81), {2-[5-(trimethylsilyl)ethynyl]thienyl}ferrocen (65b)

Die Synthese von 1,1'-Bis[2-(5-ethynyl)thienyl]ferrocen (**81**) gelang in zwei Varianten über die in Kap. 3.2.2.3 C beschriebene NEGISHI-Kupplung: Die Ölbadreaktion (2d Erhitzen unter Rückfluss in THF) lieferte 23 % des Produktes, wobei der Entschützungsprozess (**65a** → **81**) durch basische Aufarbeitung (20 %ige Natronlauge) eingespart werden konnte. Die entsprechende Reaktion mithilfe von Mikrowellenbestrahlung (s. Tab. 3.2.2.3-1, Eintrag 11) ergab zunächst zu 42 % das Trimethylsilyl-geschützte Bisalkin **65a**, welches im Anschluss mit TBAF in **81** überführt werden konnte (92 % Ausbeute).



Die Thiophen-Derivate **65a**, **81** und **65b** wurden über NMR- und Infrarot-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie identifiziert und wurden vollständig charakterisiert. Ausgewählte Daten für **65a** und **81** sind in Tab. 3.2.6-1 (Kap. 3.2.6) aufgeführt. **65b** zeigt (wie auch schon **62b**) im ^1H -NMR-Spektrum das typische Muster für monosubstituierte Ferrocenderivate mit einem Intensitätsverhältnis der Cp-Signale von 5:2:2. Das Signal der Trimethylsilylgruppe wird bei $\delta = 0.26$ ppm (9 H) detektiert, die Signale der Protonen des Thienylsubstituenten erscheinen bei $\delta = 6.83$ bzw. 7.05 ppm (je 1 H) ppm. Auch hier ist im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal mehr zu beobachten als für **65a**. IR- und MS-Daten sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Einklang mit der Struktur.

Wie **77** sind auch die terminalen Bisalkine **80** und **81** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand stabil und unter Luft lagerbar.

Aus Kristallisationsversuchen konnten geeignete Kristalle von **81** für eine röntgenographische Strukturanalyse gewonnen werden (Abb. 3.2.3.4-1). **81** kristallisiert in der Raumgruppe $Pn\bar{a}2_1$ (Nr. 33) im orthorhombischen Kristallsystem. Zum einen fällt auf, dass sich beide

Substituenten auf einer Seite befinden, was auf π - π -Wechselwirkungen der heterocyclischen Aromaten zurückzuführen ist. Eine weitere Besonderheit ist die Anordnung der 2-(5-Ethynyl)thienyl-Einheiten zueinander: Die beiden Thiophen-Ringe befinden sich derart übereinander, dass die Schwefel-Atome nicht „auf Deckung“, sondern auf entgegengesetzten Seiten liegen. Grund hierfür sind wahrscheinlich elektronische Faktoren. So besitzen die Schwefelatome im Thiophen freie Elektronenpaare, die nicht an der Delokalisierung des π -Systems beteiligt sind. Die beiden Fünfringe der Thiophen-Einheiten sind um 6.3° (S1) bzw. um 5.5° (S2) aus der Ebene der Cp-Ringe weggedreht, die nahezu planar sind (maximale Abweichung 2.0°). Zusätzlich ist der Thiophenring (S1) um 5.9° nach „oben“, der zweite Thiophenring (S2) um 6.2° nach „unten“ weggeneigt. Daraus resultiert, dass die geometrischen Schwerpunkte der beiden Thiophenringe (M1/M2) mit 374.6 pm weiter voneinander entfernt sind als die der beiden Cp-Ringe (330.7 pm). Letztere befinden sich in nahezu ekliptischer Konformation (3.9° Abweichung).

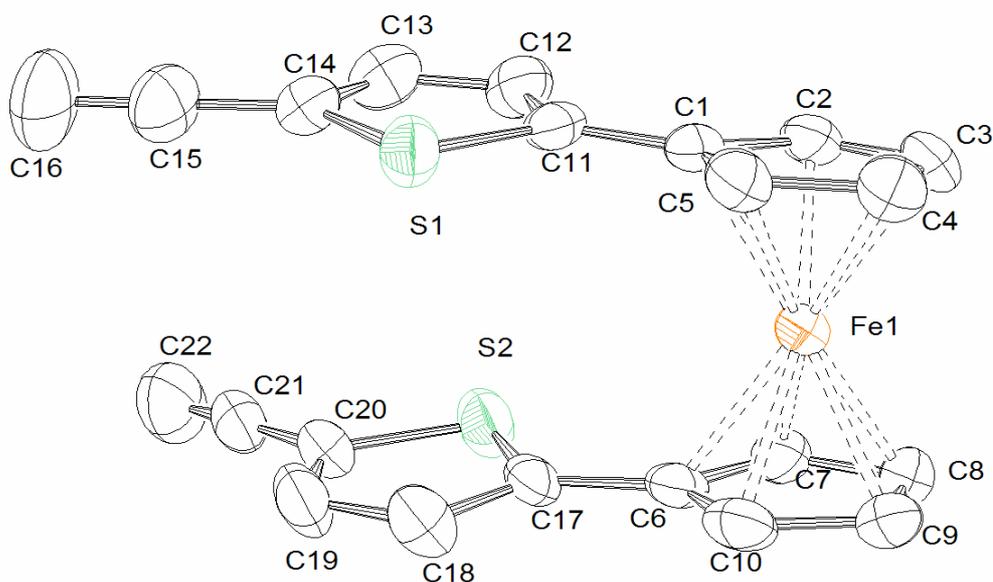


Abb. 3.2.3.4-1: ORTEP-Zeichnung von **81** im Kristall. Wasserstoff-Atome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen

	Atom 1	Atom 2	Länge [pm]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
Cp-Ringe	C1	C2	141.1(4)	C1	C2	C3	107.7(3)
	C2	C3	140.7(5)	C2	C3	C4	108.7(3)
	C3	C4	141.3(6)	C3	C4	C5	107.4(3)
	C4	C5	140.5(5)	C4	C5	C1	108.4(4)
	C5	C1	141.7(5)	C5	C1	C2	107.8(3)
	C6	C7	142.2(5)	C6	C7	C8	108.2(3)
	C7	C8	140.9(4)	C7	C8	C9	108.9(3)
	C8	C9	138.3(6)	C8	C9	C10	108.4(3)
	C9	C10	142.5(4)	C9	C10	C6	107.6(3)
	C10	C6	142.6(4)	C10	C6	C7	107.0(3)
	Cp1	Cp2	330.7				
	C1	C11	146.8(4)				
	C6	C17	147.3(4)				
Thiophen-Ringe	C11	S1	170.8(4)	S1	C11	C12	110.6(3)
	C14	S1	172.8(4)	C11	S1	C14	92.3(2)
	C11	C12	136.0(5)	C11	C12	C13	113.5(4)
	C12	C13	140.2(5)	C12	C13	C14	113.2(3)
	C13	C14	135.2(5)	C13	C14	S1	110.4(3)
	C17	S2	172.3(3)	S2	C17	C18	110.7(2)
	C20	S2	171.8(3)	C17	S2	C20	92.3(2)
	C17	C18	135.8(5)	C17	C18	C19	113.0(3)
	C18	C19	139.9(5)	C18	C19	C20	113.9(3)
	C19	C20	136.4(5)	C19	C20	S2	110.1(3)
	M1	M2	374.6				
	C14	C15	142.0(5)				
	C20	C21	142.7(5)				
Alkinyl- einheiten	C15	C16	116.7(5)	C14	C15	C16	176.9(5)
	C21	C22	116.7(5)	C20	C21	C22	178.7(4)

Tab. 3.2.3.4-1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **81**

Da keine röntgenographischen Informationen von ähnlichen Verbindungen vorliegen, kann

ein Vergleich der vorliegenden Daten nicht erfolgen. Ausgewählte Bindungslängen- und -winkel von **81** sind in Tab. 3.2.3.4-1 aufgelistet.

Die molekulare Anordnung von **81** im Kristall (Abb. 3.2.3.4-2) lässt eine Schichtstruktur erkennen.

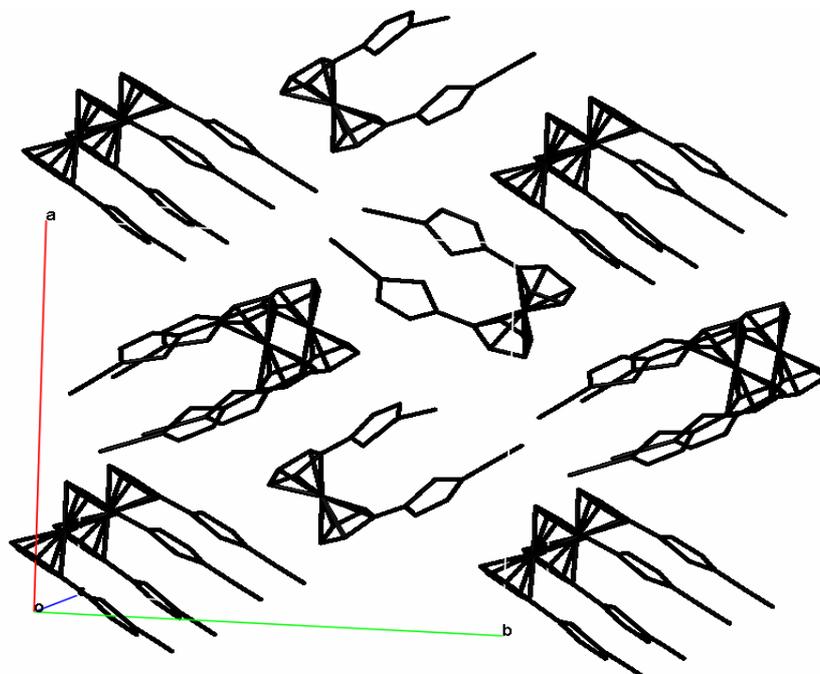


Abb. 3.2.3.4-2: Molekulare Packungsstruktur von **81**

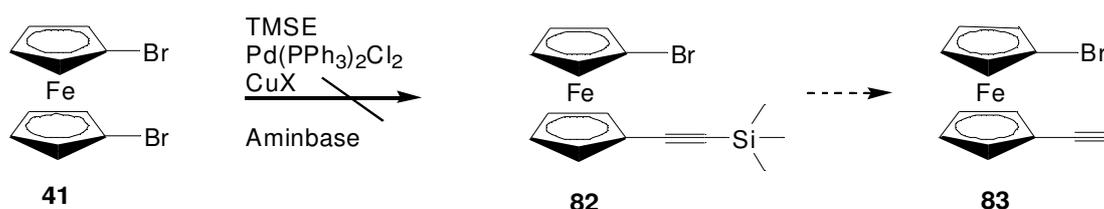
3.2.4 „Iod-Problematik“ und alternative Syntheseroute

Wie schon in Kap. 2 kurz erwähnt wurde, ist diese Arbeit Teil eines gemeinschaftlichen Projektes, an dem Forschergruppen verschiedener Fachrichtungen (organische Chemie, makromolekulare Chemie, Oberflächenphysik, Elektrotechnik^{*}) beteiligt sind. Im Verlauf der interdisziplinären Zusammenarbeit mit den Arbeitsgruppen um PFNÜR und MENZEL stellte sich heraus, dass es bei der Aufbringung von molekularen Drähten wie z. B. **17** auf Goldoberflächen insofern Probleme gab, dass nicht das gewünschte Molekül, sondern Reste elementaren Iods die Goldoberfläche bedeckten und diese passivierten. Weitere

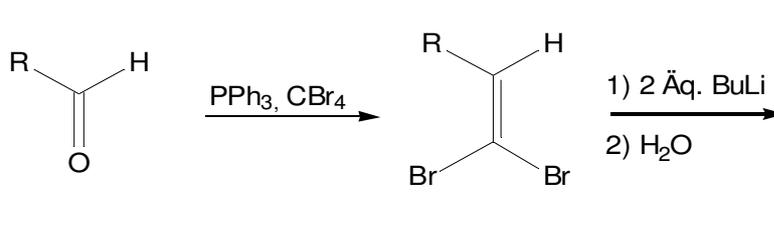
^{*} Die Arbeitsgruppe um Prof. K. R. HOFMANN (Institut für Materialien und Bauelemente der Elektronik, Universität Hannover) ist ebenfalls in das Projekt involviert, die aktive Zusammenarbeit findet jedoch erst in einem fortgeschrittenen Stadium der Forschung statt.

Untersuchungen waren (bis zur Lösung des Problems) vorerst nicht möglich und alternative Synthesestrategien wurden überlegt. Da zunächst angenommen wurde, dass die Iod-Verunreinigungen aus der Synthese stammten und „mitgeschleppt“ wurden, wurde eine Route ausgearbeitet, die vollständig auf Iod und Iodverbindungen verzichtete. Intensive XPS-Untersuchungen ergaben schließlich, dass das Iod nicht aus der Synthese „mitgeschleppt“ worden war, sondern dass die Ursache Iod-kontaminierte Bechergläser waren, die für die Lösungen des molekularen Drahtes benutzt wurden. Da somit wieder auf Iod bzw. Iodverbindungen in der Synthese zurückgegriffen werden konnte, erleichterte dieser Umstand die weitere Darstellung von Bausteinen und molekularen Drähten, da die entsprechenden Bromide nur geringe bzw. keine Aktivität in Kupplungsreaktionen zeigten. Im folgenden werden die Syntheseroute ohne Iodverbindungen sowie die in diesem Zusammenhang neu dargestellten Verbindungen beschrieben.

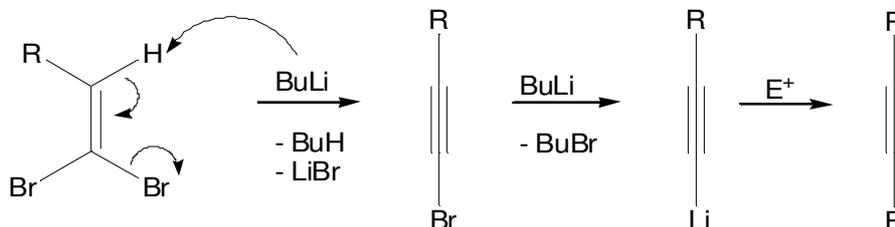
Das Syntheseziel war eine Brom-analoge Verbindung zu **94** bzw. **95** (s. Kap. 3.2.5.2), um Zugang zu unsymmetrischen 1,1'-substituierten Ferrocenderivaten mit Alligator Clips zu bekommen. Da die direkte Synthese von 1-Brom-1'-ethinylferrocen (**83**)^[73] bzw. dem Trimethylsilyl-geschützten Alkin **82** über SONOGASHIRA-Reaktion unter Variation verschiedener Reaktionsbedingungen (2 – 10 mol% Pd-Katalysator, CuI bzw. Cu(OAc)₂, TEA bzw. DIPA als Base, Ölbad bzw. Mikrowellen als Heizquelle) nicht gelang, wurde nach anderen Methoden zur Bildung von C-C-Dreifachbindungen gesucht.



Mit der COREY-FUCHS-Reaktion^[74] lassen sich Aldehyde in die entsprechenden Alkine überführen.



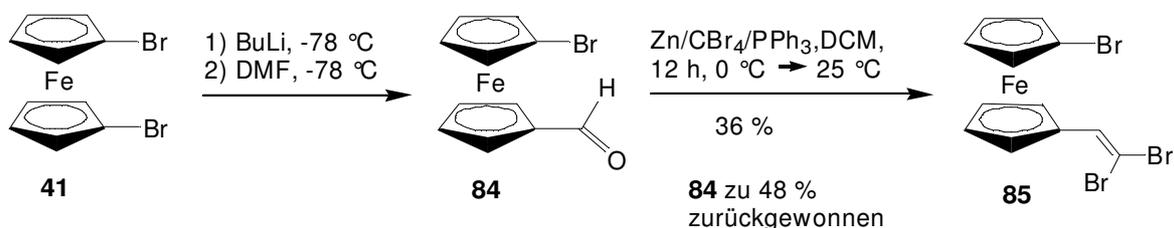
Im ersten Schritt wird in einer WITTIG-Reaktion^[75] die Kette am Carbonyl-Kohlenstoff-Atom um eine Einheit verlängert und ein Dibromolefin entsteht. Im zweiten Schritt erfolgt dann durch eine Lithiumbase wie z. B. BuLi die Eliminierung, welche zweistufig abläuft.



Ein Äquivalent der Base abstrahiert das ursprüngliche Aldehyd-Proton unter Abspaltung von Lithiumbromid und Butan. Es bildet sich ein Bromalkin, welches von einem zweiten Äquivalent BuLi in ein Lithiumacetylid überführt wird. Dieses kann durch wässrige Aufarbeitung zum terminalen Alkin oder mit anderen Elektrophilen zu internen Alkinen umgesetzt werden.

3.2.4.1 1-Brom-1'-(2,2-dibromomethenyl)ferrocen (**85**)

Der literaturbekannte Aldehyd **84**^[76] konnte fast quantitativ durch Halogen-Metall-Austausch an 1,1'-Dibromferrocen (**41**) gefolgt von Umsetzung mit DMF dargestellt werden.^[42c] Die nächsten Reaktionen bestanden aus einer COREY-FUCHS-Sequenz, wobei zunächst das Dibromolefin **85** isoliert wurde. Die Ausbeute bzgl. eingesetzten Aldehyds betrug zwar nur 36 %, jedoch konnte dieser zu 48 % zurückgewonnen werden, so dass die Ausbeute bezogen auf abreagierten Aldehyd 64 % beträgt.

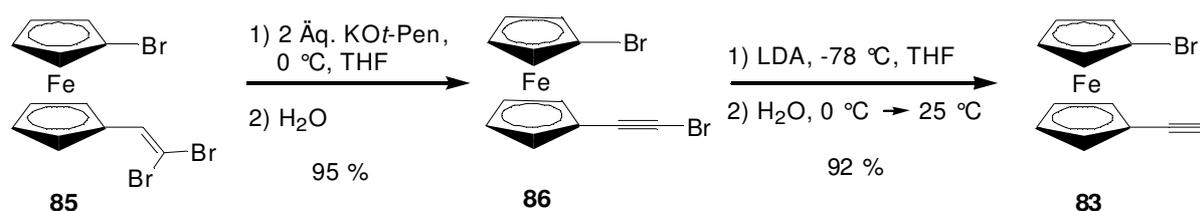


Bei **85** handelt es sich um einen braun-roten Feststoff, der unter Luft gelagert mehrere Monate beständig ist. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein typisches Muster für unsymmetrische 1,1'-

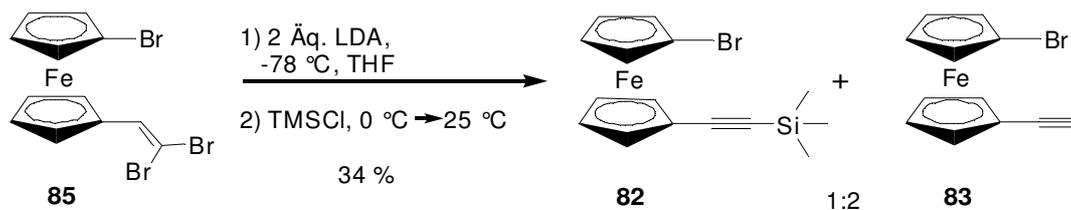
substituierte Ferrocenderivate zu erkennen: Bei $\delta = 4.13, 4.35, 4.41$ und 4.69 ppm erscheint jeweils ein Multiplett (4×2 H) für die an die beiden unterschiedlichen Cp-Ringe gebundenen Protonen, ein Singulett bei 7.12 ppm ist dem Proton der Olefin-Einheit zuzuordnen (1 H). Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden acht Signale beobachtet, wobei die beiden Kohlenstoffatome der olefinischen Doppelbindung durch DEPT90-Experimente eindeutig voneinander unterschieden und zugeordnet werden können [84.9 (C-5) und 134.4 (C-4) ppm]. Die Struktur von **85** konnte durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum sowie eine Elementaranalyse bestätigt werden.

3.2.4.2 1-Brom-1'-(bromethinyl)ferrocen (**86**), 1-Brom-1'-ethinylferrocen (**83**)

Der Eliminierungsschritt erfolgte durch Zugabe von 2 Äq. einer sterisch gehinderten Base. Standardmäßig werden BuLi oder LDA als Basen in COREY-FUCHS-Reaktionen verwendet.^[74] Es sollte aber verhindert werden, dass das Bromatom, welches direkt am Cp-Ring (C1) gebunden ist, durch die Li-Base ausgetauscht wird. Kalium-*tert*-pentylat, welches als 1.7 M Lösung in Toluol erhältlich ist, war aufgrund der besseren Handhabung und Verfügbarkeit die bessere Variante gegenüber Kalium-*tert*-butylat, welches (als extrem hygroskopisches Reagenz) unbedingt vor Gebrauch sublimiert werden sollte. Statt des erwarteten terminalen Alkins **83** wurde das Bromalkin **86** in 95%iger Ausbeute isoliert.

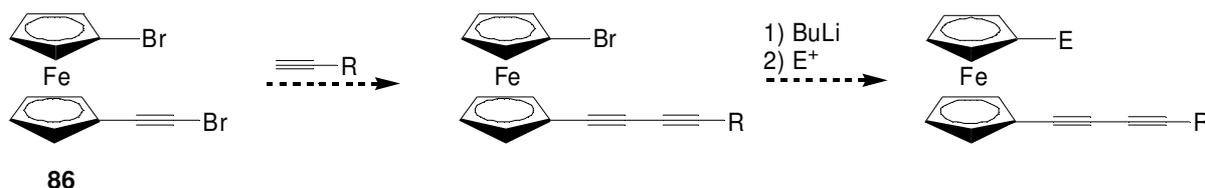


In einem weiteren Eliminierungsschritt mit LDA als Base konnte **83** dann schließlich zu 92 % erhalten werden. Dies zeigte, dass bei tiefen Temperaturen der Halogen-Metall-Austausch mit LDA nicht an C1 stattfindet. Der Versuch, ausgehend von **85** mit 2 Äq. LDA direkt zu **83** zu gelangen und das intermediäre Alkynyllithium mit Chlortrimethylsilan abzufangen, ergab eine Mischung aus **82** und **83** (1:2, ^1H -NMR) in einer Ausbeute von nur 34 %.

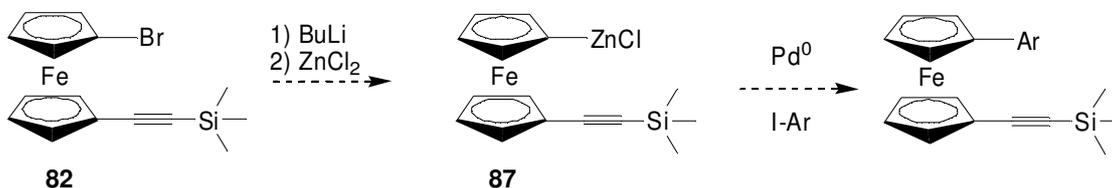


Aufgrund der vergleichsweise aufwendigen Synthese und der (späteren) Möglichkeit, wieder auf Iodverbindungen zurückzugreifen, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt oder optimiert.

Trotz allem können die dargestellten Verbindungen **86** und **82** wertvolle Bausteine in weiteren Synthesen sein. So würde man durch die SONOGASHIRA-Kupplung von Bromalkin **86** mit terminalen Alkinen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ zu interessanten Verbindungen mit 1,3-Butadiin-Einheiten gelangen. Durch Halogen-Metall-Austausch an C1 hätte man dann eine Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung.



Ein Zugang zu unsymmetrisch substituierten Arylferrocenderivaten wäre durch die NEGISHI-Kupplung von Zinkorganyl **87** mit Aryliodiden in analoger Weise zu der in Kap. 3.2.2.3 C beschriebenen gegeben.

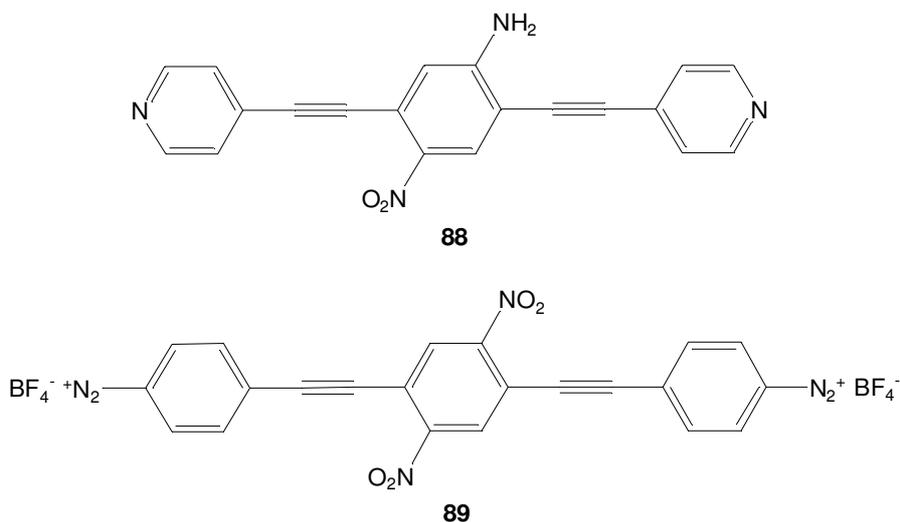


3.2.5 Alligator Clips

Damit das Zielmolekül die Lücke zwischen zwei Elektroden im Sinne eines molekularen Drahtes überbrücken und als solcher funktionieren kann, sind - wie bereits in Kap. 1.4 erwähnt wurde - sog. Alligator Clips erforderlich. Aufgrund der Affinität von Schwefel zu Gold und Silber eignen sich Thiole sehr gut als Ankergruppen. Da diese - und vor allem aromatische Thiole - aber dazu neigen, Disulfide zu bilden, ist es notwendig, geeignete Schutzgruppen am Schwefelatom einzuführen, die entweder vor der Kontaktierung an die Elektrodenoberfläche wieder entfernt werden müssen oder die Entschützung während der Aufbringung selber vollziehen können.

TOUR konnte am Beispiel des Thiocyanat-Alligator Clips (-SCN) zeigen, dass die Anbindung an Goldoberflächen zu der gleichen Thiolat-Bindungsstruktur führt, als wenn man von Thiolen ausgeht. Es kommt dabei zur Spaltung der RS-CN-Bindung, das Substrat wird über eine Thiolat-Bindung an Gold gebunden, während das Cyanid (CN^-) zunächst an der Oberfläche adsorbiert wird und dann als $\text{Au}(\text{CN})_x$ -Spezies freigesetzt wird.^[13a]

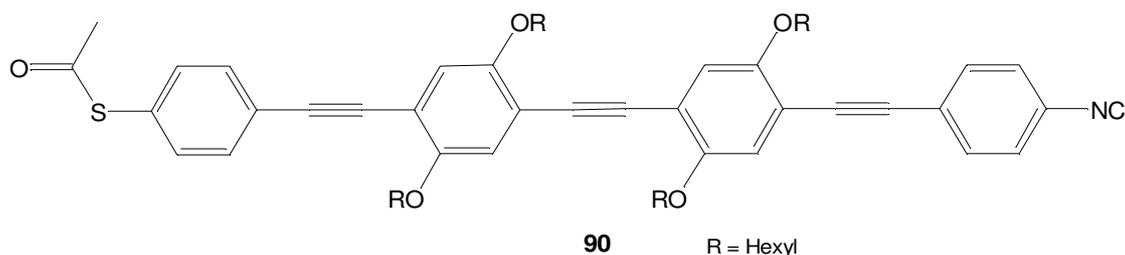
TOUR synthetisierte außerdem Pyridin- und Diazoniumsalz-terminierte molekulare Drähte wie **88** und **89**, die über das Stickstoffatom an Metall-Oberflächen (oder im Falle von **89** an Silizium) kontaktiert werden können.^[13c, 77]



TAO verglich 2006 einfache Alkane, die mit verschiedenen Alligator Clips (-COOH, -NH₂, -SH) terminiert waren und fand, dass die Thiolgruppe die besten Ergebnisse bzgl. der Leitfähigkeit liefert.^[77b]

Kürzlich berichtete GORMAN über die Synthese molekularer Drähte wie **90**, die sowohl über

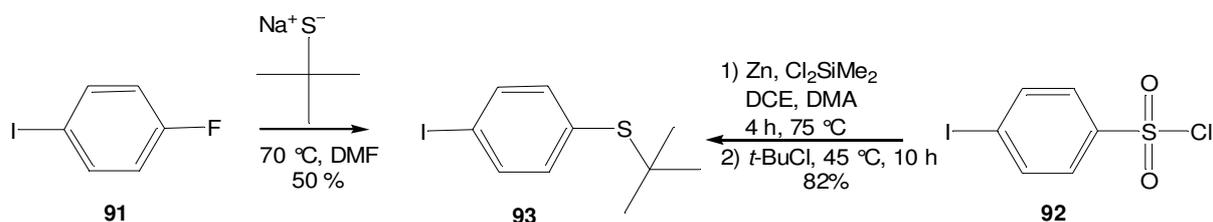
Thioacetat- als auch Isonitril-Endgruppen als Alligator Clips verfügen.^[13b]



Im folgenden wird die Synthese der beiden in dieser Arbeit verwendeten Alligator Clips-enthaltenden Bausteine **93** und **96** vorgestellt. Aufgrund der Stabilität gegenüber diversen Kreuzkupplungsreaktionen und ihrer einfachen Einführung in die entsprechenden Bausteine wurde die *tert*-Butylsulfanyl-Gruppe [-SC(CH₃)₃] für die Verwendung als Alligator Clip gewählt.

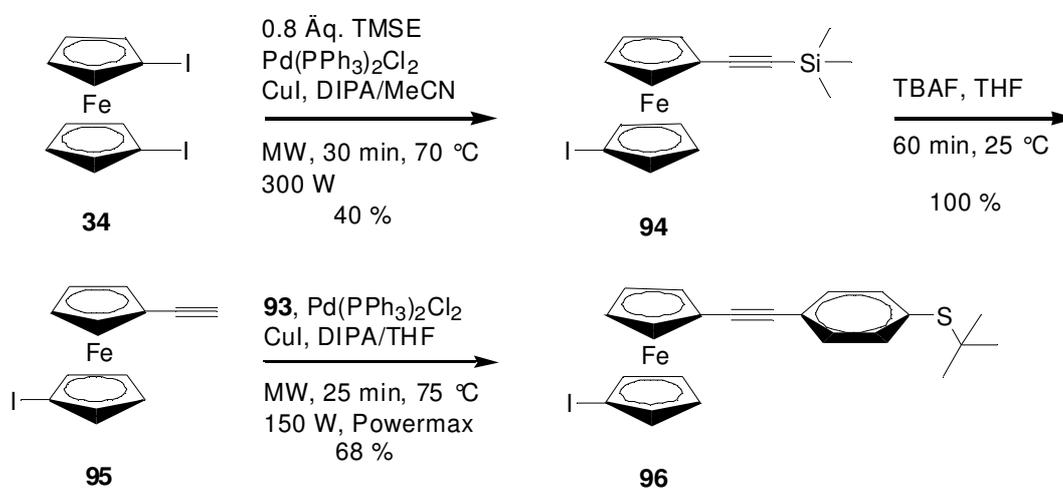
3.2.5.1 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78]

93 konnte zum einen über eine nucleophile aromatische Substitution an 4-Fluor-1-iodbenzol (**91**) dargestellt werden.^[78a] Bessere Ausbeuten lieferte die Reduktion von 4-Iodbenzolsulfonsäurechlorid (Pipsylchlorid) (**92**) mit Zink und Dichlordimethylsilan in Dichlorethan (DCE) und Dimethylacetamid (DMA) zum Thiol, welches *in situ* mit *tert*-Butylchlorid umgesetzt wurde.^[78b]



3.2.5.2 1-Iod-1'-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (**96**)^[34]

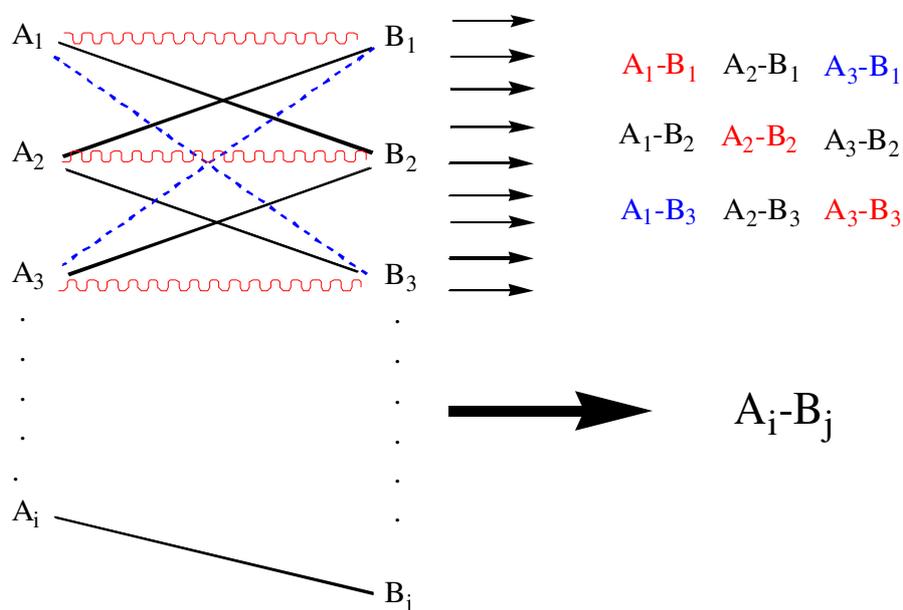
Der Ferrocen-basierte Baustein **96** konnte in einer Mikrowellen-unterstützten Reaktionssequenz ausgehend von 1,1'-Diodferrocen (**34**) in guter Ausbeute dargestellt werden.^[34] Problematisch ist hier allein der erste Schritt, in dem **34** in einer SONOGASHIRA-Reaktion zu **94** gekuppelt wird. Unter Verwendung äquimolarer Mengen an TMSE entsteht als Nebenprodukt 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**33**), wodurch die Ausbeute an **94** beeinträchtigt wird. **34** kann teilweise aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden, außerdem werden Hydrodehalogenierungsprodukte gefunden.



Die anschließende Protiodesilylierung verläuft ohne Verluste. Das terminale Alkin **95** konnte in diesem Fall ohne weitere Reinigung (SC) für die nachfolgende SONOGASHIRA-Kupplung mit Iodid **93** (s. 3.2.5.1) eingesetzt werden. Die unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführte Reaktion ergab Iodferrocen **96** zu 68 %. Mögliche Homo-Kupplungsprodukte oder Polymere, die aus der Reaktion zweier bzw. mehrerer Moleküle 1-Iod-1'-(ethynyl)ferrocen (**95**) mit ihresgleichen resultieren würden, konnten nicht detektiert werden. Sterische Faktoren sowie mangelnde Reaktivität aufgrund des elektronenreichen Iodids **95** sind möglicherweise dafür verantwortlich.

3.2.6 Baukastenprinzip

Ein Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Baukastenprinzips, nach welchem die verschiedenen Bausteine miteinander kombiniert werden können. In Anlehnung an die kombinatorische Chemie wird zunächst eine Anzahl an unterschiedlichen Vertretern der zu kuppelnden Bausteine A bzw. B synthetisiert. Die Kombination von nur 6 Bausteinen liefert bereits 9 verschiedene Zielmoleküle (Schema 3.2.6-1), allgemein erhält man bei der Kombination von i Bausteinen der A-Komponente mit j Elementen der B-Komponente $i \times j$ Zielmoleküle. Diese können ggf. selbst wieder als Bausteine untereinander, mit den Vorgängermolekülen oder einer weiteren Baustein-Klasse gekuppelt werden.



Schema 3.2.6-1: Prinzip der kombinatorischen Chemie

So ist es möglich, in kurzer Zeit eine Bibliothek aus ähnlichen Produkten aufzubauen und aus dieser Vielzahl dann diejenigen Vertreter „heraussuchen“, die über die geforderten Eigenschaften verfügen. Die Idee zu dem Konzept der kombinatorischen Chemie kommt aus der Natur, die durch die Kombination von nur 20 Bausteinen, nämlich den natürlich vorkommenden proteinogenen Aminosäuren, eine unbeschränkte Zahl an Peptiden aufzubauen vermag. MERRIFIELD war der Begründer der kombinatorischen Peptid-Synthese, die auf Festphasen-Techniken beruht.^[79] Mit heutigen Syntheserobotern ist man in der Lage, schnell und automatisiert Parallelsynthesen auszuführen.^[80]

Im Unterschied zur „echten“ kombinatorischen Synthese, in welcher eine Gruppe von Bausteinen in *einem* Ansatz zur Reaktion gebracht wird und dessen Produkte erst später analysiert werden, wird die Synthese neuer Ferrocen-basierter molekularer Drähte in dieser Arbeit zielorientiert auf „klassischem“ Wege durchgeführt.

Abb. 3.2.6-1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit hergestellten Alkin-Bausteine (A-Komponente). Außerdem ist hier **56** mit aufgeführt, welches nur *in situ* eingesetzt wurde, aber aufgrund des allgemeinen Kupplungsprinzips in diese Klasse passt.

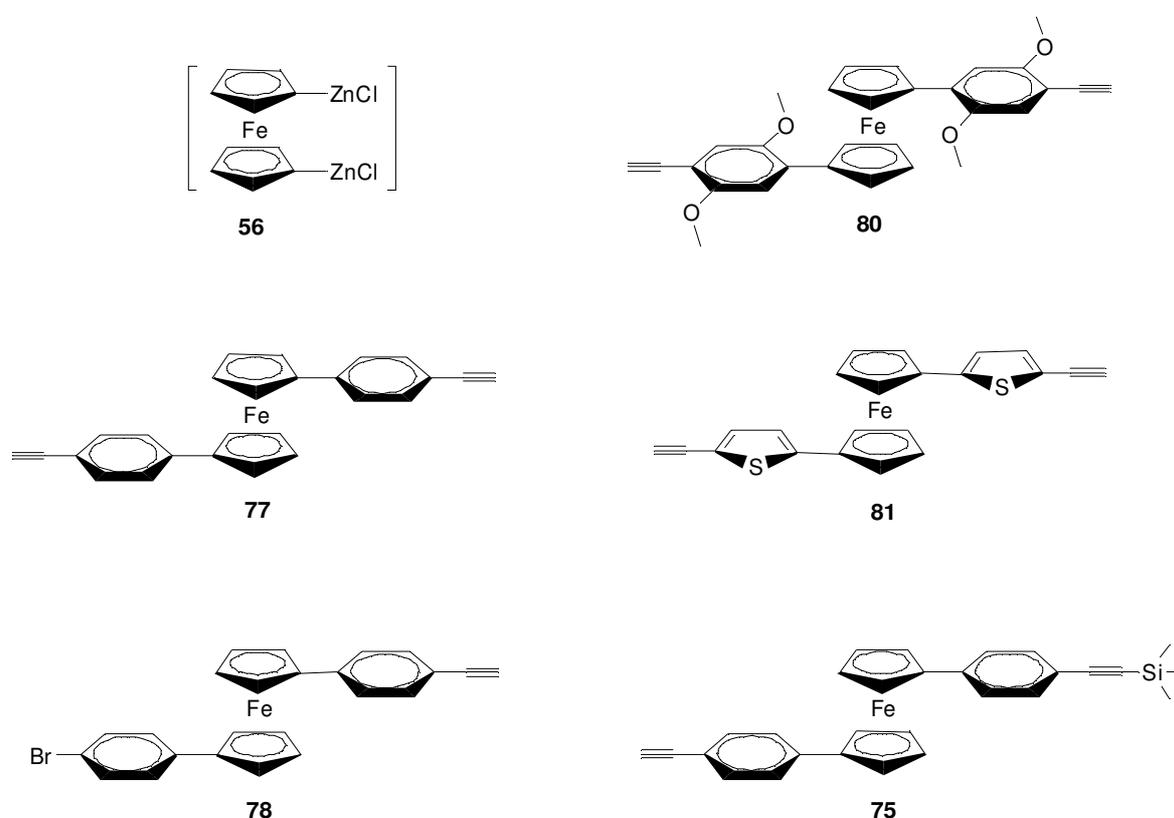
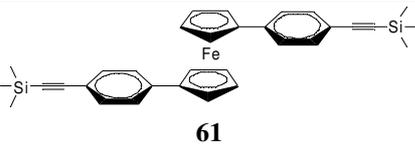
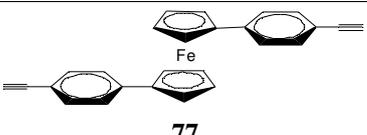
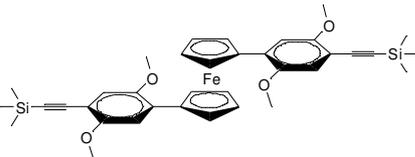
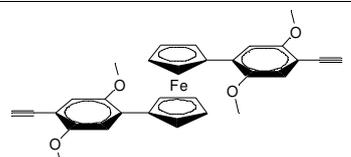
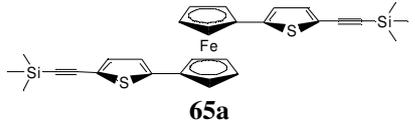
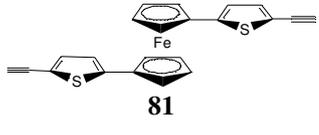


Abb. 3.2.6-1: Bausteine A

Die terminalen Alkine **77**, **80**, **81**, **75** und **78** sind gleichermaßen als Feststoffe und in Lösung stabil und können unbedenklich an Luft gelagert werden. Sie stellen einen adäquaten Ersatz für das instabile 1,1'-Bisethinylferrocen (**35**) dar. Im Falle von **80** wäre denkbar, anstatt der Methoxygruppen Alkoxy substituenten mit größerer Kettenlänge (z. B. Decoxy-) einzuführen, um die Löslichkeit der nachfolgenden Verbindungen noch weiter zu verbessern. Die beiden terminalen (Mono-) Alkine **75** und **78**, die nur als Nebenprodukte entstanden sind, erlauben

aufgrund ihrer Bifunktionalität einen Zugang zu weiteren Bausteinen. Tabelle 3.2.6-1 zeigt charakteristische spektroskopische Daten der Alkin-Bausteine aus Abb. 3.2.5-1 sowie von deren Trimethylsilyl-geschützten Vorläufern.

Verbindung	$^1\text{H-NMR } \delta[\text{ppm}]$				$^{13}\text{C-NMR } \delta[\text{ppm}]$			IR $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	
	C≡C	Cp	Ar	OMe	C≡C	Cp	OMe	C≡C	OMe
 <p>61</p>		4.23 4.40	7.23 7.35		94.3 (C8) 105.6 (C9)	68.5 (C2) 71.1 (C3) 85.0 (C1)		2154	
 <p>77</p>	3.13	4.25 4.45	7.19 7.32		77.1 (C9) 84.0 (C8)	68.0 (C2) 70.9 (C3) 84.9 (C1)		3285 2101	
 <p>62a</p>		4.20 4.58	6.90 6.91	3.77 3.84	98.6 (C8) 101.8 (C9)	70.8 (C2/3) 82.7 (C1)	56.0 56.8	2150	2850
 <p>80</p>	3.35	4.25 4.64	6.68	3.74 3.84	80.6 (C8) 81.1 (C9)	70.5 (C2/3) 70.7 (C2/3) 82.8 (C1)	55.9 56.5	3275 2099	2850
 <p>65a</p>		4.23 4.42	6.69 7.02		98.2 (C8) 99.0 (C9)	68.9 (C2/3) 71.3 (C2/3) 80.6 (C1)		2137	
 <p>81</p>	3.39	4.25 4.45	6.68 7.04		77.7 (C9) 81.4 (C8)	68.8 (C2/3) 71.1 (C2/3) 80.6 (C1)		3285 2095	

Tab. 3.2.6-1: Charakteristische spektroskopische Daten ausgewählter Alkinylferrocene

Für die drei terminalen Alkine **77**, **80** und **81** unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen der Protonen der Alkinyln-Einheit nur minimal. Gleiches gilt für die Signale

der Protonen am Cp-Ring, sowohl bei den Trimethylsilyl-geschützten als auch bei den terminalen Alkinen. Die Ausnahme bilden die beiden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Ferrocen-Derivate **62a** bzw. **80**, deren Pseudo-Triplets mit 152 bzw. 156 Hz deutlich weiter voneinander entfernt liegen als die der übrigen Alkinylferrocene (68-80 Hz) und damit der Substituenteneffekt der Methoxygruppen deutlich wird. Die Signale für die Protonen der Aryl-Einheiten liegen im Bereich von 6.68 ppm bis 7.35 ppm. Durch die Methoxygruppen in **62a** bzw. **80** werden die Signale für die isolierten Protonen hochfeld-verschoben, in den beiden Thiophen-Derivaten **65a** bzw. **81** treten die Protonen des Heterozyklus ebenfalls bei kleineren δ -Werten in Resonanz im Vergleich zu **77**. Die Lage der Signale für die Protonen der Methoxygruppen ändert sich nur minimal zwischen **62a** und **80**.

Während die Signale für die Kohlenstoffatome C9 in den terminalen Alkinen generell bei kleineren δ -Werten im Vergleich zu denen von C8 zu finden sind, hat die Trimethylsilylgruppe einen signifikanten Einfluss auf die chemischen Verschiebungen in den internen Alkinen und führt zu einer Tieffeld-Verschiebung. Dagegen bleiben die ^{13}C -Absorptionen im Bereich der Cp- und der Methoxy-Kohlenstoffatome bis auf kleine Änderungen nahezu konstant. Die IR-Spektren zeigen für die beiden 2,5-Dimethoxyphenyl-substituierten Ferrocen-Derivate charakteristische Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2850 \text{ cm}^{-1}$, für die internen Alkine sind Banden der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei $\tilde{\nu} = 2137$ bis 2154 cm^{-1} zu beobachten, während die terminalen Alkine sowohl Banden der CH - ($\tilde{\nu} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) als auch der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

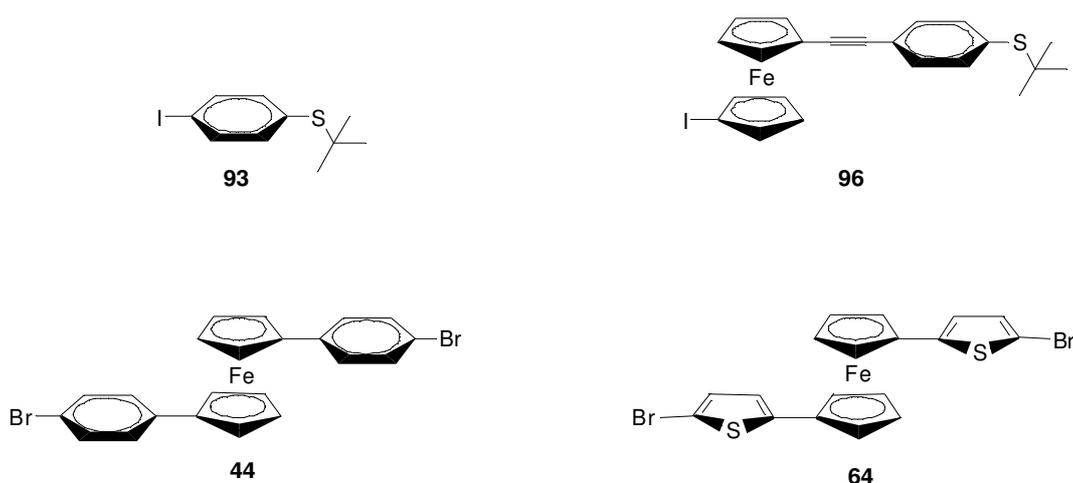


Abb. 3.2.6-2: Bausteine B

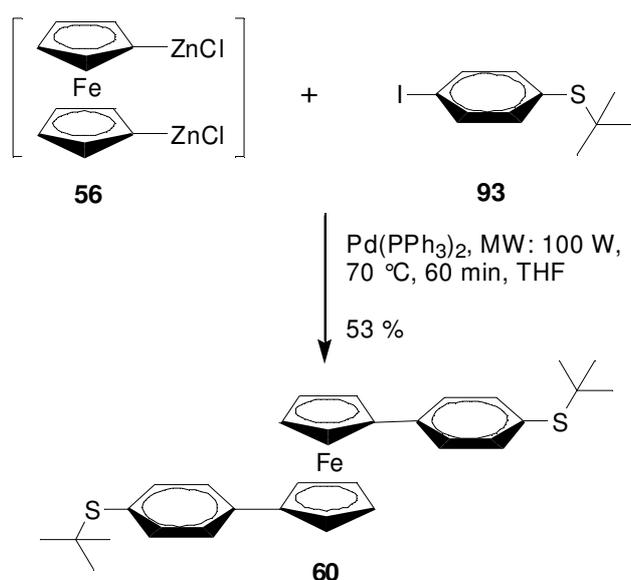
Die Bausteine der B-Komponente in Abb. 3.2.6-2 sind einerseits Vorstufen für die Abb. 3.2.6-1 gezeigten Verbindungen **77** bzw. **81**, können andererseits aber auch in Kupplungen mit diesen zu längeren Ferrocen-basierten Bausteinen umgesetzt werden. Die mit den *tert*-Butylsulfanyl-Gruppen versehenen Bausteine **93** und **96** dienen zur finalen Synthese der molekularen Drähte (*vide infra*).

Mit den in den Abbildungen 3.2.6-1 und 3.2.6-2 gezeigten Verbindungen ist es nun möglich, nach Vorbild des oben beschriebenen Baukastenprinzips Elemente der Gruppe A mit denen der Gruppe B zu kombinieren und im Falle der Alligator Clip-terminierten Verbindungen **93** bzw. **96** zu Ferrocen-basierten molekularen Drähten zu gelangen.

3.2.7 Synthese der molekularen Drähte

3.2.7.1 1,1'-Bis[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenyl]ferrocen (**60**)

Die Synthese von 1,1'-Bis[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenyl]ferrocen (**60**) gelang über die in Kap. 3.2.2.3 C erwähnte NEGISHI-Kupplung unter Mikrowellenbestrahlung (s. Tab. 3.2.2.3-1, Eintrag 5). **60** ist der einzige in dieser Arbeit dargestellte molekulare Draht, der keine Dreifachbindungen bzw. Alkin-Funktion enthält.



Es handelt sich um einen orange-gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 158 °C, der gegen Luft und Feuchtigkeit stabil ist. **60** wurde anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen (CDCl₃) identifiziert. Die *tert*-Butylgruppen erzeugen ein Singulett bei $\delta = 1.31$ ppm (18 H), die Protonen der Ferrocen-Einheit treten bei 4.25 bzw. 4.44 ppm in Resonanz (2 x 4 H), bei 7.25 und 7.39 ppm erscheinen die Signale der Protonen des Phenylrings (2 x 4 H). Im ¹³C-NMR-Spektrum werden wie erwartet neun Signale detektiert, deren Zuordnung mit Hilfe von DEPT90-Experimenten gelang. Die massenspektrometrische Analyse und die Schwingungsbanden im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2968$ (-CH, *tert*-Butyl), 1513 (-C=C-, Aromat), 1362 (*tert*-Butyl), 831 und 815 cm⁻¹ (1,4-disubstituiertes Phenyl) ergänzen die Strukturbestimmung von **60**.

Charakteristische Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **60** [$\nu = 1000$ mV/s, c (TBAPF₆) = 10⁻¹ mol/L in DCM, c (**60**) = 1 · 10⁻⁴ mol/L, $T = 293$ K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH⁺], sind Tabelle 3.2.7.1-1 zu entnehmen. Im Vergleich zum Ferrocen/Ferricinium-Redoxpaar ist das Halbstufenpotential mit $E_{1/2} = -0.146$ V deutlich negativer, was auf die elektronenliefernden 4-*tert*-Butylsulfanyl-Gruppen zurückgeführt werden kann. Damit sollte **60** erheblich einfacher oxidierbar sein. Die große Differenz von $\Delta E = 0.219$ V weist darauf hin, dass der Redoxprozess nicht ideal reversibel verläuft.

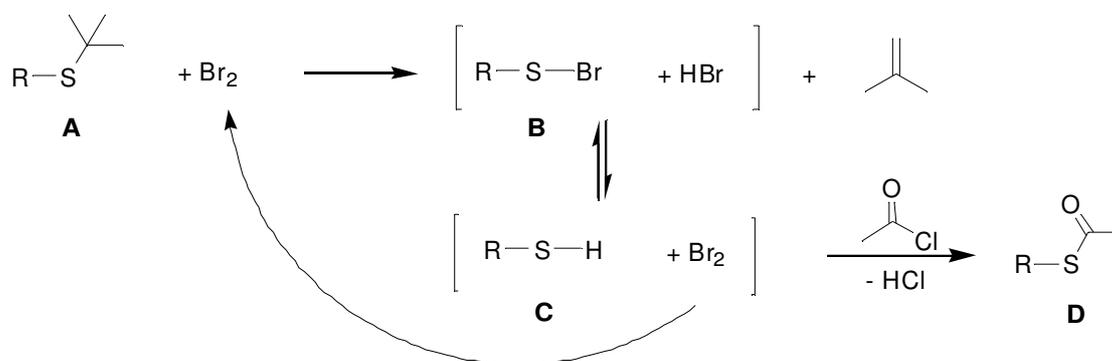
ν [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
1000	-0.036	-0.255	0.219	-0.146

Tab. 3.2.7.1-1: Cyclovoltammetrische Daten von **60**

In einem Folgeexperiment wurde versucht, die beiden *tert*-Butylsulfanyl-Gruppen durch Reaktion katalytischer Mengen elementaren Broms und Acetylchlorid in Essigsäure in die Thioacetylgruppen zu überführen.^[43] 1,1'-Bis(4-thioacetylphenyl)ferrocen (**97**) konnte nicht isoliert werden. Da das Edukt **60** aus der Reaktionsmischung ebensowenig (wieder)gefunden werden konnte, ist davon auszugehen, dass Ferrocenderivate wie **60** den Bedingungen dieser Methode nicht standhalten und in die entsprechenden Eisensalze und organischen Liganden zerfallen. So gelingt beispielsweise auch die direkte Bromierung von Ferrocen nicht,^[22] was im Falle von Benzolderivaten keine Hürde darstellt.



In Schema **3.2.7-1** ist der von MAYOR vorgeschlagene Mechanismus zur Schutzgruppenumwandlung gezeigt.^[43] Zunächst reagiert die *tert*-Butyl-geschützte Verbindung **A** mit elementarem Brom zum intermediären Thiobromid **B** und Bromwasserstoff sowie das leichtflüchtige Isobuten. Protonentransfer auf **A** ergibt das freie Thiol **C** und regeneriert den Katalysator Brom. **C** kann nun von Acetylchlorid abgefangen werden und unter Abspaltung von HCl das Acetyl-geschützte Thiol **D** formen.

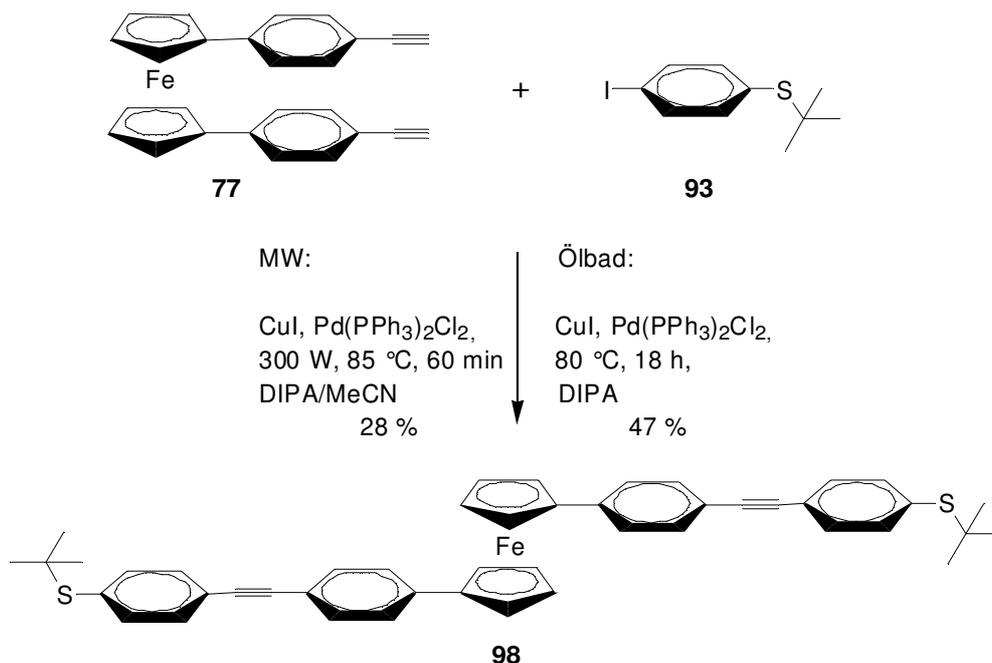


Schema **3.2.7-1**: Möglicher Mechanismus der Schutzgruppenumwandlung^[43]

Weitere Versuche, um zu **97** zu gelangen, wurden nicht unternommen. Eine schonendere Variante zu der von MAYOR beschriebenen könnte z. B. in der Verwendung von NBS zur Erzeugung des notwendigen Broms bestehen.

3.2.7.2 1,1'-Bis[4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethynylphenyl]ferrocen (**98**)

Der neue molekulare Draht **98** konnte über eine SONOGASHIRA-Reaktion von Bisalkin **77** mit **93** in 47 % Ausbeute dargestellt werden. Diese Synthese wurde sowohl unter Ölbad-Bedingungen als auch unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt, so dass die Reaktionszeit zwar enorm verkürzt werden konnte, die Ausbeute jedoch auf 28 % sank.



98 ist ein orangefarbener, luft- und feuchtigkeitsunempfindlicher Feststoff mit einem Schmelzbereich von 229 – 240 °C. Die Charakterisierung erfolgte ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch und wurde durch weitere analytische Methoden wie Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse vervollständigt. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt bei $\delta = 1.31$ ppm ein Singulett für die beiden *tert*-Butylgruppen des Alligator Clips (18 H). Die für ein AA'BB'-Spinsystem typischen Signale des 1,1'-disubstituierten Ferrocensystems sind bei $\delta = 4.28$ sowie 4.49 ppm in Form von Pseudo-Tripletts zu finden (2 x 4 H). Die Signale der an die Phenylringe gebundenen Protonen (5- und 6-H) werden als Multipletts bei $\delta = 7.21 - 7.23$ ppm und 7.35 – 7.37 ppm beobachtet (jeweils 4 H). Bei $\delta = 7.46 - 7.48$ ppm erscheint ein Multiplett, das den Protonen des „äußeren“ Phenylringes zugeordnet wurde (8 H). Gemäß der Symmetrie von **98** werden im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) wie erwartet 15 Signale gefunden. Die Zuordnung, soweit sie möglich war, erfolgte durch DEPT90-

Experimente und Vergleich mit den ^{13}C -Spektren der Ausgangsverbindungen. Im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum von **98** wird der Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 714.2068$ detektiert (ber. 714.2077). Signifikante Schwingungsbanden sind im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2959$ (-CH, *tert*-Butyl), 2212 (-C \equiv C-), 1524 (-C=C-, Aromat), 1363 (*tert*-Butyl), 832 und 819 (1,4-disubstituiertes Phenyl) cm^{-1} zu erkennen.

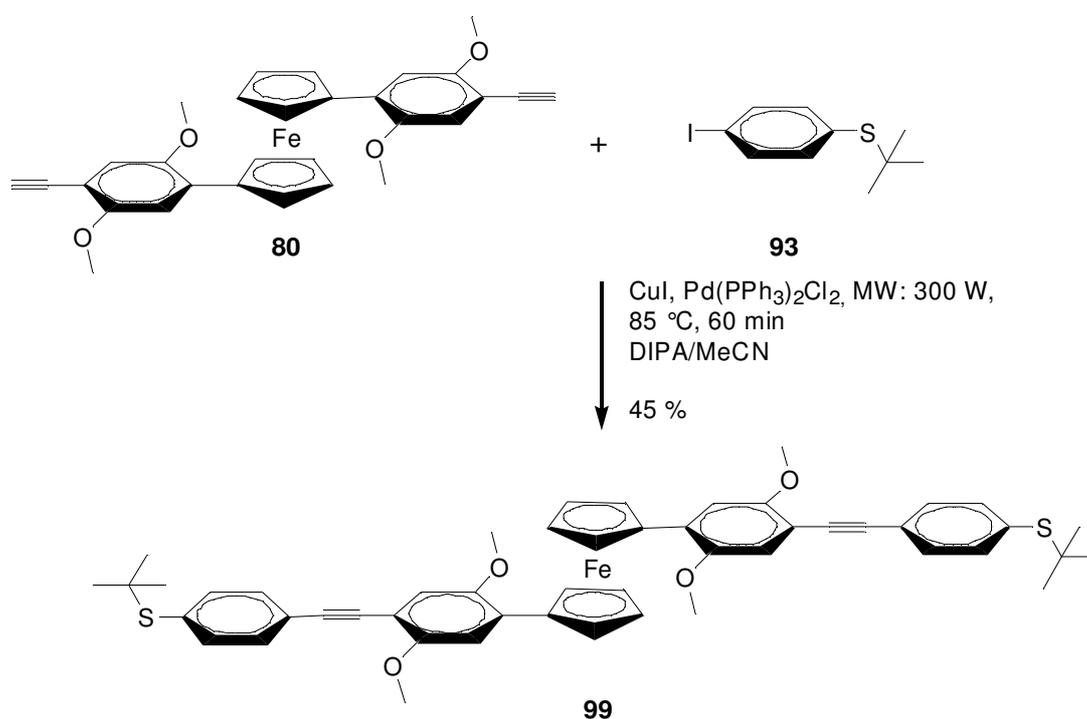
Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **98** [$\nu = 1000$ mV/s, c (TBAPF $_6$) = 10^{-1} mol/L in DCM, c (**98**) = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $T = 293$ K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH $^+$] sind in Tabelle **3.2.7.2-1** wiedergegeben. Im Gegensatz zu **60** ist das Halbstufenpotential mit $E_{1/2} = 0.101$ V in den positiven Potentialbereich verschoben, was auf die Alkynyl-Einheiten in **98** zurückzuführen ist.

ν [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
1000	0.148	0.054	0.094	0.101

Tab. **3.2.7.2-1**: Cyclovoltammetrische Daten von **98**

3.2.7.3 1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethynylphenyl]ferrocen (99)

Der mit Methoxy-Gruppen in 2- und 5-Position des Phenylrings modifizierte molekulare Draht **99** wurde in einer Mikrowellen-unterstützten SONOGASHIRA-Reaktion in 45 % Ausbeute erhalten. Als Lösungsmittel wurde (wie auch schon in obiger Reaktion) ein 1:1-Gemisch aus DIPA und Acetonitril verwendet, um die Löslichkeit des Bisalkins **80** zu erhöhen.



Das orangefarbene, luftstabile Produkt **99** mit einem Schmelzpunkt von 198 °C wurde vollständig charakterisiert. Bei $\delta = 1.31$ ppm treten die Protonen der *tert*-Butylgruppen des Alligator Clips (18 H) in Resonanz. Im Vergleich zu **98** werden zwei Singulets bei $\delta = 6.89$ bzw. 6.91 ppm für die beiden „isolierten Positionen“ am ersten Phenylring im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) beobachtet (je 2 H). Außerdem erscheinen bei $\delta = 3.78$ bzw. 3.87 ppm die Signale der beiden unterschiedlichen Methoxygruppen als Singulets (je 6 H). Die Protonen des zweiten Phenylrings erzeugen ein Multiplett-Signal bei $\delta = 7.45 - 7.49$ ppm (8 H). Das (hochaufgelöste) ESI-Massenspektrum zeigt bei $m/z = 857.2395$ einen Peak [(M+Na)⁺], der auf Kationenanlagerung zurückzuführen und typisch für ESI-Massenspektren mit Detektion

positiver Ionen ist [(M+H)⁺ Addukte sind auch möglich]. Die Alkynyl-Funktionalität ist anhand des IR-Spektrums bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2210 \text{ cm}^{-1}$ [vgl. für (**80**): $\tilde{\nu} = 2099 \text{ cm}^{-1}$] zu erkennen. Typische CH- und CH₃-Schwingungsbanden bei $\tilde{\nu} = 2958, 2922$ und 1400 cm^{-1} weisen auf die *tert*-Butylgruppe hin. Absorptionsbanden bei 2852 und 1215 cm^{-1} zeigen die Anwesenheit der Methoxygruppen an. Das Substitutionsmuster des (äußeren) Phenylring ist anhand der Banden bei 837 und 807 cm^{-1} belegbar.

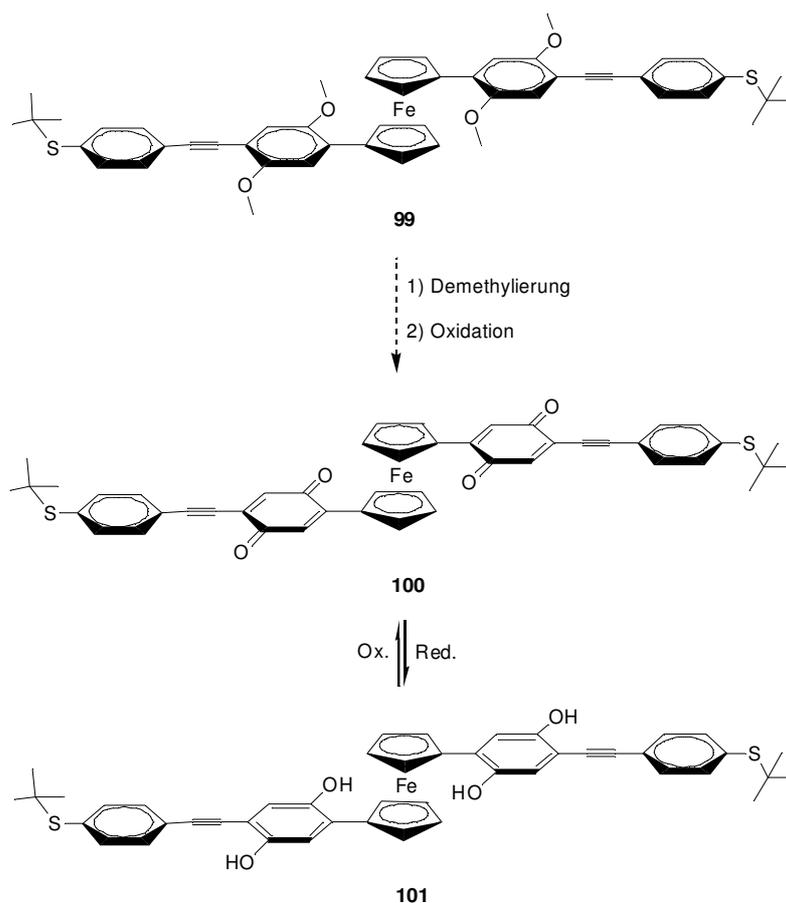
Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **99** [$\nu = 1000 \text{ mV/s}$, $c(\text{TBAPF}_6) = 10^{-1} \text{ mol/L}$ in CH₃CN, $c(\mathbf{99}) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 293 \text{ K}$, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH⁺] zeigt einen reversiblen Redoxprozess. Im Vergleich zu **98** ($E_{1/2} = +0.101 \text{ V}$) müssen die Methoxygruppen in **99** durch ihre elektronenschiebende Wirkung einen drastischen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten ausüben, so dass das Halbstufenpotential von **99** deutlich im negativen Bereich liegt. Die Oxidation von **99** sollte damit erheblich leichter erfolgen können.

ν [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
1000	-0.335	-0.453	0.118	-0.394

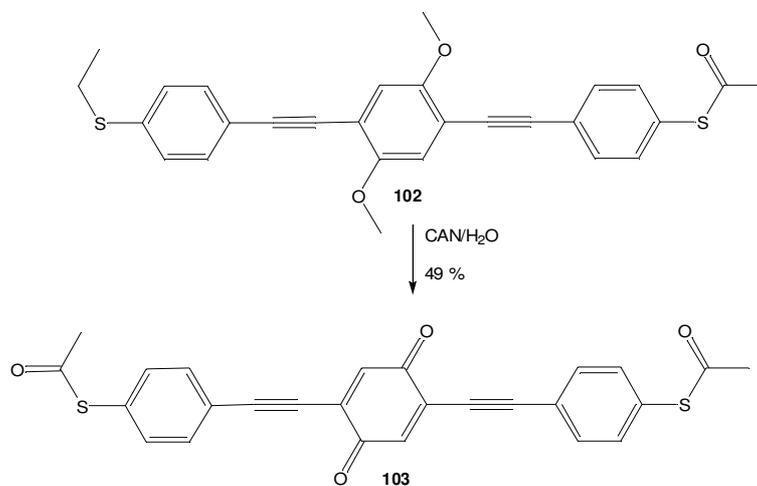
Tab. 3.2.7.3-1: Cyclovoltammetrische Daten von **99**

Ein allgemeines Problem, das mit zunehmender Moleküllänge bzw. zunehmendem Molekulargewicht auftritt, ist die abnehmende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. In der Literatur existieren viele Beispiele, die zeigen, dass die Einführung von Alkyl- oder Alkoxygruppen an den Phenylringen von OPEs zu besseren Löslichkeitseigenschaften führt.^[77] Dieses Prinzip lässt sich auch auf die hier behandelten Ferrocenderivate übertragen. So zeigen die 2,5-Dimethoxy-substituierten Phenylferrocen-Derivate **62a**, **80** und **99** ein verbessertes Löslichkeitsverhalten gegenüber den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen.

Die Methoxygruppen in **99** eröffnen außerdem die Möglichkeit, durch Entfernen der Methylgruppen und anschließender Oxidation zusätzliche Redox-aktive Chinon-Einheiten zu erzeugen.

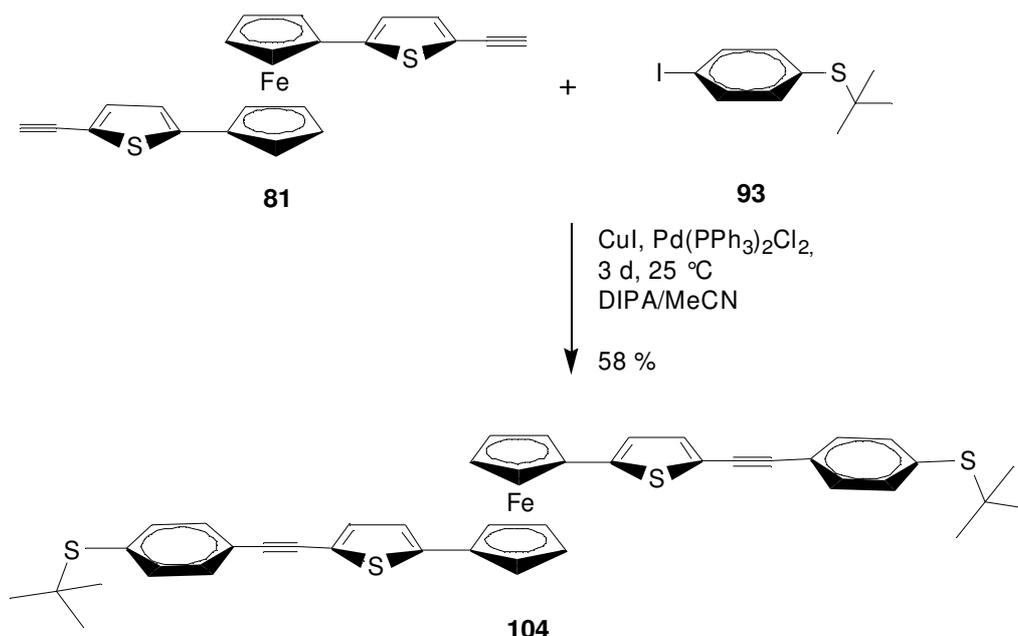


So könnte die Oxidation zum Chinon-System **100** z. B. mit Cer-Ammoniumnitrat (CAN) als mildem und neutralem Oxidationsmittel direkt in einem Schritt erfolgen, wie es TOUR für OPE **102** zeigen konnte.^[35a, 81] Da diese Methode sogar die Anwesenheit der im Vergleich zur *tert*-Butylsulfanyl-Gruppe etwas labilere Thioacetyl-Gruppe erlaubt, sollte sie auch für **99** anwendbar sein.



3.2.7.4 1,1'-Bis{2-[5-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)]thienyl}ferrocen (**104**)

Die Reaktion zwischen dem 2-(5-Ethynyl)thienyl-substituierten Derivat **81** und 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**) wurde bei 25 °C in DIPA/Acetonitril (1:1) durchgeführt. Nach 3 d Reaktionszeit konnte der molekulare Draht **104** zu 58 % isoliert werden.



104 ist der erste Vertreter von Ferrocen-basierten molekularen Drähten, die Thiophenbausteine als aromatische Linker beinhalten. Damit sind drei verschiedene aromatische Struktureinheiten (Cyclopentadienyl, Thienyl, Phenyl) in **104** vorhanden und (direkt oder über Alkynyleinheiten) miteinander verbunden. Da in einem vorherigen Versuch bei einer Temperatur von 85 °C nach ca. 18 h über DC ausschließlich das Iodid **93** detektiert worden war, wurde vermutet, dass sich das Alkin **81** unter diesen Bedingungen zersetzt. Aus diesem Grund wurde die Reaktionstemperatur auf Kosten der Zeit auf 25 °C hinabgesetzt. Wie bei **98** und **99** handelt es sich auch bei **104** um einen orangefarbenen Feststoff, der unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit ist. Der Schmelzpunkt beträgt 168 °C.

Die Charakterisierung des neuen molekularen Drahtes **104** konnte mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Daten erfolgen. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) befindet sich bei $\delta = 1.31$ ppm das Signal für die *tert*-Butylgruppen (18 H), bei 4.28 bzw. 4.49 ppm ein AA'BB'-System für die Protonen der Ferrocen-Einheit (2 x 4 H), bei 6.74 bzw. 7.06 ppm erscheint jeweils ein Dublett für die Protonen der 2-Thienyl-Substituenten mit Kopplungskonstanten von $^3J = 3.8$

Hz (2 x 2 H). Für das AA'BB'-Spinsystems der Phenyleinheit wird ein doppeltes Dublett bei $\delta = 7.46$ ppm (8 H) gefunden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum lässt 15 Signale erkennen, deren Zuordnung bis auf die der beiden Kohlenstoff-Atome C2 und C3 erfolgreich gelang und mit der Struktur in Einklang ist. Die Absorptionsbande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung der Alkinyleinheiten erscheint bei $\tilde{\nu} = 2199 \text{ cm}^{-1}$. Weitere charakteristische Banden sind für die *tert*-Butylgruppe (2958 und 1363 cm^{-1}), die aromatischen Einheiten (CH, 3095 cm^{-1} ; 830 und 817 cm^{-1}) und die Thiophen-Einheit (CH, 2921 cm^{-1} , C=C, 1470 cm^{-1} ; C-S, 1217 cm^{-1}) zu beobachten. Das hochaufgelöste ESI-Massenspektrum zeigt den Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 726.1212$ (ber. 726.1206). Die Ergebnisse der Elementaranalyse von **104** sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

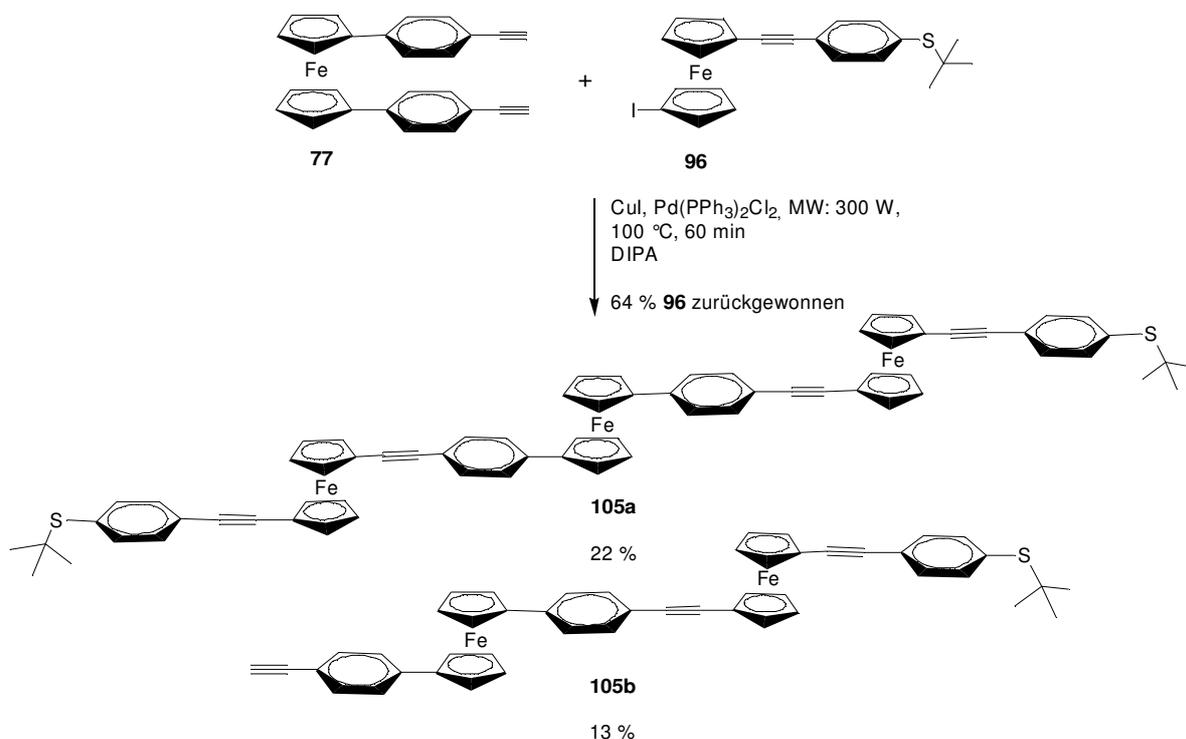
Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **104** [$\nu = 1000 \text{ mV/s}$, $c(\text{TBAPF}_6) = 10^{-1} \text{ mol/L}$ in DCM, $c(\mathbf{104}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 293 \text{ K}$, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH^+] sind in Tabelle **3.2.7.4-1** zusammengefasst. **104** wird reversibel bei 0.084 V oxidiert. Die Substituenten des Ferrocen-Systems sind aufgrund der Heteroatome elektronenreich, wodurch das negative Halbstufenpotential erklärt werden kann.

ν [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
200	0.084	-0.168	0.252	-0.042

Tab. **3.2.7.4-1**: Cyclovoltammetrische Daten von **104**

3.2.7.5 1,1'-Bis{[4-(1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]phenyl}-ferrocen (105a), 1-[4-[1-(4-*Tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]phenyl]-1'-(4-ethynylphenyl)ferrocen (105b)

Die Kombination der Bausteine **77** und **96** führte unter den Bedingungen der SONOGASHIRA-Reaktion und unter Mikrowellenbestrahlung zu den Produkten **105a** (22 %) und **105b** (13 %). Iodferrocen **96** konnte außerdem zu 64 % zurückgewonnen werden. Betrachtet man die Bilanz der Reaktion, wird ersichtlich, dass die verbrauchten 36 % von **96** nahezu vollständig mit dem Bisalkin **77** reagiert haben. Dass auch das Monoprodukt **105b** entstanden ist, unterstreicht die geringe Reaktivität des Ferrocenyliodids **96**. Möglicherweise können längere Reaktionszeiten zu einem erhöhten Umsatz führen.



Mit **105a** konnte erstmals ein molekularer Draht, basierend auf *drei* Ferrocen-Einheiten, dargestellt werden. Sowohl **105a** als auch **105b** wurden als orangefarbene Feststoffe erhalten, die unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind. Die Identifizierung beider neuen Verbindungen gelang mit Hilfe von NMR-Spektroskopie. Für **105a** ist das Signal der *tert*-Butylgruppen bei $\delta = 1.29$ ppm verglichen mit den zuvor beschriebenen molekularen Drähten etwas tieffeldverschoben (1.31 ppm für **98**, **99**, **104**). Das Integrationsverhältnis der vier

Multipletts im Bereich von $\delta = 4.24 - 4.57$ ppm beträgt 4:8:4:8. Eine Zuordnung der an den äußeren Ferrocen-Einheiten gebundenen Protonen konnte nicht erfolgen. Die Protonen der „inneren“ Phenyleinheit können von denen der „äußeren“ unterschieden werden. Zählt man die Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum, kommt man auf nur 22 anstatt 23. Die genauere Betrachtung zeigt, dass ein (nicht-quartäres) Kohlenstoff-Atom eines Cp-Rings „fehlt“ und lässt vermuten, dass dieses mit einem anderen Kohlenstoff-Atom zusammenfällt und bei dieser Messfrequenz (100.6 MHz) die beiden Signale nicht voneinander aufgelöst werden können.* Eine exakte Zuordnung der Alkynyl-Kohlenstoff-Atome war nicht möglich. Die Kohlenstoff-Atome der beiden Phenyleinheiten konnten dagegen anhand von DEPT90-Experimenten und durch Vergleich mit NMR-Spektren von Verbindungen, die ähnliche oder gleiche Strukturelemente besitzen (z. B. Bisalkin **77**), erfolgreich zugeordnet werden. Im hochaufgelösten APCI-Massenspektrum wurde der Molekül-Ionenpeak bei $m/z = 1130.2037$ (ber. 1130.2028) gefunden. Die elementaranalytische Bestimmung von **105a** lieferte Ergebnisse mit guter Übereinstimmung zu den berechneten Werten.

Bisher konnten keine geeigneten (Ein-)Kristalle für eine mögliche Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. Obwohl **105a** vollständig charakterisiert worden ist, wäre dieser zusätzliche Strukturbeweis sehr nützlich, um Aussagen über die Konformation (im Feststoff) machen zu können. Wie in Abb. **3.2.7.5-1** veranschaulicht ist, sollte **105a** in der Lage sein, durch Rotation um die Cp-Fe-Cp-Achse(n) verschiedene Konformationen einzunehmen und sich wie ein „molekularer Zollstock“ verhalten können. Gezeigt sind zwei mögliche Abstände der Goldelektroden. Beim größeren Abstand (ca. 4 nm) nimmt **105a** eine Konformation ein, in der alle Substituenten der drei Ferrocen-Einheiten voneinander wegzeigen, wodurch die maximale Ausdehnung des molekularen Drahtes erreicht wird. Eine andere Situation ist in Abb. **3.2.7.5-1** (unten) dargestellt: Durch Rotation um die Cp-Fe-Cp-Achsen kann sich **105a** an einen kleineren Elektrodenabstand anpassen und den Kontakt herstellen. Molekulare Drähte wie **105a** weisen mehrere Vorteile gegenüber anderen, nicht auf Ferrocen-basierenden molekularen Drähten auf. Zum einen ist es technisch schwierig, Lücken zwischen zwei Elektroden mit *definiertem* Abstand herzustellen. Da molekulare Drähte wie **105a** nicht auf fixierte Längen festgelegt sind und durch Konformationsänderungen sich an die Elektrodenabstände anzupassen vermögen, ist es daher nicht entscheidend, mit welcher Genauigkeit die Elektrodenabstände gefertigt werden können. Zum anderen ist es gleichzeitig

* Der Vergleich mit den ^{13}C -NMR-Daten von **106** zeigt dort bei $\delta = 71.3$ ppm zwei Signale.

auch schwierig, sehr kleine Lücken zu erzeugen, weshalb der hier vorgestellte molekulare Draht **105a** mit dem Schwefel-Schwefel-Abstand von 4.06 nm* ein ausgezeichneter Kandidat ist.

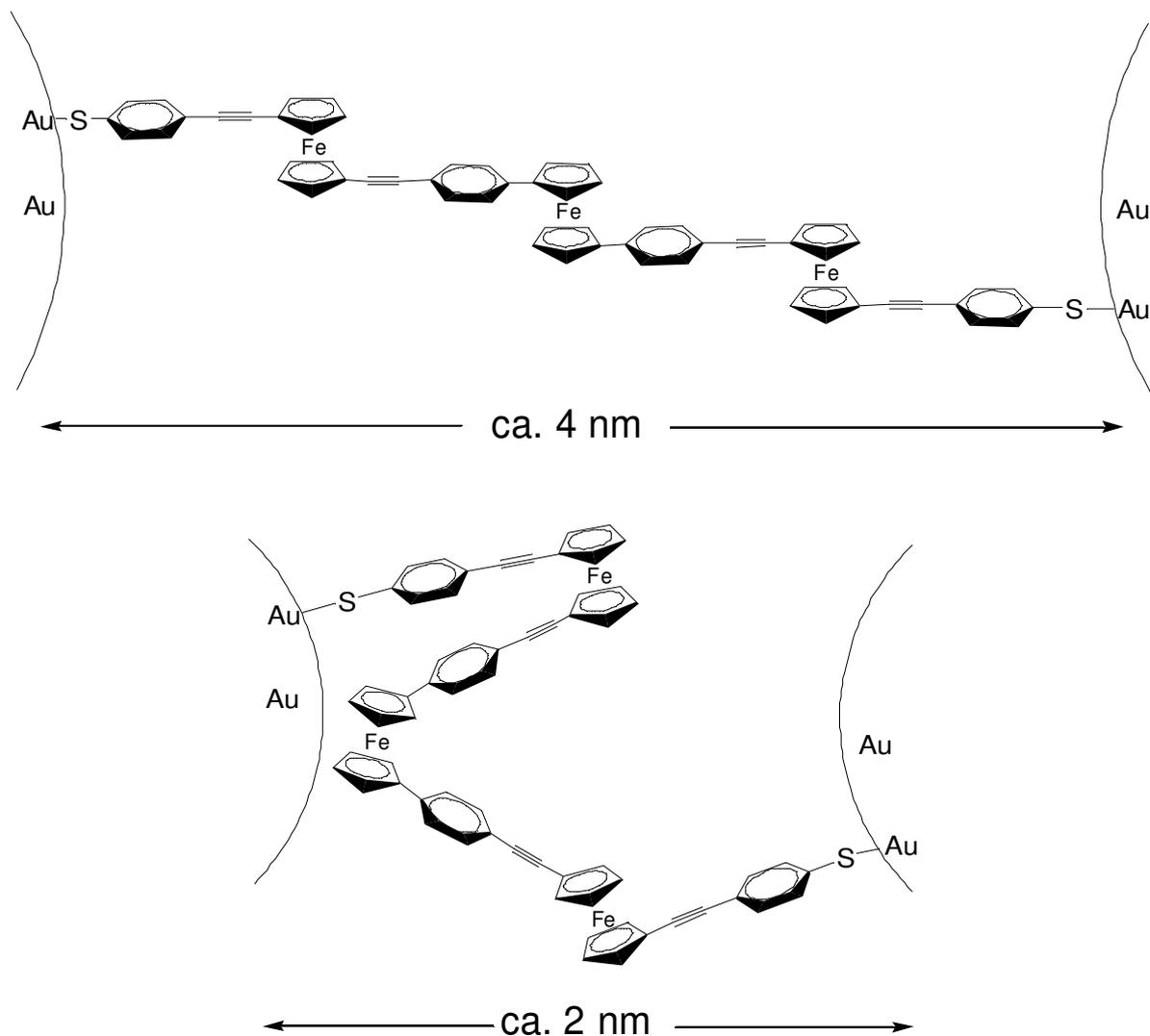


Abb. 3.2.7.5-1: Längen Anpassung durch Konformationsänderungen in **105a**

Die thermische Beständigkeit sowie die Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind nicht zu unterschätzende Faktoren, die gerade bei auf OPE-basierten molekularen Drähten oft ein Problem darstellt. Mit dem außerordentlich hohen Schmelzpunkt von 199 °C und der ausgezeichneten Beständigkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind weitere wichtige

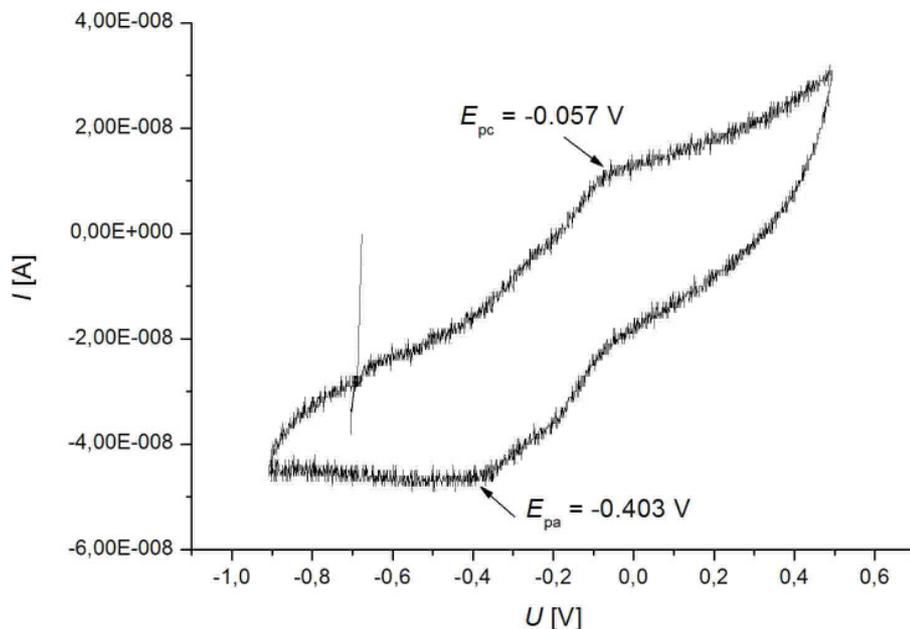
* Die Distanz in der Konformation der maximalen Ausdehnung wurde auf der Grundlage von Literatur-Bindungslängen^[82] berechnet.

Voraussetzungen für einen Einsatz von **105a** und ähnlichen Derivaten als molekulare Drähte gegeben.

Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **105a** [$\nu = 500$ bzw. 1000 mV/s, c (TBAPF₆) = 10^{-1} mol/L in DCM, c (**105a**) = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $T = 293$ K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH⁺] sind in Tabelle **3.2.7.5-1** zusammengefasst. Es wird nur ein Redoxprozess beobachtet. Aus den Messungen bei den zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten wurden jeweils Halbstufenpotentiale im negativen Bereich ermittelt, die dafür sprechen, dass **105a** leichter als Ferrocen zu oxidieren ist. Die Alkynyl-Einheiten scheinen nur wenig Einfluss auf die Lage der Redoxpotentiale nehmen.

ν [mV/s]	E_{pc} [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
500	-0.057	-0.403	0.346	-0.230
1000	-0.049	-0.388	0.339	-0.219

Tab. **3.2.7.5-1**: Cyclovoltammetrische Daten von **105a**



Ab

b. **3.2.7.5-1**: Cyclovoltammogramm von **105a** ($\nu = 500$ mV/s, c (TBAPF₆) = 10^{-1} mol/L in DCM, c (**105a**) = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $T = 293$ K, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH⁺)

Da **105b** weniger symmetrisch gebaut ist als **105a**, sehen die NMR-Spektren komplexer aus: Ein Singulett bei $\delta = 1.29$ ppm (9 H) steht für die *tert*-Butylgruppe des Alligator Clips. Das Proton des terminalen Alkins erzeugt ein Singulett bei $\delta = 3.13$ ppm (1 H). Im Bereich von $\delta = 4.24 - 4.59$ ppm sind vier Multipletts zu erkennen, deren Integrale ein Verhältnis von 4:4:4:4 bilden. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass das Multiplett bei $\delta = 4.34 - 4.38$ ppm zu zwei Pseudo-Tripletts aufspaltet (2 x 2 H). Da alle drei vorhandenen Phyleneinheiten chemisch nicht äquivalent sind, findet man vier Dubletts mit einer Intensität von jeweils 2 H sowie ein doppeltes Dublett mit einer Intensität von 4 H, welches den Protonen der *tert*-Butylsulfanylphenyl-Einheit zugeordnet werden kann. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält 32 Signale, von denen die 16 quartären Kohlenstoff-Atome von den übrigen anhand von DEPT90-Experimenten unterschieden werden können. Vor allem im Bereich von 68 - 73 ppm, in welchem die Signale der Cp-Kohlenstoff-Atome in Resonanz treten, gestaltet sich die Zuordnung als schwierig, da die Signale nur wenige Hz auseinander liegen.

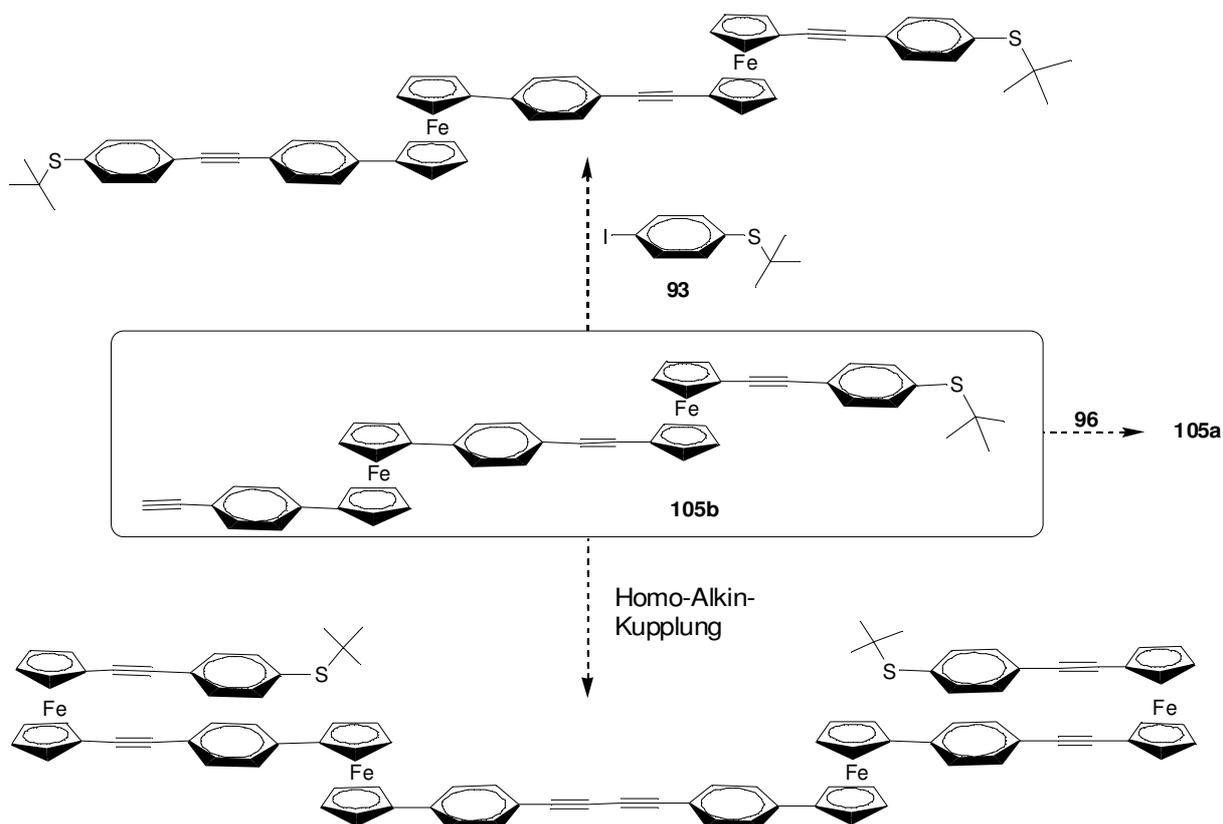
Ähnliche Werte wie für die charakteristischen Absorptionsbanden von **105a** werden im IR-Spektrum von **105b** gefunden. Die Bande für die terminale Alkinyleinheit erscheint bei einer Wellenzahl von 2154 cm^{-1} . Eine massenspektrometrische Analyse ist bisher nicht erfolgreich gewesen.

Die Daten der cyclovoltammetrischen Untersuchung von **105b** [$\nu = 50$ bzw. 100 mV/s , c (TBAPF₆) = 10^{-1} mol/L in DCM, c (**105b**) = $1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$, $T = 293\text{ K}$, Messung gegen das Redoxpaar FcH/FcH⁺] sind in Tabelle 3.2.7.5-2 gezeigt. Soweit aus den Messungen zu erkennen ist, finden zwei elektrochemische Prozesse statt, die nicht reversibel abzulaufen scheinen. Bei der höheren Vorschubgeschwindigkeit konnte auch ein Peak für E_{pa} ermittelt werden. Dadurch, dass **105b** im Gegensatz zu **105a** nicht symmetrisch ist, ist zu erwarten, dass die beiden Eisen-Atome bei unterschiedlichen Potentialen oxidiert werden.

ν [mV/s]	E_{pc}^1 [V]	E_{pc}^2 [V]	E_{pa} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
50	-0.355	+0.157			
100	-0.359	+0.155	-0.203		

Tab. 3.2.7.5-2: Cyclovoltammetrische Daten von **105b**

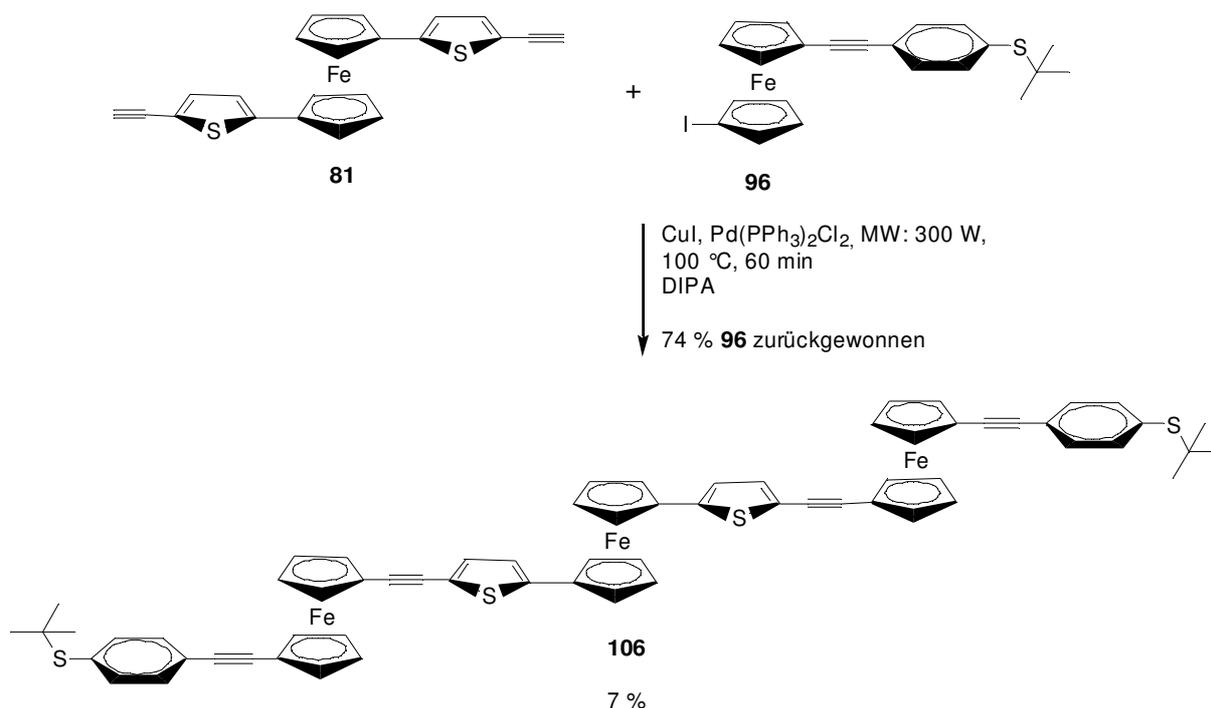
Das unerwartete Monoprodukt **105b** ist ein wertvoller Baustein für Folgereaktionen wie z. B. erneute Kupplung mit **96** zu **105a**, Homo-Alkin-Kupplungen (GLASER, EGLINGTON)^[72] oder SONOGASHIRA-Reaktionen mit anderen Iodiden, die zu unsymmetrischen Produkten führen würden (Schema 3.2.7.5-1).



Schema 3.2.7.5-1: Mögliche Folgereaktionen von **105b**

3.2.7.6 1,1'-Bis{2-[5-(1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl)-thienyl]ferrocen} (106)

Die Reaktion von Thiophen-Derivat **81** mit **96** ergab unter den Bedingungen der Mikrowellen-unterstützten SONOGASHIRA-Kupplung den neuen molekularen Draht **106** mit drei Ferrocen-Einheiten. Die Ausbeute ist im Vergleich zur vorigen Reaktion und zu den anderen Reaktionen mit **81** als Komponente sehr niedrig. Wie bereits unter 3.2.7.4 diskutiert wurde, scheint **81** nicht ausreichend stabil bei erhöhten Temperaturen zu sein. So konnte auch in diesem Fall nach der Mikrowellen-unterstützten Reaktion kein Bisalkin **81** mehr detektiert werden, die Iodid-Komponente **96** war dagegen noch in größerer Konzentration vorhanden und konnte nach säulenchromatographischer Trennung zu 74 % wiedergewonnen werden. Die gleiche Reaktion führte unter milderen Reaktionsbedingungen (25 °C, 15 h) zu keiner Umsetzung, **96** wurde fast quantitativ zurückgewonnen. Die optimalen Bedingungen für die Synthese von **106** müssen noch gefunden werden.



106 vereint - wie auch schon **104** - drei verschiedene aromatische Strukturelemente in einem Molekül. Außerdem verfügt es durch die drei Ferrocen-Einheiten über eine ähnlich große Flexibilität (vgl. Abb. 3.2.7.5-1). **106** wurde als orange-roter Feststoff erhalten und ist unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Charakterisierung konnte anhand von NMR-

und IR-Daten erfolgen. Trotz des zunächst komplex wirkenden Systems aus Ferrocen-, Thienyl-, Alkynyl- und Phenyleinheiten erscheint das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **106** aufgrund der vorhandenen Symmetrie recht übersichtlich: Das Signal der Trimethylsilylgruppen wird bei $\delta = 1.28$ ppm (18 H) beobachtet, es folgen die Signale der Protonen der drei Ferrocen-Einheiten zwischen $\delta = 4.24$ und 4.58 ppm in Form von vier Multipletts (Intensitätsverhältnis 4:8:4:8). Eine Zuordnung war nicht möglich. Die Protonen der Thienylsubstituenten absorbieren bei $\delta = 6.70$ bzw. 6.93 ppm (je 2 H).

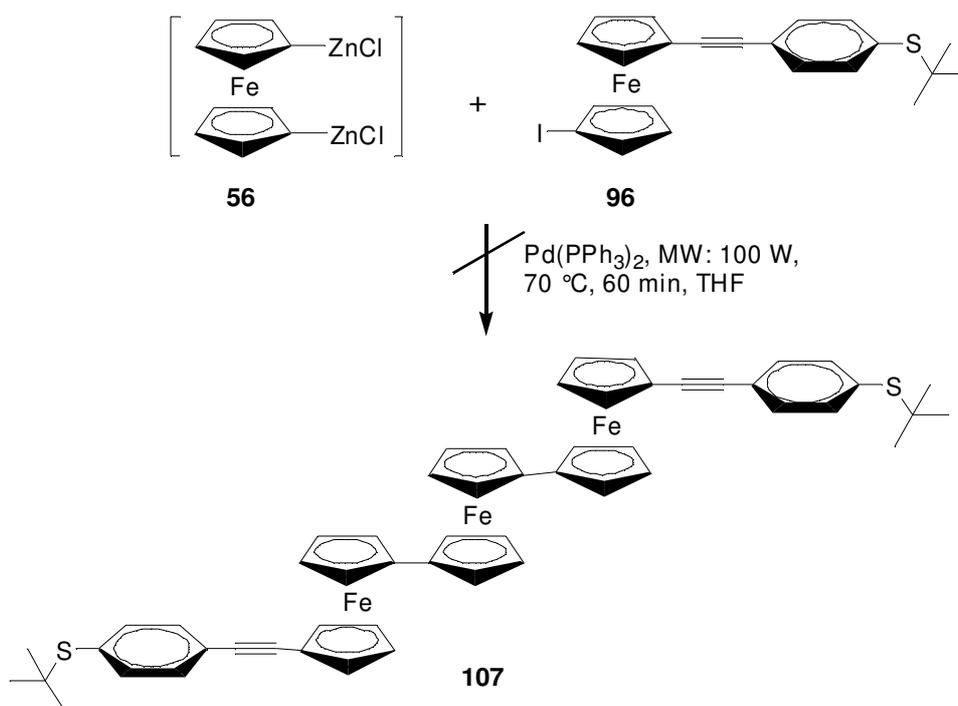
Bei $\delta = 7.44$ ppm erscheint ein Multiplett für die Protonen der Phenyleinheiten. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind wie erwartet 23 Signale zu erkennen. Die genaue Zuordnung gelang nur teilweise. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Schwingungsbanden für die *tert*-Butylgruppe ($\tilde{\nu} = 2957$ und 1364 cm^{-1}), die aromatischen Einheiten ($\tilde{\nu} = 3072, 1470, 839, 816$ und 801 cm^{-1}) und die Thiophen-Einheit ($\tilde{\nu} = 2921, 1468, 1165$ cm^{-1}). Bei $\tilde{\nu} = 2213$ cm^{-1} ist die Schwingung der Alkynylgruppen erkennbar. Im ESI-Massenspektrum von **106** konnte der Molekül-Ionenpeak $m/z = 1142.1124$ in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert (1142.1157) gefunden werden. Für eine elementaranalytische Bestimmung reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Die Länge ($\underline{\text{S-tert-Bu}}$ – $\underline{\text{S-tert-Bu}}$ Abstand) von **106** wurde auf 4.0 nm berechnet. Damit ist dieser molekulare Draht minimal kürzer als **105a**. Der Schmelzpunkt liegt mit 186 °C etwas niedriger als der von **105a** (Schmp. = 199 °C). Es ergeben sich ähnlich gute Voraussetzungen für einen potentiellen Einsatz als molekularer Draht.

Leider konnten aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **106** keine Redoxpotentiale bestimmt bzw. Halbstufenpotentiale berechnet werden, da keine geeigneten Cyclovoltammogramme erhalten werden konnten. Es ist denkbar, dass die sensitiven Messungen durch Effekte gestört werden, die durch Adsorption der Alligator Clips an die Silberelektrode hervorgerufen werden. TOUCHARD und RIGAUT berichten von ähnlichen Störungen bei cyclovoltammetrischen Messungen von Verbindungen wie **30-32** (Kap. **3.1.4**), welche ebenfalls über oberflächenaktive Endgruppen verfügen.^[38c]

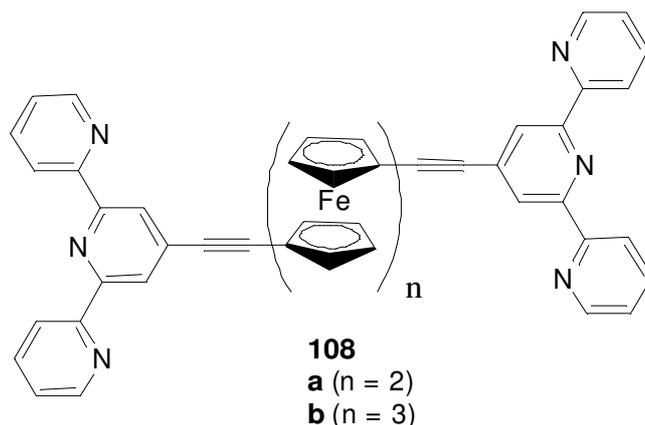
3.2.7.7 Kupplung von **56** mit 1-Iod-1'-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (**96**)

Das *in situ* dargestellte **56** wurde unter den Bedingungen der Mikrowellen-unterstützten NEGISHI-Kupplung (s. 3.2.2.2. C) mit dem Iodferrocen **96** zur Reaktion gebracht. Nach der Aufarbeitung konnten nur Zersetzungsprodukte von **56** sowie das eingesetzte Iodid **96** isoliert werden. Das Misslingen dieser Reaktion kann verschiedene Gründe haben: Zum einen ist Iodid **96** aufgrund des Ferrocenyl-Restes elektronenreich, so dass die Insertion des Palladium-Katalysators in die Halogen-Kohlenstoff-Bindung erschwert wird. Zum anderen können sterische Faktoren dazu beitragen, dass die erwünschte Kupplung nicht erfolgt. Höhere Temperaturen und/oder längere Reaktionszeiten sind möglicherweise notwendig, um trotzdem eine Umsetzung herbeiführen zu können.



Alternativ könnte man durch eine ULLMANN-Kupplung^[83] von 1,1'-Diodferrocen (**34**) mit 1-Iod-1'-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (**96**) zu **107** gelangen. Der auf einem Triferrocen-basierende molekulare Draht **107** wäre aufgrund seiner erwarteten elektrochemischen Eigenschaften eine interessante Verbindung. In Kap. 3.1.5 wurde bereits darauf eingegangen, wie sich Systeme mit mehreren, untereinander kommunizierenden Redoxzentren elektrochemisch verhalten. DONG untersuchte Verbindungen wie **108**, die Bi-

und Triferrocenyl-Einheiten als redoxaktive Zentren enthalten, und konnte die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den zwei bzw. drei Eisen-Atomen cyclovoltammetrisch nachweisen.^[84] Ein Maß für diese Wechselwirkungen zwischen Redoxzentren ist die Größe der Differenz der Halbstufenpotentiale ($\Delta E_{1/2}$).^[40] Für **108a** wurde ein Wert von $\Delta E_{1/2} = 0.39$ V, für **108b** ein Wert von $\Delta E_{1/2} = 0.44$ V bestimmt.^[84] Aufgrund der ähnlichen Strukturen von **107** und **108b** sollten für **107** analoge elektrochemische Eigenschaften zu erwarten sein.



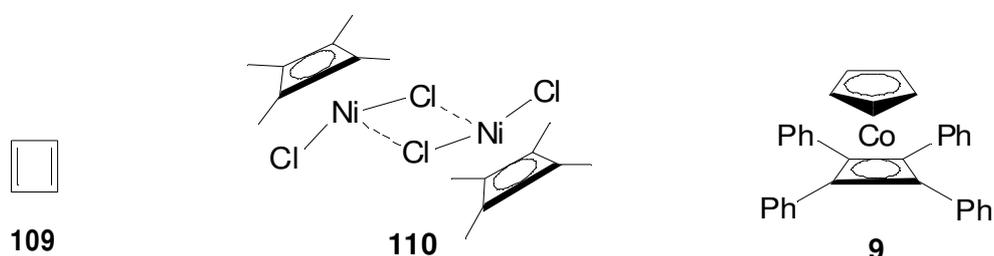
Mit den neuen Ferrocen-basierten molekularen Drähten **60**, **98**, **99**, **104**, **105a** und **106** konnte erfolgreich die Anwendung des Baukastenprinzip demonstriert werden. Eine denkbare Kombination der gezeigten Bausteine konnte aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden (**80** + **96**). Aufgrund der Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen des molekularen Drahtes **99**, der über ein sehr niedriges Halbstufenpotential verfügt, wäre ein weiterer möglicher molekularer Draht aus **80** + **96** sehr erstrebenswert.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen sollte es möglich sein, zu Bausteinen wie **105b** zu gelangen, die einen Weg zu unsymmetrischen molekularen Drähten eröffnen, womit eine noch größere Anzahl an neuen Verbindungen zugänglich gemacht werden kann.

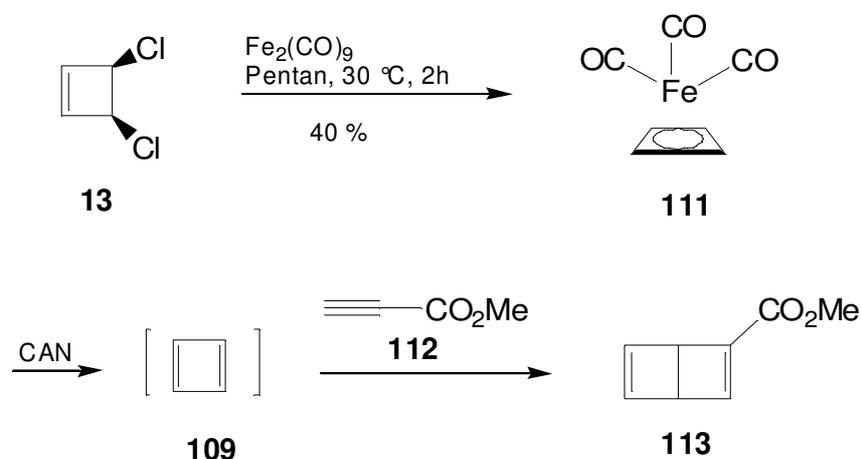
Die durch die cyclovoltammetrischen Messungen erhaltenen Informationen zeigen, dass die o. g. Verbindungen prinzipiell geeignete Kandidaten sind. Die hohen Schmelzpunkte der Verbindungen sprechen für eine gute thermische Stabilität, die unter den Gesichtspunkten der (molekularen) Elektronik ein wichtiger Faktor ist. Ob sich die in dieser Arbeit dargestellten neuen Ferrocen-basierten molekularen Drähte auch wirklich als solche verwenden lassen, muss durch weiterführende physikalische Untersuchungen, insbesondere Leitfähigkeitsmessungen kontaktierter Moleküle, geklärt werden.

3.3 Bausteine auf Basis von Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexen

Die Synthese des anti-aromatischen Cyclobutadiens (Cb) (**109**) war lange eine Herausforderung für den organischen Chemiker. Schon KEKULÉ und später WILLSTÄTTER und VON SCHMAEDEL zeigten Interesse an diesem Molekül, ihre Bemühungen zu dessen Synthese blieben jedoch erfolglos.^[85] ORGEL und LONGUET-HIGGINS sagten bereits 1956 die Existenz Übergangsmetall-stabilsierter Komplexe des Cyclobutadiens voraus.^[86] 1959 gelang es CRIEGEE, das Tetramethyl-substituierte Cyclobutadien in Form eines (dimeren) Nickel-Komplexes **110** darzustellen.^[87]



Wie bereits in Kap. 1.5.2 berichtet, konnten 1961 NAKAMURA und HAGIHARA als erste mit **9** einen Cyclobutadien-Cobalt-Komplex darstellen.^[24] 1965 war es PETTIT, der zunächst (η^4 -Cyclobutadien)eisentricarbonyl (**111**) synthetisieren konnte, woraus er dann durch Einwirkung von CAN Cyclobutadien (**109**) freisetzen und dieses mit Propinsäuremethylester (**112**) abfangen konnte. **113**, der Methylester des DEWAR-Benzols, war das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition.^[88]



Die erste Isolierung von Cyclobutadien in einer Argon-Matrix sowie seine IR-spektroskopische Identifizierung gelang CHAPMAN bzw. KRANTZ 1973.^[89]

Während in Cb-Metall-Komplexen wie **9** oder **111** der Kohlenstoff-Vierring eine quadratische Geometrie besitzt, besteht - nach kontroverser Diskussion - nunmehr kein Zweifel, dass er im freien Cyclobutadien eine rechteckige Form annimmt und die Bindungen verschieden lang sind.^[90]

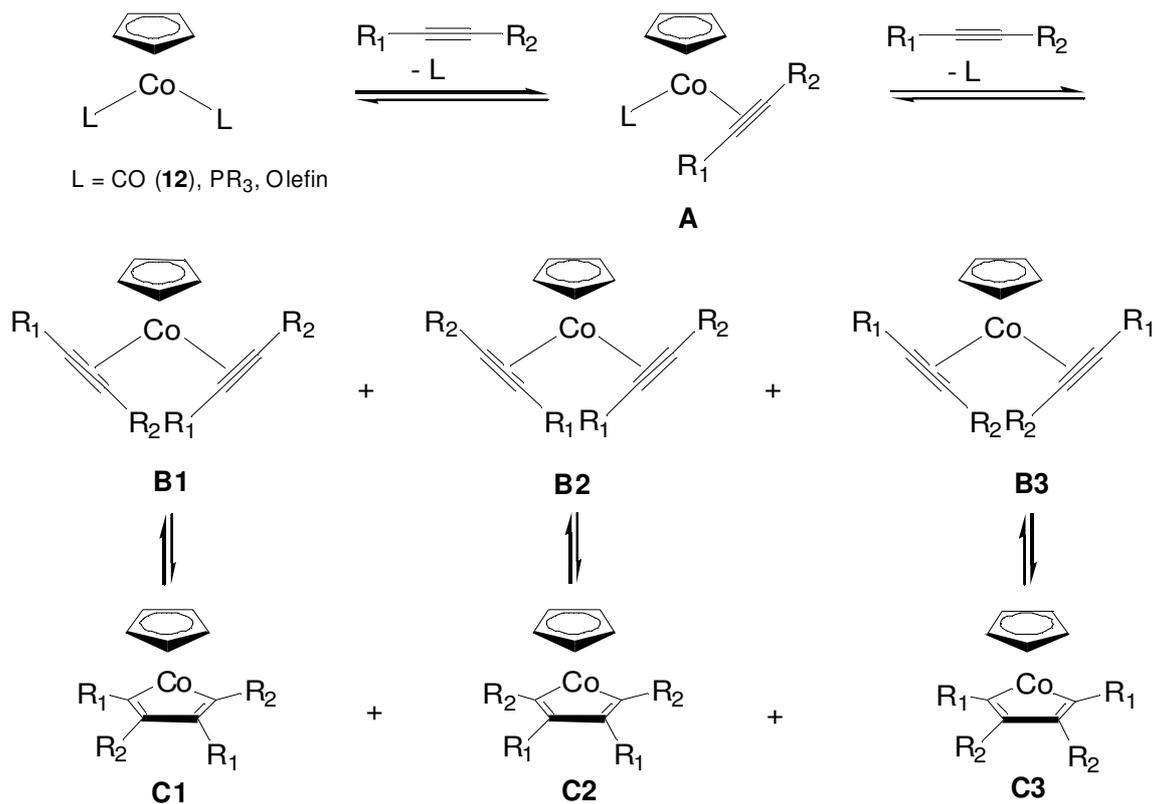
η^5 -Cyclopentadienyl(η^4 -cyclobutadien)cobalt-Komplexe^[91] (CpCbCo-Komplexe) können, wie in Kap. 1.5.2 gezeigt, dargestellt werden, wobei die Dimerisierung zweier Alkine in Gegenwart einer Cobalt(I)quelle in Bezug auf Ausbeuten und Durchführung die überlegenere Methode ist. Allerdings kommt man auf diese Weise nur zur Grundstruktur, d. h. es sind weitere Schritte zur Funktionalisierung von Cb- bzw. Cp-Ring notwendig, um - analog zu den 1,1'-bis-substituierten Ferrocenen - entsprechende Strukturen zu erhalten.

Nach einer kurzen mechanistischen Betrachtung zur Entstehung der CpCbCo-Komplexe werden die Strategien vorgestellt, nach denen die Cobaltkomplexe synthetisiert und funktionalisiert werden können.

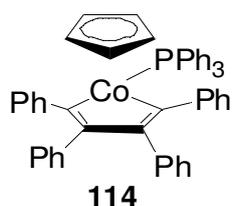
3.3.1 Mechanismus

Die Cyclodimerisierung zweier (terminaler) Alkine in Anwesenheit von einem Äquivalent CpCoL₂ (L = CO, PPh₃, Olefin) führt zu CpCbCo-Komplexen^[91], die bei Verwendung unsymmetrischer Alkine als Isomerengemisch vorliegen. Ist die Cobalt-Spezies nur in katalytischen Mengen in der Reaktionsmischung vorhanden, kommt es zu einer Cyclotrimerisierung der Alkine. Auf diese Weise gelangt man zu Benzolderivaten mit definiertem Substitutionsmuster.^[30]

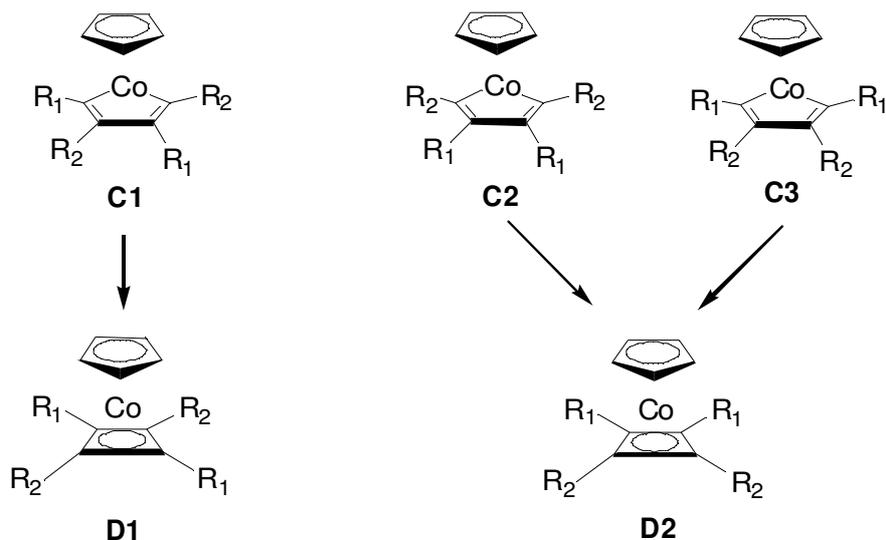
CpCoL₂ tauscht im ersten Schritt die beiden Liganden gegen zwei Moleküle des Alkins aus, so dass Komplex **B** entsteht. Hier sind drei isomere Formen (**B1**, **B2**, **B3**) denkbar, die durch Rotation der Alkin-Liganden ineinander überführbar sind.^[92] Für den Fall L = PPh₃ konnte das vorliegende Gleichgewicht zwischen CpCo(PPh₃)₂ und **A** spektroskopisch nachgewiesen werden.^[93]



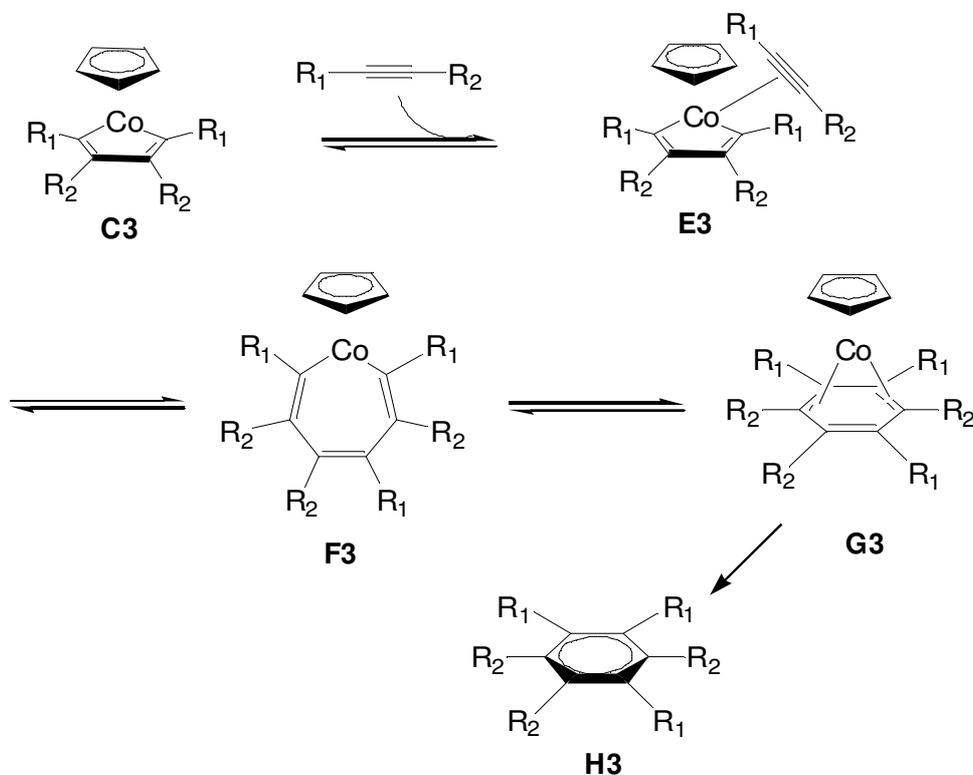
Der nachfolgende Schritt besteht in einer oxidativen Kupplung von **B** zu einem Cobaltacyclopentadien **C**. Auch hier sind drei Isomere möglich (**C1**, **C2**, **C3**). Die Ergebnisse von YAMAZAKI und HAGIHARA unterstützen die Existenz von Cobaltacyclopentadienen im vorgeschlagenen Mechanismus: Sie konnten Cobalt-Komplex **114** isolieren, der durch Reaktion von Vorläufer **A'** ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Ph}$) mit Diphenylethin entstanden war.^[94]



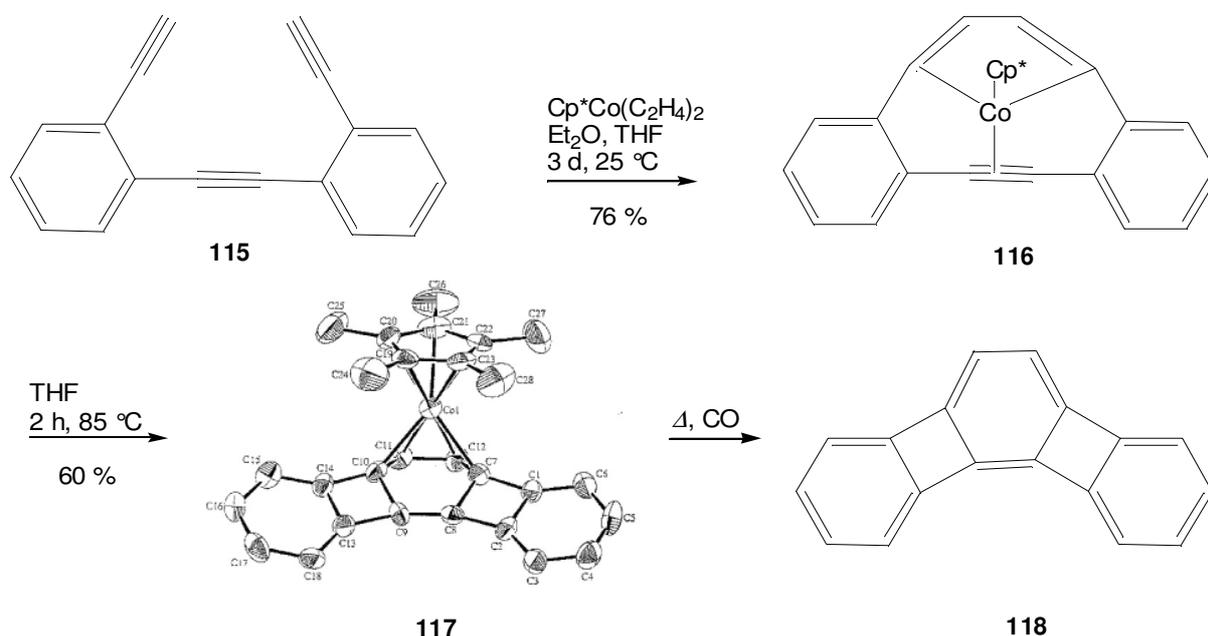
Von **C** ausgehend können zwei Wege beschrrieben werden: Im ersten Fall führt eine reduktive Eliminierung zu den zwei isomeren Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexen **D1** bzw. **D2**. Aus **C1** wird das *trans*-Isomer **D1**, sowohl aus **C2** als auch aus **C3** wird das *cis*-Isomer **D2** gebildet (wenn $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$).



Der zweite Weg führt durch oxidative Addition eines weiteren Alkin-Moleküls $\text{R}_1\text{C}\equiv\text{CR}_2$ an **C** (exemplarisch hier für **C3** beschrieben) zu **E3**, welches unter Insertion zum Cobaltacycloheptatrien **F3** reagieren kann. Eine anschließende reduktive Eliminierung liefert das η^4 -gebundene CpCo-Aren **G3**, welches bei Anwesenheit von externen Liganden wie z. B. CO oder durch Erhitzen das CpCo-Fragment sowie das Aren **H3** freisetzt.



VOLLHARDT konnte durch die Synthese von **118** die Existenz der Alkynyl-Spezies **E** (in Form von **116**) und des η^4 -Arens **G** (als **117**) nachweisen und den oben beschriebenen Mechanismus damit bestätigen.^[95] Triin **115** wurde zunächst mit $\text{Cp}^*\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) zu dem Alkynyl-Cobaltacyclopentadienyl-Komplex **116** umgesetzt, welcher bei 85 °C den η^4 -Aren-Cobalt-Komplex **117** ergab. Schema 3.3.1-1 zeigt **117** als Röntgenkristallstruktur, in welcher ersichtlich wird, dass das Cobalt-Atom (zusätzlich zum Cp^* -Liganden) an die vier Kohlenstoff-Atome C10, C11, C7 und C12 gebunden ist.



Schema 3.3.1-1: CpCo-katalysierte Alkintrimerisierung nach VOLLHARDT^[95]

3.3.2 Konzept

Die Analogie der CpCbCo -Komplexe zu Ferrocenderivaten wurde in Kap. 1.5.2 bereits kurz erwähnt. Es stellt sich nun die Frage, ob sich die beiden isoelektronischen Fragmente austauschen/ersetzen lassen und es so möglich ist, über ähnliche Kupplungsreaktionen zu molekularen Drähten zu gelangen, die auf CpCbCo -Komplexen basieren. Je nach Substitutionsgrad des Cb-Ringes würden zwei-, drei- oder mehr-„armige“ molekulare Drähte entstehen. Wünschenswert wäre es, CpCoCo -Komplexe zu erzeugen, die wie in Abb. 3.3.2-1 im mittleren molekularen Draht nur einen (funktionellen) „Arm“ am Vierring haben, während

die anderen drei Substitutionsstellen mit $R = H$ oder $R = TMS$ versehen wären. Zum einen würde das der Analogie zu Ferrocen-basierten molekularen Drähten am ehesten entsprechen, ein anderer Punkt richtet sich an die strukturellen Konsequenzen aus der Substitution. So ist bekannt, dass in tetraarylsubstituierten CpCbCo-Komplexen wie z. B. **9** die vier Phenylringe Schaufelrad-oder Propeller-artig angeordnet sind.^[96, 97] Daraus resultiert eine eingeschränkte Konjugation zwischen Cb-und Phenylring,^[98] die jedoch gerade für potentielle molekulare Drähte essentiell ist. Auf dieses „Problem“ wird in Kap. 3.3.6.2 näher eingegangen.

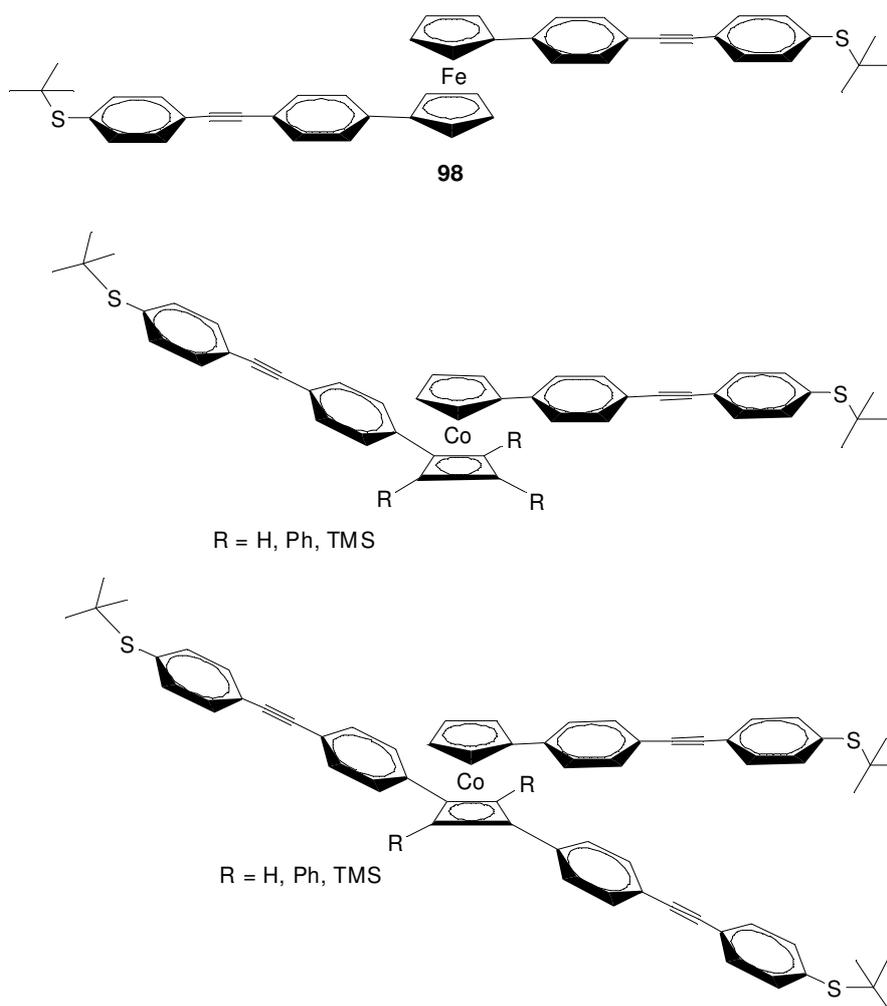
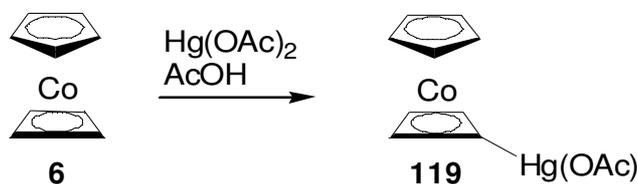


Abb. 3.3.2-1: CpCbCo-Fragment als Ferrocen-Ersatz ?

3.3.3 Funktionalisierung des Cb-Ringes

Die Substitution des Cb-Rings hängt von den verwendeten Alkinen ab. Bis auf wenige Ausnahmen^[99] ist die Dimerisierung nur mit terminalen Alkinen möglich. Eine nachträgliche Funktionalisierung gestaltet sich schwierig, da nur wenige Reaktionen zur Verfügung stehen, die z. T. nur in schlechten Ausbeuten ablaufen. Die Mercurierung an unsubstituierten CpCbCo-Komplexen läuft bevorzugt am Cb-Ring ab. AMIET und PETTIT fanden bei der Reaktion von Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt (**6**) mit Quecksilberacetat in Essigsäure in „hoher Ausbeute“ das Acetoxyquecksilber-Derivat **119**, jedoch nur wenig bis gar kein Cp-substituiertes Produkt.^[100]



Aufgrund der begrenzten Möglichkeiten zur nachträglichen Funktionalisierung bietet sich die gezielte Synthese mit Alkinen an, die funktionelle Gruppen mit sich bringen, so dass spätere Transformationen an diesen stattfinden können.

3.3.4 Funktionalisierung des Cp-Ringes

Die Einführung von funktionellen Gruppen am Cp-Ring durch Lithiierung mit BuLi gefolgt von einer Reaktion mit einem Elektrophil gelingt im Gegensatz zu Ferrocenderivaten nicht,^[101] da der erste Schritt nicht selektiv und nur in schlechten Ausbeuten durchgeführt werden kann. Bevor diese Methode bei Ferrocenderivaten erfolgreich eingeführt wurde, hat man eine Sequenz aus Halomercurierung/Lithiierung angewandt, um die Lithioferrocene darzustellen. Dies ist auch bei CpCbCo-Komplexen möglich. Abb. **3.3.4-1** zeigt einige spezifische Reaktionen von **9** zur Funktionalisierung des Cp-Ringes.^[91a]

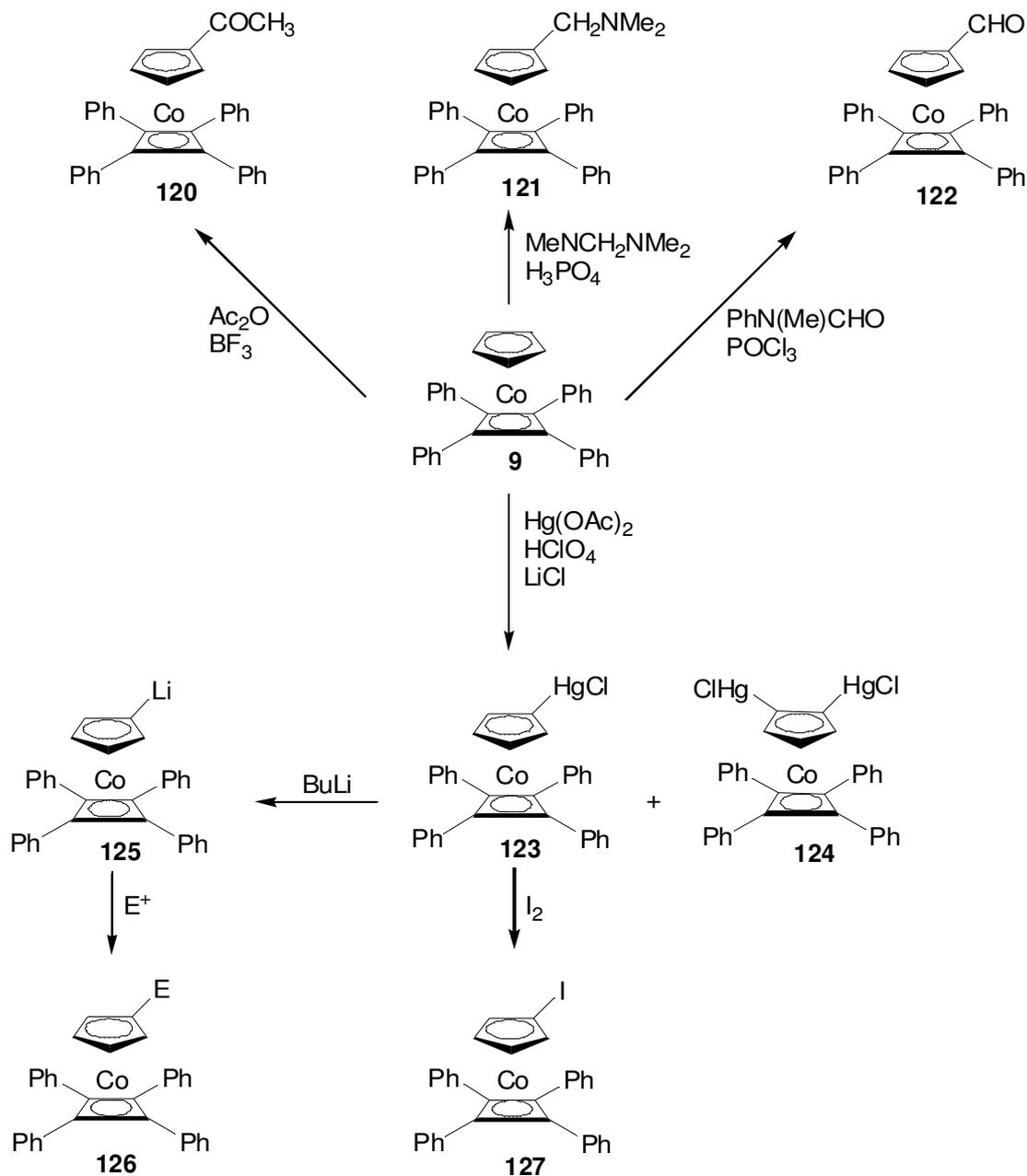


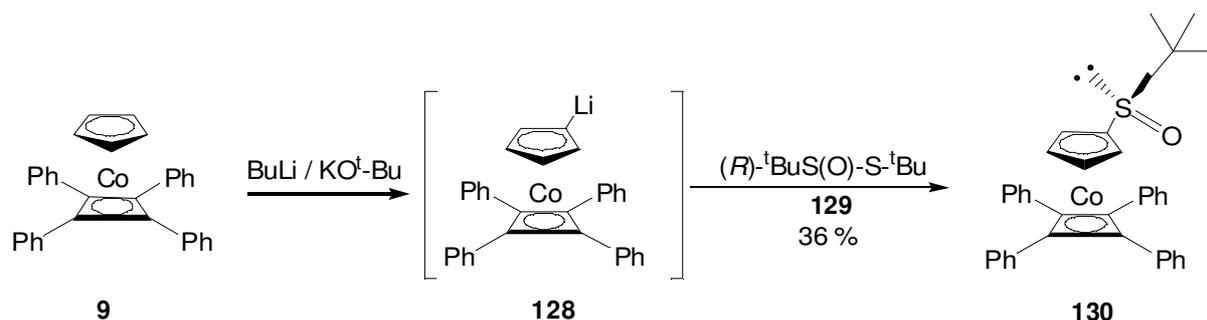
Abb. 3.3.4-1: Reaktionen von (Tetraphenylcyclobutadien)cyclopentadienylcobalt (**9**)^[31a]

Das acetylierte Derivat **120** ist über die FRIEDEL-CRAFTS-Acetylierung mit Acetanhydrid und Bortrifluorid zugänglich, jedoch werden für diese Umsetzung niedrige Ausbeuten berichtet.^[31a] Die MANNICH-artige Aminomethylierung von **9** mit Bis(dimethylamino)methan und Phosphorsäure ergibt das Dimethylamin-Derivat **121**,^[31a] die VILSMEIER-Formylierung mit *N*-Methylformanilid und Phosphoroxychlorid liefert den Aldehyd **122** in schlechter Ausbeute,^[31a] womit dieser Syntheseweg versperrt bleibt. Das

Halomercurierungsprodukt **123**^[31a] hat sich als wertvolle Zwischenstufe für die Synthese substituierter CpCbCo-Komplexe herausgestellt: Behandlung mit BuLi ergibt das Lithio-Derivat **125**, welches mit einem Elektrophil E⁺ zu **126** umgesetzt werden kann. Die Iodierung führt zu **127**.^[31a] Als Nebenprodukt der Halomercurierung von **9** entsteht in kleinen Mengen auch **124**.^[31a]

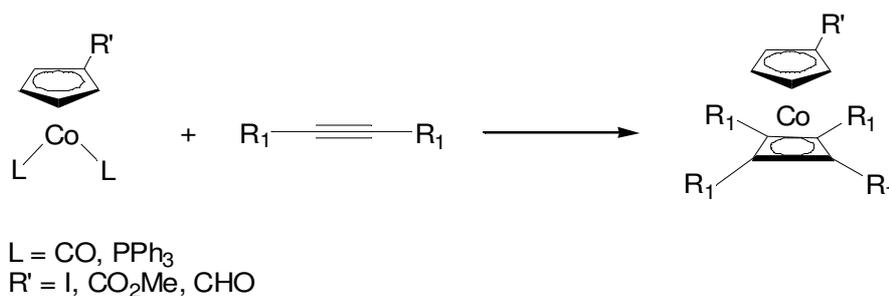
Ein allgemeiner Vergleich zwischen CpCbCo-Komplexen wie **9** und Ferrocen (**4**) zeigt, dass der Cp-Ring in **9** elektronenärmer ist als die Cp-Ringe in Ferrocen, wodurch elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen an **9** und ähnlichen CpCbCo-Komplexen schwieriger zu erzwingen sind als bei Ferrocenderivaten.^[91a] Die unter **3.3.3** beschriebene Reaktion von AMIET und PETTIT bestätigt diesen Befund.

Kürzlich konnte CARRETERO zeigen, dass **9** in Gegenwart der Superbase *tert*-BuLi/KO^t-Bu am Cyclopentadienyl-Liganden lithiiert werden kann.^[101] Das Lithio-Derivat **128** wurde dann stereoselektiv *in situ* mit **129** zu **130** in 36 % Ausbeute umgesetzt.



Es sollte erwähnt werden, dass sich die beschriebenen Reaktionen auf den Tetraphenyl-substituierten Komplex **9** beziehen und bei Anwesenheit funktioneller Gruppen am Cb-Ring (unerwünschte) Nebenreaktionen auftreten können.

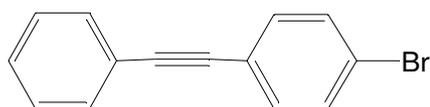
Eine andere Strategie besteht darin, von bereits substituierten CpCo-Derivaten auszugehen, und diese als Cobaltquelle in der Alkindimerisierungsreaktion einzusetzen.



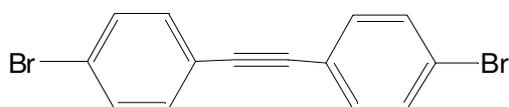
Aufgrund der unter **3.3.3** und **3.3.4** beschriebenen Schwierigkeiten bzw. beschränkten Möglichkeiten bzgl. der Funktionalisierung *beider* Ligandensysteme ist es nicht verwunderlich, dass nur wenige Publikationen in der Literatur über CpCbCo-Komplexe existieren, die an beiden Ringen funktionalisiert worden sind und mit 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivaten vergleichbar wären.^[96] Entweder findet die nachfolgende Chemie am Cp-Ring statt, während die (meist tetraphenyl-substituierte) Cyclobutadien-Einheit unangetastet bleibt, oder der Cp-Ring bleibt unsubstituiert und der Cb-Ring ist der Reaktionsort.

3.3.5 Darstellung der Alkinbausteine

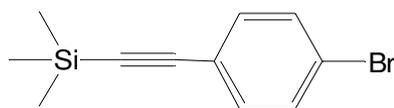
Die für die Synthese von CpCbCo-Komplexen benötigten Alkine konnten durch die in Kap. **3.2.3** beschriebene SONOGASHIRA-Reaktion in guten Ausbeuten dargestellt werden. Es wurden sowohl symmetrische Alkine wie **132**^[103] als auch unsymmetrische Alkine wie **131**^[102] und **133**^[104] synthetisiert. Allen drei Verbindungen ist die 4-Bromphenyl-Struktureinheit gemein, worüber eine spätere Kupplungsreaktion möglich sein sollte. Die Trimethylsilylgruppe kann außerdem im entsprechenden CpCbCo-Komplex entfernt werden, so dass 1,2- bzw. 1,3-disubstituierte Cb-Ringe erhalten werden.



131



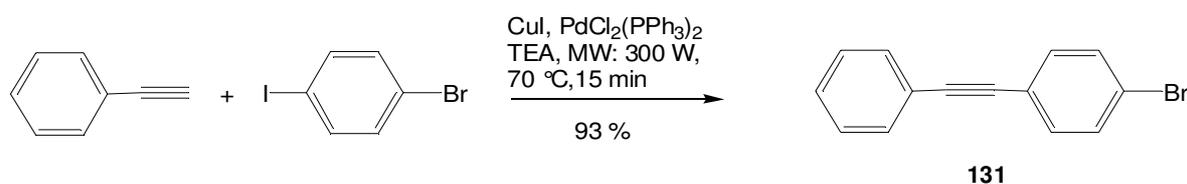
132



133

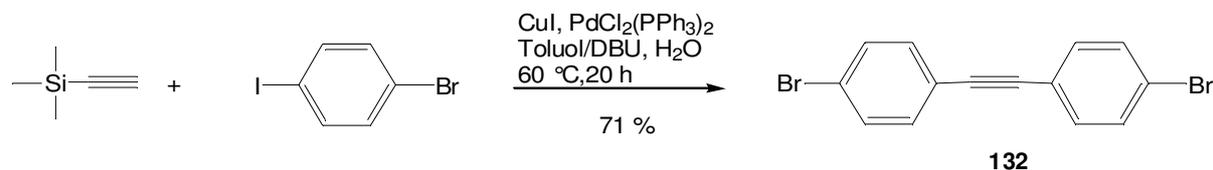
3.3.5.1 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (131)^[102]

Das literaturbekannte Alkin **131** konnte durch eine Mikrowellen-unterstützte SONOGASHIRA-Kupplung von Phenylethin mit 1-Iod-4-brombenzol in Gegenwart eines Cu/Pd-Katalysatorsystems und TEA als Lösungsmittel in kurzer Zeit und ausgezeichneten Ausbeuten dargestellt werden. Da ausschließlich **131** entsteht, gestaltet sich die Reinigung als sehr einfach und ist vielmehr eine Filtration über Kieselgel als eine säulenchromatographische Trennung. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[102]



3.3.5.2 1,2-Bis(4-bromophenyl)ethin (132)^[103]

Die Synthese des symmetrischen Alkinbausteins **132** konnte über eine „Eintopfreaktion“ von TMSE und 1-Iod-4-brombenzol in Gegenwart eines Cu/Pd-Katalysatorsystems und der Amidin-Base DBU erfolgen. Anstatt des in der Literaturvorschrift^[103] benutzten Benzols wurde das weniger giftige Toluol als Lösungsmittel verwendet. Dies könnte ein Grund sein, dass die Literaturausbeute von 89 % für diese Reaktion nicht erreicht wurde. Studien zur Optimierung der Reaktion, in denen u. a. auch das Lösungsmittel variiert wurde, unterstützen diese These: Für eine vergleichbare Reaktion sank die Ausbeute von 99 % auf 92 % beim Wechsel von Benzol auf Toluol. Außerdem fanden die Autoren, dass die Anwesenheit von Wasser in substöchiometrischen Mengen (0.4 Äq.) generell höhere Ausbeuten lieferten.

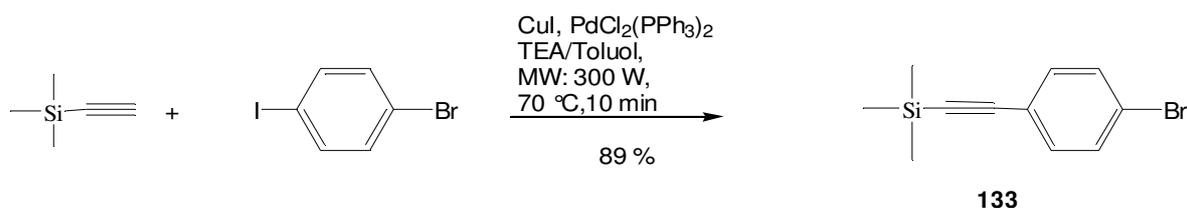


Die Amidin-Base DBU scheint außerdem essentiell für die Bildung des Bisarylethins zu sein, da bei Verwendung anderer Basen wie TEA oder DABCO nur das nicht-isolierte Zwischenprodukt, ein 1-Aryl-2-(trimethylsilyl)ethin, detektiert werden konnte. Der genaue

Mechanismus ist nicht bekannt, jedoch liegt nahe, dass das DBU als Protonenüberträger agiert und zusammen mit dem Kupferiodid für die *in situ* Entschützung des 1-Aryl-2-(trimethylsilyl)ethins verantwortlich ist.^[103] **132** wurde durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert (¹H-NMR).^[103]

3.3.5.3 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**)^[104]

Der Alkinbaustein **133** konnte mit Hilfe einer Mikrowellen-unterstützten Kupplung von TMSE mit 1-Iod-4-brombenzol in sehr kurzer Zeit und guter Ausbeute dargestellt werden. Um eine homogenere Reaktionsmischung zu erhalten, wurde als Cosolvens Toluol hinzugesetzt. Auch hier bestand die Reinigung des Rohproduktes in einer Filtration über eine kurze Kieselgelsäule. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[104]

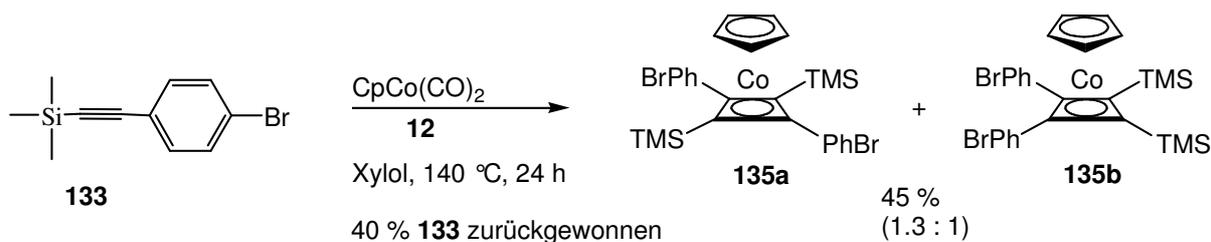


Im folgenden werden die Experimente beschrieben, in denen durch Dimerisierung zweier unsymmetrischer oder symmetrischer interner Alkine in Gegenwart einer CpCo-Quelle die entsprechenden CpCo-Komplexe entstanden sind. Dabei wurden, wie in den Kapiteln **3.3.3** – **3.3.4** vorgestellt, beide Strategien verfolgt, d. h. an den durch Verwendung von CpCo(CO)₂ (**12**)^[25] als Cobalt-Reagenz erhaltenen Komplexen sollte eine nachträgliche Einführung funktioneller Gruppen am Cp-Ring stattfinden, während durch Einsatz von Tris(triphenylphosphin)cobalt(I)chlorid (**16**)^[28] und dem Methylester des Natriumcyclopentadienids **134** bereits am Cp-Ring funktionalisierte Cobaltkomplexe entstanden sind.

3.3.6 Darstellung von Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Komplexen

3.3.6.1 (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**135a**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(trimethylsilyl)-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**135b**)

Die Umsetzung von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**12**) mit 2 Äq. 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**) in siedendem Xylol ergab ein Isomerengemisch (1.3:1) aus **135a** und **135b**. Aus der Reaktionsmischung konnten außerdem 40 % des Alkins **133** zurückgewonnen werden. Auch nach zweimaliger Säulenchromatographie konnten **135a** und **135b** nicht voneinander getrennt werden. Allerdings war es durch Umkristallisation aus Petrolether möglich, analysenreines *trans*-Isomer **135a** zu gewinnen.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **135a** zeigt ein Singulett bei $\delta = 0.12$ ppm mit einer Intensität von 18 H für die beiden Trimethylsilylgruppen. Die Protonen des Cp-Ringes treten bei $\delta = 4.82$ ppm in Resonanz (5 H). Zwei Dubletts bei $\delta = 7.19$ bzw. 7.32 ppm (je 4 H) stehen für die Protonen der Bromphenyl-Substituenten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden wie erwartet 8 Signale detektiert. Die NMR-Spektren des Isomerengemisches zeigen den doppelten Satz an Signalen, durch Vergleich mit den Spektren der isomerenreinen Verbindung **135a** konnten dadurch auch die chemischen Verschiebungen des anderen (*cis*-) Isomers bestimmt werden.

Anhand der NMR-Daten kann jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, ob es sich um das *cis*- oder *trans*-Isomer handelt, auch wenn zunächst (durch Vergleich mit spektroskopischen Daten ähnlicher Komplexe^[105]) davon ausgegangen wurde, dass die isolierte Verbindung das *trans*-Isomer **135a** ist. Die massenspektrometrische Analyse unterstützt diese Vermutung, indem neben den für beide Isomere typischen Fragmente wie $m/z = 557$ (9) [$\text{M}^+ - \text{Trimethylsilyl}$], 376 (60) [$\text{M}^+ - \mathbf{133}$], 124 (48) [CpCo^+], 73 (100) [Trimethylsilyl^+] 59 (10) [Co^+] im

Massenspektrum von **135a** keine m/z -Peaks gefunden wurden, die einer Homoalkin-Spezies entsprechen würden. SAKURAI und HAYASHI berichten von einem analogen Ergebnis und konnten anhand der massenspektrometrischen Daten die isomeren CpCbCo-Komplexe **136a** bzw. **136b** eindeutig voneinander unterscheiden. Sie fanden im Massenspektrum von **136b** alle drei möglichen Alkin-Spezies als Fragmente, während für **136a** nur ein Peak für 1-Phenyl-2-(trimethylsilyl)ethin gefunden wurde (Abb. 3.3.6.1-1).^[105]

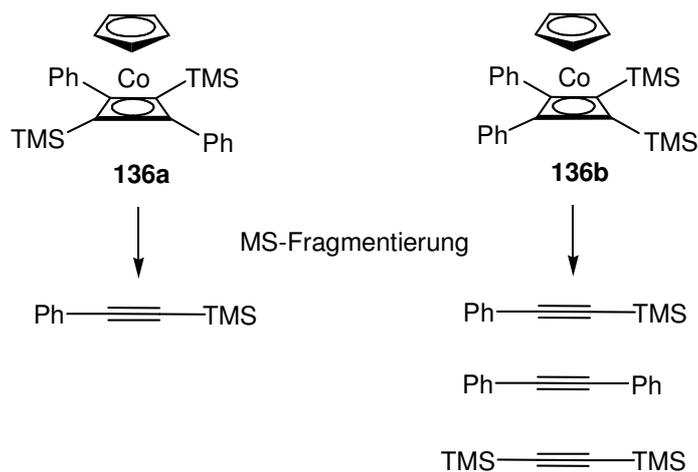
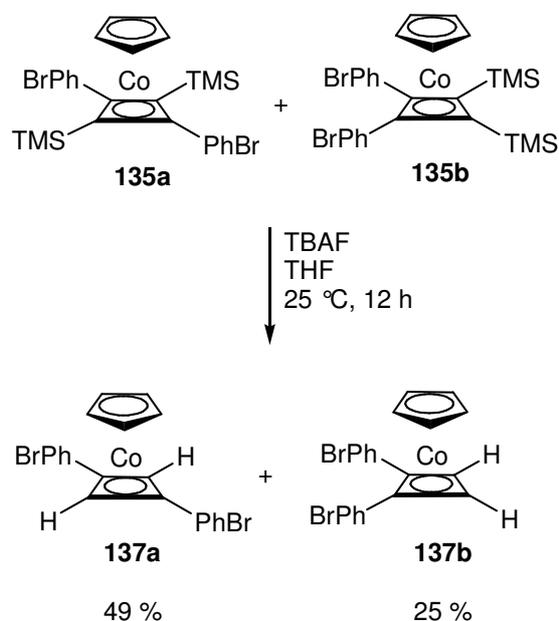


Abb. 3.3.6.1-1: Massenspektrometrische Fragmentierung von **136a** bzw. **136b**^[105]

3.3.6.2 (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**137a**)
 und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**137b**)

Aufgrund der Schwierigkeiten, das Isomerengemisch aus **3.3.6.1** säulenchromatographisch voneinander zu trennen, wurde die Idee entwickelt, zunächst (im Gemisch) die Trimethylsilylgruppen abzuspalten, in der Hoffnung, dann eine säulenchromatographische Trennung zu erreichen. Die Entschützung der Trimethylsilylgruppen in **135a** bzw. **135b** konnte mit TBAF in THF als Lösungsmittel bei 25 °C in 12 h erfolgen. Die beiden Isomere wurden dabei als Gemisch eingesetzt. Die neuen Cobalt-Komplexe **137a** und **137b** konnten dann erfolgreich durch Säulenchromatographie getrennt werden.



137a und **137b** konnten anhand von NMR-Daten identifiziert werden. Anstatt des Signals für die Trimethylsilylgruppen in **135a** bzw. **135b** ($\delta = 0.12$ bzw. 0.19 ppm) ist ein neues Signal bei $\delta = 4.86$ ppm (für **137a**) bzw. bei $\delta = 4.35$ ppm (für **137b**) im ^1H -NMR-Spektrum zu finden, welches durch die Protonen des Cb-Rings hervorgerufen wird. Im *cis*-Isomer ist dieses Signal im Vergleich zum entsprechenden Signal der Protonen an Cp hochfeldverschoben, während es im *trans*-Isomer tieffeldverschoben ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt jeweils 7 Signale und ist in Übereinstimmung mit den Strukturen.

Auch in diesem Fall konnte aufgrund der NMR-Daten nicht eindeutig bestimmt werden,

welche chemischen Verschiebungen zu welchem Isomer gehören. Im Massenspektrum der mutmaßlichen *cis*-Verbindung **137b**, das eine komplexere Fragmentierung zeigt, sind insbesondere zwei m/z -Peaks hervorzuheben, die nur aus **137b** entstanden sein können und im Massenspektrum von **137a** nicht auftauchen: $m/z = 176$ (11) [Ph-C≡C-Ph] und $m/z = 150$ (8) [CpCo-C₂H₄] (vgl. auch Abb. 3.3.6.1-1). Die beiden Isomere unterscheiden sich außerdem in ihren Schmelzpunkten, die mit 263 °C (**137a**) und 146 °C (**137b**) deutlich auseinander liegen. Von Cobalt-Komplex **137a** konnten aus einer gesättigten Lösung in Dichlormethan durch langsame Verdunstung geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden (s. Abb. 3.3.6.2-1). Anhand dieser konnten die Annahmen und massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigt werden.

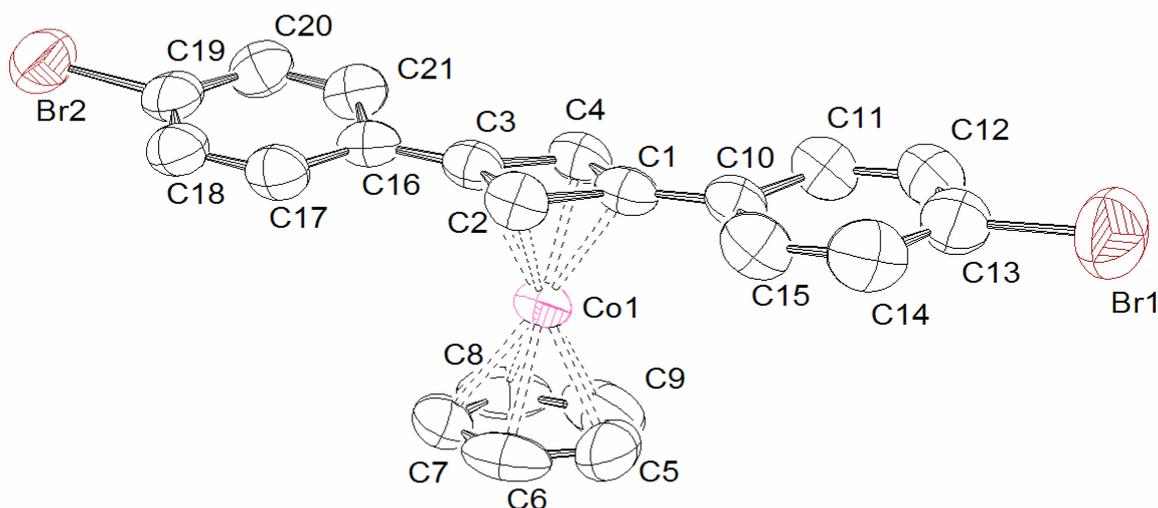


Abb. 3.3.6.2-1: ORTEP-Zeichnung von **137a** im Kristall. Wasserstoff-Atome sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

137a kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, die Raumgruppe ist $P 2_1 a b$. Die Bindungswinkel der Kohlenstoff-Atome im Cb-Ring betragen nahezu 90°, die Bindungslängen innerhalb des Vierrings variieren zwischen 144.5 und 146.1 pm (s. Tab.

3.3.6.2-1). Die beiden Liganden befinden sich koplanar zueinander (2° Abweichung). Dagegen sind die beiden 4-Bromphenyl-Substituenten um 12° (Ph-Br2) bzw. 9° (Ph-Br1) gegen den Cb-Ring verdrillt. Gleichzeitig sind die beiden 4-Bromphenyl-Ringe um jeweils 9° vom Cb-Ring „nach unten“ abgeneigt. Diese Propeller-ähnliche Struktur wurde auch für Tetraphenyl-substituierte CbCo-Komplexe beobachtet,^[96, 97] wobei die Verdrillungswinkel dort z. T. Werte von $20 - 50^\circ$ annehmen.^[97] Da eine zunehmende Verdrillung eine schlechtere Orbitalüberlappung zur Folge hat, ist die Konsequenz daraus eine eingeschränkte Konjugation zwischen Cb- und Phenylring.^[98] Ein weiterer Faktor, der zu diesem Effekt beiträgt, ist die Länge der C-C-Einfachbindung zwischen den beiden sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen von Cb- und Phenylring. Der von ALLMANN und HELMER ermittelte Referenzwert von $148.7 \text{ pm}^{[106]}$ für einen $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Abstand wird deutlich unterschritten (s. Tab. **3.3.6.2-1**), so dass die Konjugation in **137a** zwischen Vier- und Sechsring nicht allzu stark beeinträchtigt sein sollte, zumal die Phenyleinheiten bzgl. der Verdrillung auch nur geringfügige Abweichungen zeigen (*vide infra*). Das Cobalt-Atom befindet sich mit einem Abstand von 166.3 pm etwas näher am Cp-Liganden (geometrischer Schwerpunkt Ct1) als am Cb-Liganden [geometrischer Schwerpunkt Ct2, $d(\text{Co}-\text{Ct}_2) = 168.2 \text{ pm}$]. Dies resultiert aus den insgesamt größeren Bindungslängen zwischen Cobalt-Atom und den Cp-Kohlenstoff-Atomen, während die Abstände zwischen Cobalt und den vier Cb-Kohlenstoff-Atomen etwas kürzer ausfallen. Die Abstände des Metallatoms zu den geometrischen Schwerpunkten des Vier- bzw. Fünfringes sind in guter Übereinstimmung mit den von BERNAL und RAUSCH berichteten Daten für $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-diphenyl-2,4-bis(trimethylsilyl)cyclobutadien}]cobalt$ [$d(\text{Co}-\text{Ct}_{\text{Cp}}) = 167 \text{ pm}$, $d(\text{Co}-\text{Ct}_{\text{Cb}}) = 169 \text{ pm}$].^[107]

Die molekulare Packung von **137a** im Kristall ist in Abb. **3.3.6.2-2** dargestellt. Entlang der kristallographischen b-Achse ist eine Schichtstruktur erkennbar. Die Schichten sind derart angeordnet, dass zwei Moleküle benachbarter Schichten sich nahezu orthogonal zueinander befinden. Der intermolekulare Abstand eines Cobalt-Atoms zum geometrischen Schwerpunkt des Cyclobutadien-Rings des nächsten Moleküls beträgt 475 pm .

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge [pm]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel [°]
Co	C1	198.1(5)	C1	C2	C3	90.7(4)
	C2	195.3(6)	C2	C3	C4	88.9(4)
	C3	198.0(5)	C3	C4	C1	91.4(4)
	C4	197.(5)	C4	C1	C2	89.0(4)
	C5	202.2(7)	C5	C6	C7	107.8(7)
	C6	202.7(5)	C6	C7	C8	108.2(6)
	C7	203.1(5)	C7	C8	C9	107.9(7)
	C8	203.3(6)	C8	C9	C5	107.8(7)
	C9	203.5(7)	C9	C5	C6	108.2(7)
C1	C10	143.7(7)	C11	C10	C15	117.5(5)
C3	C16	144.1(7)	C17	C16	C21	117.2(5)
C1	C2	146.1(7)	C1	Co	C4	42.8(2)
C2	C3	145.6(7)	C1	Co	C2	43.6(2)
C3	C4	145.4(7)	C2	Co	C3	43.4(2)
C4	C1	144.5(7)	C3	Co	C4	43.1(2)

Tab. 3.3.6.2-1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **137a**

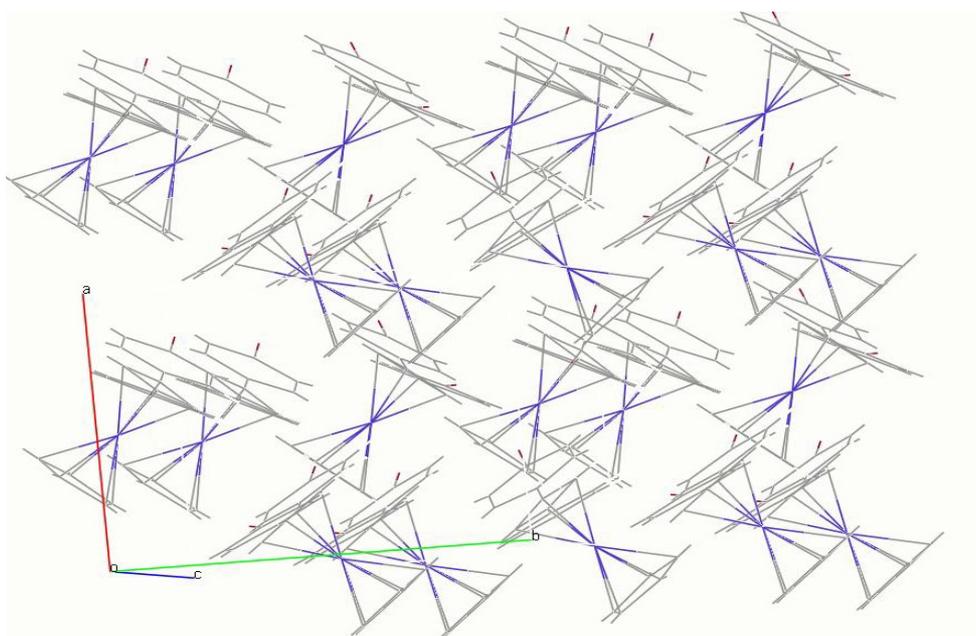
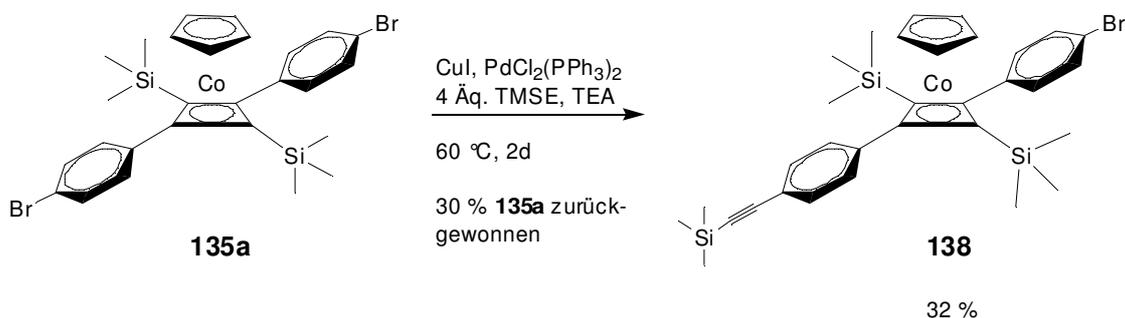


Abb. 3.3.6.2-2: Ausschnitt aus der Packungsstruktur von **137a** im Kristall

3.3.6.3 (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2-(4-bromphenyl)-4-(4-trimethylsilylethynylphenyl)cyclobutadien]cobalt (**138**)

Als nächstes sollte untersucht werden, ob die 4-Bromphenyl-Einheiten in **135a** genügend reaktiv sind, um in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen wie der SONOGASHIRA-Reaktion als Arylhalogenid zu dienen und die Alkynyl-Funktionalität einzuführen. MICHL zeigte an (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -tetrakis(4-bromphenyl)-cyclobutadien]cobalt, dass die Kupplung mit Triethylsilylethin an allen vier Phenyleinheiten möglich ist (58 %).^[96] Allerdings waren dazu sehr lange Reaktionszeiten (8 d), hohe Katalysatormengen (80 mol% = 0.8 Äq.) sowie ein fast elffacher Überschuss an Triethylsilylethin notwendig.^[96]

Bei der Umsetzung von **135a** unter den Bedingungen der SONOGASHIRA-Reaktion mit einem vierfachen Überschuss an TMSE konnte der neue Cobalt-Komplex **138** in 32 % Ausbeute isoliert werden. Während außerdem **135a** zu 30 % wiedergewonnen werden konnte, wurde ein entsprechendes doppelt-gekuppeltes Produkt nicht gefunden.



Bei dem neuen Cobalt-Komplex **138** handelt es sich um einen gold-gelben Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 128 °C, der an Luft gelagert werden kann und unempfindlich gegen Feuchtigkeit ist. **138** wurde NMR-spektroskopisch identifiziert. Neben dem Signal der schon vorhandenen Trimethylsilylgruppen, das bei $\delta = 0.11$ ppm (18 H) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erscheint, findet sich nun ein weiteres Signal bei $\delta = 0.25$ ppm (9 H). Die Protonen des Cp-Liganden treten bei $\delta = 4.80$ ppm (5 H) in Resonanz. Die Zuordnung der Signale der Protonen der Phenyl-Einheiten, die als Multipletts bei $\delta = 7.18 - 7.26$ (4 H) bzw. $7.30 - 7.31$ (4 H) auftreten, gelang nicht. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt insgesamt 16 Signale. Entscheidend für die Identifizierung sind nicht nur die neu hinzugekommenen Signale der Kohlenstoff-Atome der Trimethylsilylethynyl-Einheit. Durch Spektren-Vergleich mit der

Ausgangsverbindung **135a** (C7: $\delta = 1.2$ ppm) können die beiden Trimethylsilylgruppen unterschieden werden und das Signal bei $\delta = 0.12$ ppm der Trimethylsilylgruppe an der Dreifachbindung zugeordnet werden. Durch die erfolgte Symmetrieerniedrigung sind jetzt sowohl die quartären Kohlenstoff-Atome des Cb-Rings, an denen die Phenyl-Substituenten gebunden sind, als auch die Kohlenstoff-Atome der Phenyl-Einheiten selber nicht mehr chemisch äquivalent. Folgerichtig wird der doppelte Satz an Signalen beobachtet. Auch hier konnte keine Unterscheidung bzw. Zuordnung erfolgen. Die Signale für die beiden Kohlenstoff-Atome der Alkynyl-Gruppe waren hingegen eindeutig zuzuordnen.

Auch das Massenspektrum von **138** unterstützt die Struktur: Der Basispeak bei $m/z = 394$ ist einer CpCo-Spezies zuzuordnen, an die das symmetrische 1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-benzol-Fragment gebunden ist. Das dazu „komplementäre“ Fragment [1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin an CpCo gebunden] erzeugt einen Peak bei $m/z = 378$ bzw. 376. Der Verlust von ^{81}Br bzw. ^{79}Br ergibt die Fragmente bei $m/z = 296$ bzw. 294. Weitere wichtige Peaks sind bei $m/z = 255$ [1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin], 124 (CpCo), 73 (Trimethylsilyl) und 59 (Co) zu finden.

Im IR-Spektrum von **138** ist vor allem die Bande bei $\tilde{\nu} = 2157 \text{ cm}^{-1}$ charakteristisch, die durch die Valenzschwingung der Trimethylsilyl-geschützten Alkin-Einheit verursacht wird.

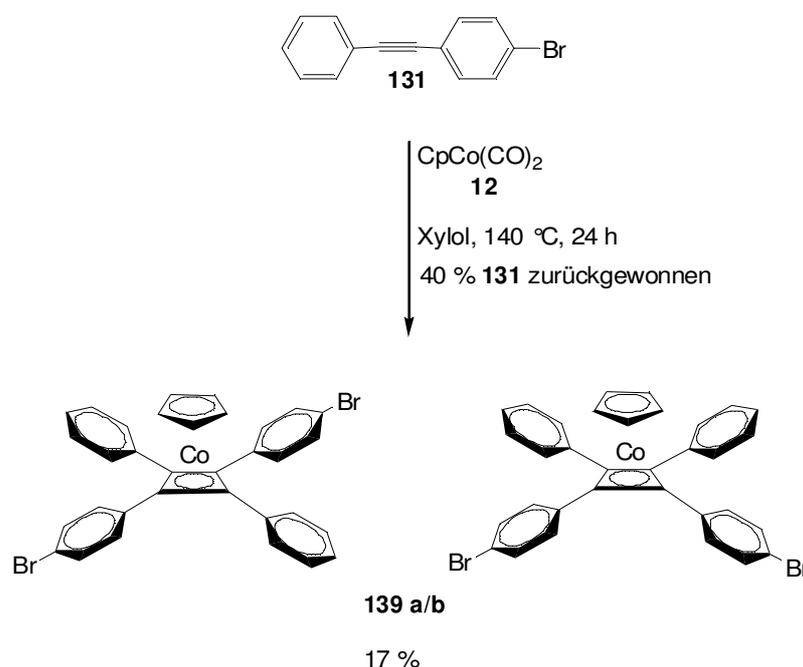
Da erfolgreich gezeigt werden konnte, dass sich mit Hilfe der SONOGASHIRA-Reaktion terminale Alkine mit **135** kuppeln lassen, galt es nun einen Weg zu finden, den Cyclopentadienyl-Ring zu funktionalisieren, ohne die funktionellen Gruppen des Cyclobutadien-Ringes zu beeinträchtigen.

In Kapitel **3.3.3** wurde als effektive Methode zur Funktionalisierung des Cb-Ringes die Reaktion mit Quecksilberacetat erwähnt, die bevorzugt am Vierring stattfindet, vorausgesetzt, dass dieser unsubstituiert ist. Im Fall von CpCbCo-Komplex **9** nämlich erfolgt die elektrophile Substitution am Cp-Ring. Da RAUSCH über gute Ausbeuten (65 %) für diese Umsetzung berichtet hatte,^[31] sollte die Halomercurierungsreaktion im Rahmen dieser Arbeit für die Funktionalisierung von CpCbCo-Komplexen genutzt werden.

Über die Strategie aus **3.3.5.4** und **3.3.5.5** konnte zwar das Isomerengemisch getrennt werden, die entstandenen Komplexe sind jedoch wegen des partiell unsubstituierten Cb-Ringes für Halomercurierungsreaktionen nicht geeignet (*vide supra*). Aus dieser Überlegung heraus wurde die Synthese von tetraphenyl-substituierten Cyclobutadien-Komplexen angestrebt.

3.3.6.4 (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]-cobalt (**139a**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (**139b**)

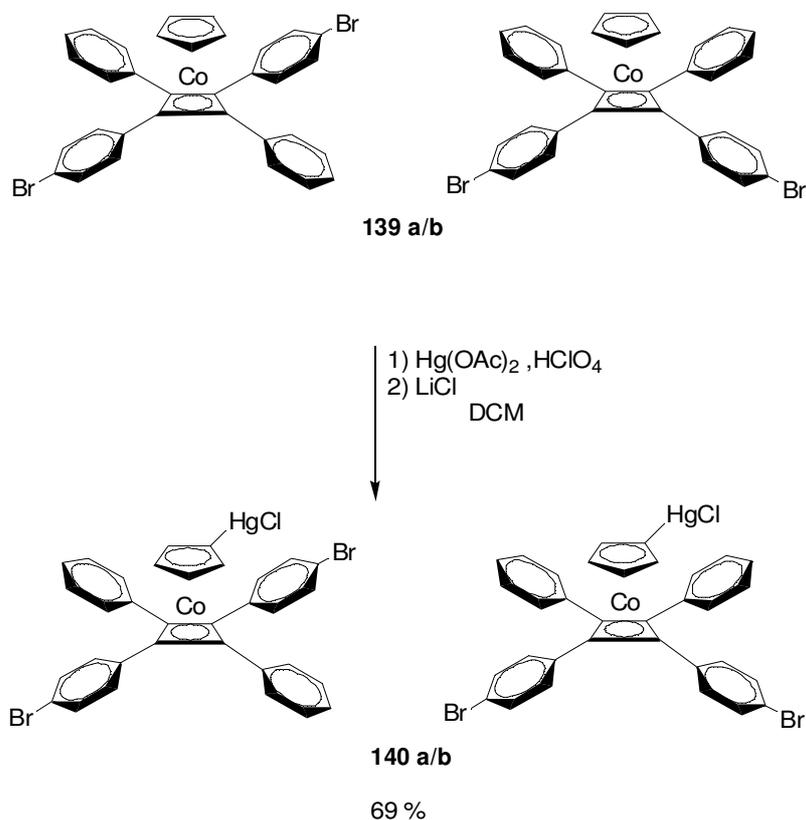
Die Dimerisierung von Alkin **131** in Gegenwart von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**12**) in siedendem Xylol ergab nach 24 h zu 17 % ein Isomergemisch von **139a/b**, dessen Trennung auch nach mehrmaliger Säulenchromatographie nicht gelang. Die Identifizierung konnte anhand der NMR-Spektren erfolgen.



Der Bereich von $\delta = 7.2 - 7.4$ ppm ist im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) stark überlagert, die Integration ergibt eine Anzahl von 18 H. Das Signal der Protonen des Cp-Liganden erscheint bei $\delta = 4.70$ ppm (5 H). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt den doppelten Satz an Signalen, ausgenommen ist das Signal der Kohlenstoff-Atome vom Cp-Liganden. Auch wenn die Trennung der Isomeren nicht gelang, konnte **139** (als Gemisch eingesetzt) als Modellverbindung für weitere Reaktionen, insbesondere für die Halomercurierung, nützlich sein, um zu überprüfen, ob auch 4-Bromphenyl-substituierte CpC_bCo -Komplexe diese Reaktion eingehen können.

3.3.6.5 (η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenyl-cyclobutadien]cobalt (140a) und (η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (140b)

So konnte in der Reaktion von **139** mit Quecksilberacetat und Lithiumchlorid in 69 % Ausbeute das Halomercurierungsprodukt **140** erhalten werden, welches NMR-spektroskopisch analysiert wurde. Um Di- oder Polyhalomercurierungsprodukte zu vermeiden, wurde **139** mit dem Quecksilberacetat im Verhältnis von 3:1 eingesetzt.^[31b] Der Überschuss an **139** konnte durch säulenchromatographische Trennung zurückgewonnen werden.

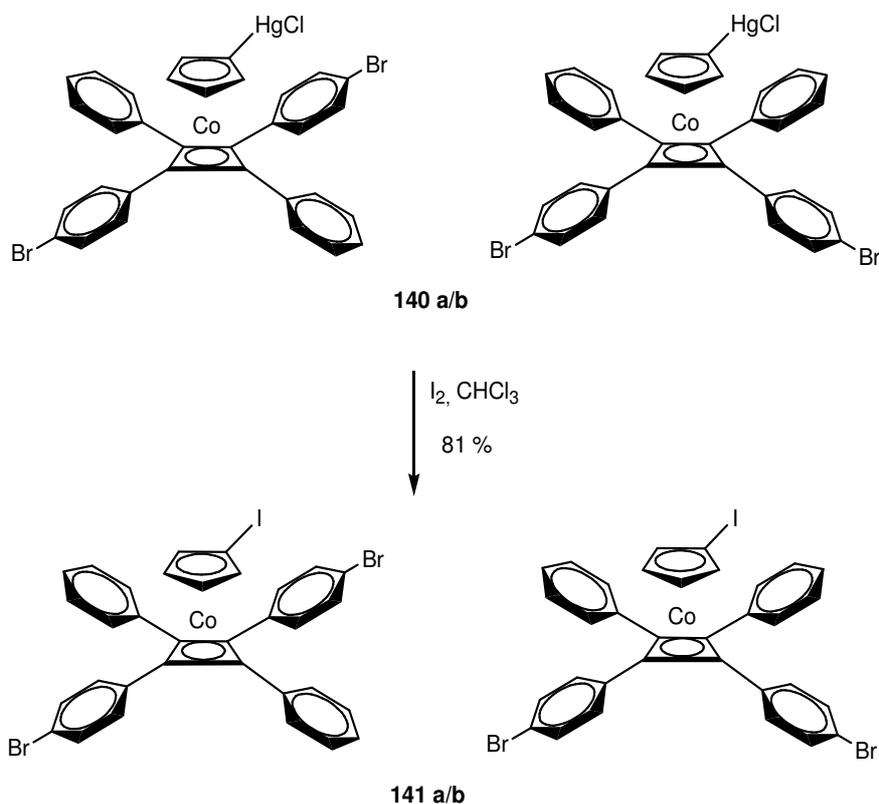


Anstatt eines Singuletts bei $\delta = 4.70$ ppm sind nun zwei Pseudo-Tripletts bei $\delta = 4.68$ bzw. 4.85 ppm (jeweils 2 H, AA'BB') zu beobachten. Der Vergleich mit den spektroskopischen Daten des von RAUSCH dargestellten (η^5 -Chloromercuricyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt zeigte gute Übereinstimmung ($\delta = 4.68$ bzw. 4.85 ppm)^[31b] Im ¹³C-NMR-Spektrum sind anstatt des Cp-Signals bei $\delta = 84.2$ ppm drei Signale zu finden,

die den Kohlenstoff-Atomen des Cp-Liganden zuzuordnen sind. Da **139** als Isomerengemisch eingesetzt worden war, liegt **140** ebenfalls als solches vor (^{13}C -NMR).

3.3.6.6 (η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (**141a**) und (η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (**141b**)

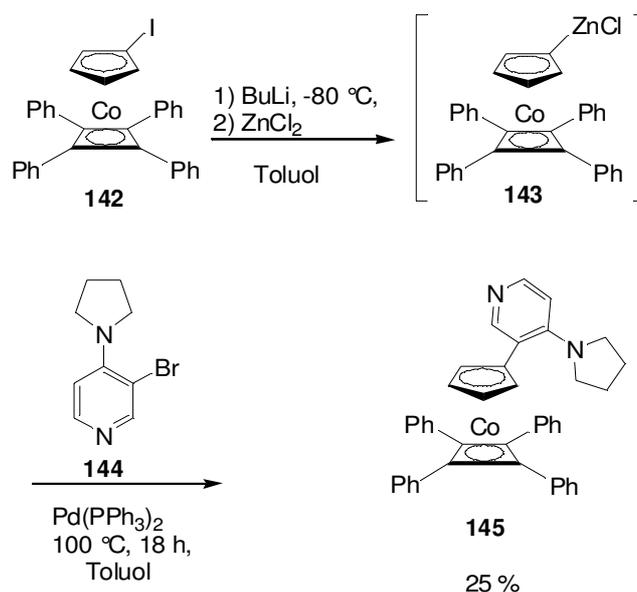
Das Isomerengemisch **140a/b** aus **3.3.6.5** wurde dann mit einer gesättigten Lösung von Iod in Chloroform versetzt, worauf sich der entsprechende Iodocyclopentadienyl-Komplex **141a/b** bildete und in 81 % als gelber Feststoff isoliert werden konnte.



Die NMR-spektroskopische Analyse zeigt eine Verschiebung der Signale der Cp-Protonen von $\delta = 4.68 - 4.69$ nach $\delta = 4.55 - 4.56$ bzw. von $\delta = 4.85 - 4.86$ nach $\delta = 4.75 - 4.76$ ppm an. Analoges berichtet RAUSCH auch für (η^5 -Iodocyclopentadienyl)(η^4 -tetraphenylcyclobutadien)cobalt.^[31b] Die Signale der beiden nicht-quartären Kohlenstoff-Atome des Cp-

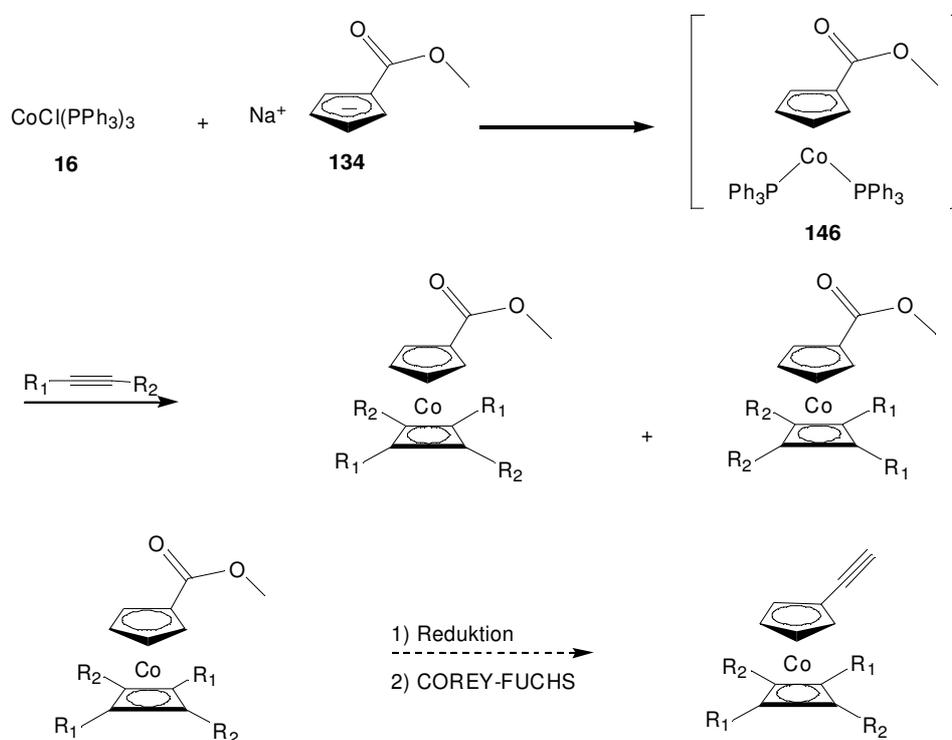
Ringes sind ebenfalls gering verschoben, das Signal des quartären Kohlenstoff-Atoms erscheint bei $\delta = 47.8$ ppm und ist charakteristisch für den Iod-Substituenten. In dem Iodferrocen-Derivat **96** absorbiert das entsprechende Kohlenstoff-Atom bei $\delta = 46.4$ ppm.^[34]

Weitere Reaktionen an **141a/b** wurden nicht durchgeführt. Die vorgestellte Methode zur Funktionalisierung scheint in annehmbaren Ausbeuten realisierbar zu sein. Die erhaltenen Iod-Komplexe sind wahrscheinlich für Kreuzkupplungsreaktionen wie der SONOGASHIRA-Reaktion aufgrund des Elektronenreichtums des Cp-Liganden zu unreaktiv und deswegen ungeeignet. Allerdings sollte es möglich sein, durch Halogen-Metall-Austausch mit BuLi, gefolgt von einer Transmetallierung mit Zinkchlorid, das entsprechende Zinkorganyl in NEGISHI-Kupplungsreaktionen mit reaktiven Aryliodiden umzusetzen. RICHARDS zeigte an Komplex **142**, dass diese Sequenz erfolgreich verwirklicht werden kann, wenn auch hier wieder ein tetraphenyl-substituierter Vierring vorliegt. Zinkorganyl **143** wurde nicht isoliert (vgl. Kap. 3.2.2.3) und unter den Bedingungen der NEGISHI-Reaktion mit Bromid **144** zu **145** in 25 % Ausbeute umgesetzt.^[108]



3.3.6.7 $(\eta^5\text{-Methoxycarbonylcyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenyl-cyclobutadien}]$ cobalt (**147a**) und $(\eta^5\text{-Methoxycarbonylcyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenyl}]$ cyclobutadien]cobalt (**147b**)

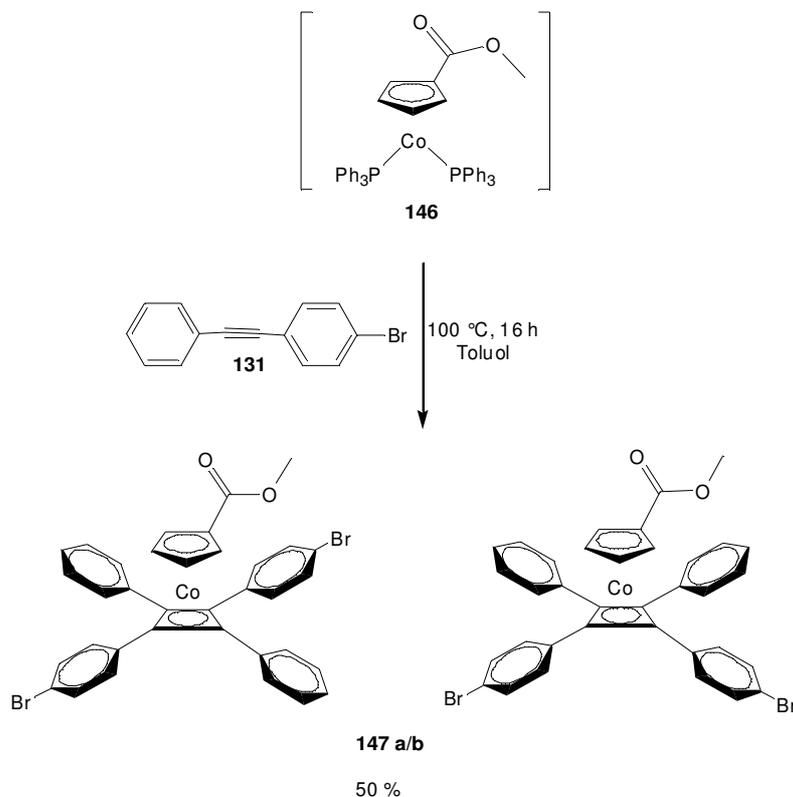
Aufgrund der Toxizität von Quecksilber-Verbindungen wurde auch nach Alternativen gesucht, um zu Cp-substituierten Cobalt-Komplexen zu gelangen. Eine davon wurde am Ende von Kap. 3.3.4 bereits vorgestellt. Die Verwendung von Cp'Co-Derivaten* wie Bis(triphenylphosphin)(η^5 -methoxycarbonylcyclopentadienyl)cobalt (**146**) in Kombination mit Alkinen führt zu Co-Komplexen, die am Cp-Ring einen Substituenten tragen. Mit der Esterfunktion in **146** ist die Möglichkeit gegeben, z. B. durch Reduktion und nachfolgender COREY-FUCHS-Sequenz zu Alkinylcyclopentadienyl-Einheiten zu gelangen.



146 wurde *in situ* aus Tris(triphenylphosphin)cobalt(I)chlorid^[28] (**16**) und Natrium-(methoxycarbonyl)cyclopentadienid^[109] (**134**) erzeugt und mit 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (**131**) in siedendem Toluol für 16 h umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte zu 50 % ein Isomerengemisch (ca. 1:1, NMR) von **147a** und **147b** erhalten

* Cp' = substituiertes Cyclopentadienyl

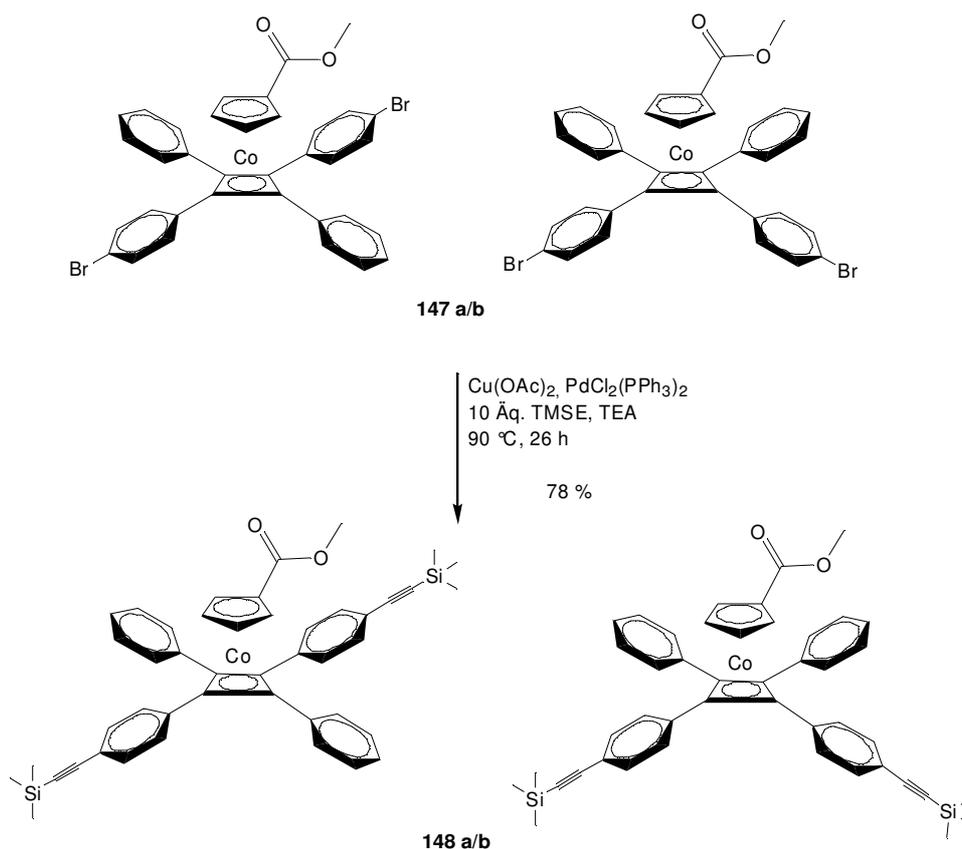
werden. Auch weitere Versuche, die beiden isomeren Co-Komplexe voneinander zu trennen, führten zu keinem Erfolg.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (d_6 -Aceton) von **147a/b** lässt zunächst nicht darauf schließen, dass ein Isomerengemisch vorliegt: Für die Methoxygruppe wird bei $\delta = 3.27$ ppm ein Singulett (3 H) und für die beiden Protonen des Cp-Liganden je ein Multiplett bei $\delta = 4.93 - 4.94$ bzw. $5.20 - 5.21$ ppm (je 2 H) gefunden. Die Protonen der Phenyl- bzw. 4-Bromphenyl-Einheiten treten bei $\delta = 7.26 - 7.31$ bzw. $7.32 - 7.33$ ppm (8 bzw. 10 H) in Resonanz. Im $^{13}\text{C-NMR}$ erzeugen die Kohlenstoff-Atome des Cp'-Liganden jeweils nur ein Signal, während die Signale des Cb-Systems den doppelten Satz aufweisen. Dieses Ergebnis kann nur auf die Weise interpretiert werden, dass die Signale der Kohlenstoff-Atome des Cp'-Liganden im *cis*- und *trans*-Komplex überlappen und deswegen jeweils *ein* Signal erzeugen, während die Auflösung zur Differenzierung der Signale des Cb-Systems noch ausreicht und diese - wenige Hertz voneinander getrennt - als doppelter Signalsatz erscheinen. Das Massenspektrum von **147a/b** unterstützt die vorgeschlagene Konstitution. Vergleichbare Fälle, d. h. Systeme, die Cp-substituiert sind und an Cb unterschiedliche Substituenten tragen, sind in der Literatur bisher nicht bekannt.

3.3.6.8 (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,3-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-2,4-diphenylcyclobutadien]}cobalt (**148a**) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,2-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-3,4-diphenylcyclobutadien]}cobalt (**148b**)

Mit dem vorliegenden Isomerengemisch **147a/b** wurde eine zu **3.3.6.3** analoge Funktionalisierung durch die SONOGASHIRA-Kupplung versucht. Hier bestand die Hoffnung, dass - bei erfolgreicher Umsetzung - die neu erhaltenen Isomeren voneinander zu trennen seien. Die Reaktion des Isomerengemisches **147a/b** mit 10 Äq. TMSE unter SONOGASHIRA-Bedingungen bei 90 °C ergab nach 26 h zu 78 % ein Gemisch der regioisomeren Kupplungsprodukte **148a/b**. Nach wiederholter Säulenchromatographie war es nicht möglich, die beiden Verbindungen voneinander zu trennen. Auch der Versuch einer präparativen Dünnschichtchromatographie für eine analytische Probe brachte keinen Erfolg.

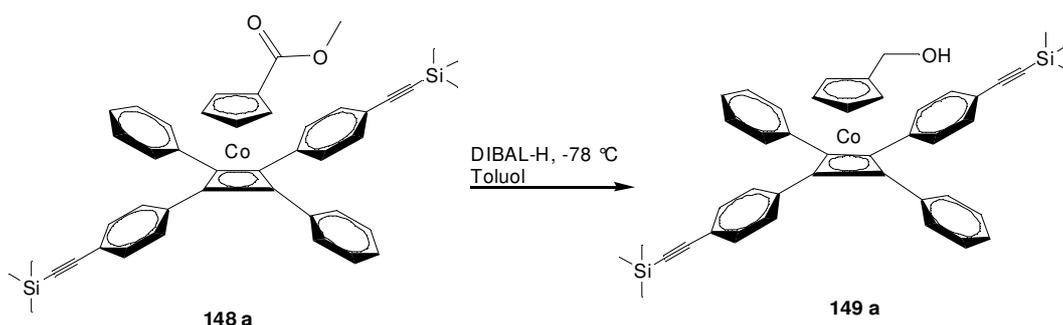


Wie auch schon bei **140** im $^1\text{H-NMR}$ zu sehen war, scheint es sich um nur eine Verbindung zu handeln, da für jedes chemisch nicht-äquivalente Proton nur ein Signal auftritt. Im

Unterschied zu **147** ist ein neues Signal bei $\delta = 0.25$ ppm (18 H) hinzugekommen, welches seinen Ursprung in den Trimethylsilylgruppen hat. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei neue Signale: Bei $\delta = 0.0$ ppm erscheint das Signal der Trimethylsilylgruppe, die Signale bei $\delta = 95.2$ bzw. 106.3 ppm werden den Kohlenstoff-Atomen der Alkynyl-Einheit zugeordnet. Bei genauer Betrachtung wird ersichtlich, dass bei $\delta = 95.2$ ppm ein weiteres Signal ($\delta = 95.26$ ppm) vorhanden ist, das aufgrund der beiden isomeren Komplexe zusätzlich auftritt. Außerdem ist für die Kohlenstoff-Atome des Cb-Systems der doppelte Signalsatz zu erkennen. Die Signale der Kohlenstoff-Atome des Cp'-Liganden erscheinen einfach (vgl. **3.3.6.7**).

Der bereits in **3.3.6.2** behandelte Aspekt der Verdrillung der Phenyleinheiten gegenüber dem Vierring, könnte in diesen Komplexen ein „Problem“ darstellen. Eine Kristallstrukturanalyse von **148a** bzw. **148b** wäre daher von höchstem Interesse, um zu zeigen, dass mindestens ein Phenylring planar zum Cb-Ring steht und die Konjugation gewährleistet ist. Leider konnten bis jetzt keine Kristalle erhalten werden.

Auch wenn **148** nur als Isomerengemisch vorliegt, war es für weitere Studien dienlich, um zu zeigen, dass die nachfolgende Reduktion des Esters ohne Beeinträchtigung der eingeführten Trimethylsilylethynyl-Einheiten erfolgen kann. Die Reaktion von **148a*** mit DIBAL-H bei -78 °C in Toluol und anschließender Hydrolyse ergab als Produkt nicht wie erwartet den entsprechenden Aldehyd, sondern den Alkohol **149a**.



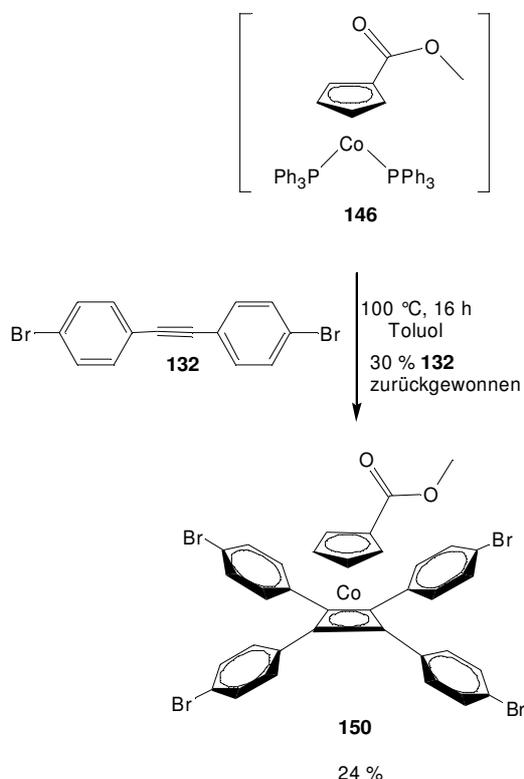
Da im Reaktionsgemisch außerdem noch unreaktierter Ester **148a** vorhanden war, konnte anhand der jetzt unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum

* Im Folgenden wird Komplex **148** als *trans*-Isomer **148a** dargestellt.

(CDCl₃) das Verhältnis Ester/Alkohol auf 1:2 berechnet werden. Während zusätzlich zu den Multipletts der Cp-Signale von **148a** zwei weitere hochfeld-verschobene Multipletts mit jeweils doppelter Intensität erscheinen, wird ein weiteres neues Signal bei $\delta = 4.0$ ppm (2 H) detektiert und der CH₂-Gruppe zugeordnet. Dass die Ester-Reduktion mit DIBAL-H nicht auf der Aldehyd-Stufe stehen bleibt und der entsprechende Alkohol erhalten wird, wurde auch von DABEK, der ähnliche Ester von Co-Komplexen mit DIBAL-H reduziert hat, berichtet.^[97] Für die nachfolgende Oxidation zum Aldehyd stehen verschiedene Methoden zur Auswahl. Eine einfache Alternative könnte die Oxidation mit Bariummanganat darstellen.

3.3.6.9 (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2,3,4-tetrakis(4-bromphenyl)-cyclobutadien]cobalt (**150**)

Um das Problem der Isomerentrennung zu umgehen, wurde in der folgenden Reaktion mit **132** ein symmetrisches Alkin eingesetzt. Auf diese Weise entstand in der Umsetzung von **146** mit **132** in siedendem Toluol nach 16 h der Co-Komplex **150**, welcher zu 24 % isoliert wurde.



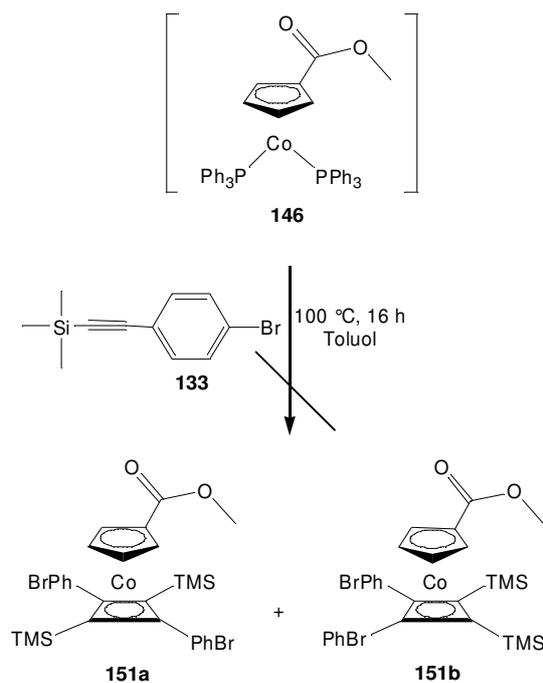
Außerdem konnte durch die säulenchromatographische Trennung zu 30 % das Alkin **132** zurückgewonnen werden. **150** wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie identifiziert. Der als gelb-brauner Feststoff (Schmp. = 252 °C) vorliegende, luftstabile Co-Komplex **150** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 3.29$ ppm das Signal für die Methoxygruppe (3 H), bei $\delta = 4.74$ bzw. 5.14 ppm zwei Multipletts (je 2 H) für die Protonen des Cp'-Liganden sowie bei $\delta = 7.23$ bzw. 7.37 ppm zwei Dubletts, die den Protonen der 4-Bromphenyleinheiten entsprechen (je 8 H). Im ¹³C-NMR-Spektrum sind 10 Signale zu erkennen, deren Zuordnung durch DEPT90-Experimente erfolgen konnte. Es kann nur ein Signal für die vier chemisch äquivalenten Kohlenstoff-Atome des Vierrings beobachtet werden. Das IR-Spektrum zeigt u. a. die intensive Carbonyl-Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1712$ cm⁻¹ sowie ebenfalls stark ausgeprägte Banden bei $\tilde{\nu} = 1491, 1006, 818$ und 771 cm⁻¹, die den Schwingungen der 4-Bromphenyl-Substituenten zuzuordnen sind.

Wie schon an den zuvor dargestellten Co-Komplexen mit 4-Bromphenyl-Einheiten sollte es auch mit dem neuen Komplex **150** möglich sein, durch SONOGASHIRA-Kupplung(en) die Alkynyl-Funktionalität einzuführen.

3.3.6.10 Versuch der Dimerisierung von 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**) mit Bis(triphenylphosphin)(η^5 -methoxycarbonylcyclopentadienyl)cobalt (**146**)

Da die Methode nach **3.3.6.2** mit der Entschützung der Trimethylsilylgruppen im Isomerengemisch und anschließender Isomerentrennung erfolgreich verlaufen war, sollte diese Strategie nun auch für Cp'CbCo-Komplexe angewendet werden.

Die Reaktion von Bis(triphenylphosphin)(η^5 -methoxycarbonylcyclopentadienyl)cobalt (**146**) mit 2 Äq. 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**) in siedendem Toluol führte jedoch in keinem der zahlreichen Versuche zu dem gewünschten Produkt **151**, sondern lediglich zu Ausgangsverbindungen bzw. Zersetzungsprodukte dieser.

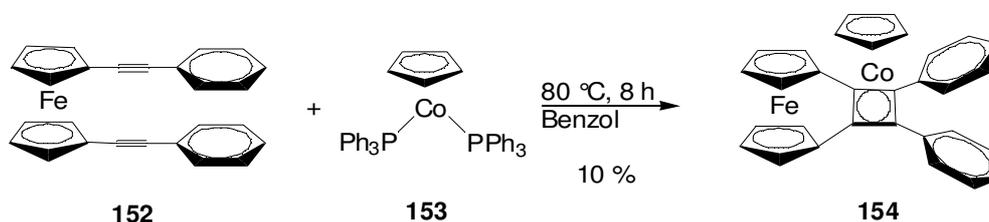


Trotz der Schwierigkeiten, die insbesondere die Trennung der auftretenden Isomerengemische betrifft, sollte es möglich sein, analog zu 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten, molekulare Drähte basierend auf CpCbCo-Komplexen zu synthetisieren. Mit den erfolgreichen SONOGASHIRA-Kupplungsreaktionen an den Komplexen **135** bzw. **147** konnte ein Weg zur Funktionalisierung am Cb-Ring aufgezeigt werden. Für die Funktionalisierung des Cp-Ringes scheint die Methode über die Synthese mit Bis(triphenylphosphin)(η^5 -methoxycarbonylcyclopentadienyl)cobalt (**146**) als Cp'Co-Reagenz, die zu den entsprechenden Estern führt, die am besten geeignete zu sein. Durch Standard-Reduktions- und Oxidationsverfahren können dann die für eine COREY-FUCHS-Synthese benötigten Aldehyde erzeugt werden.

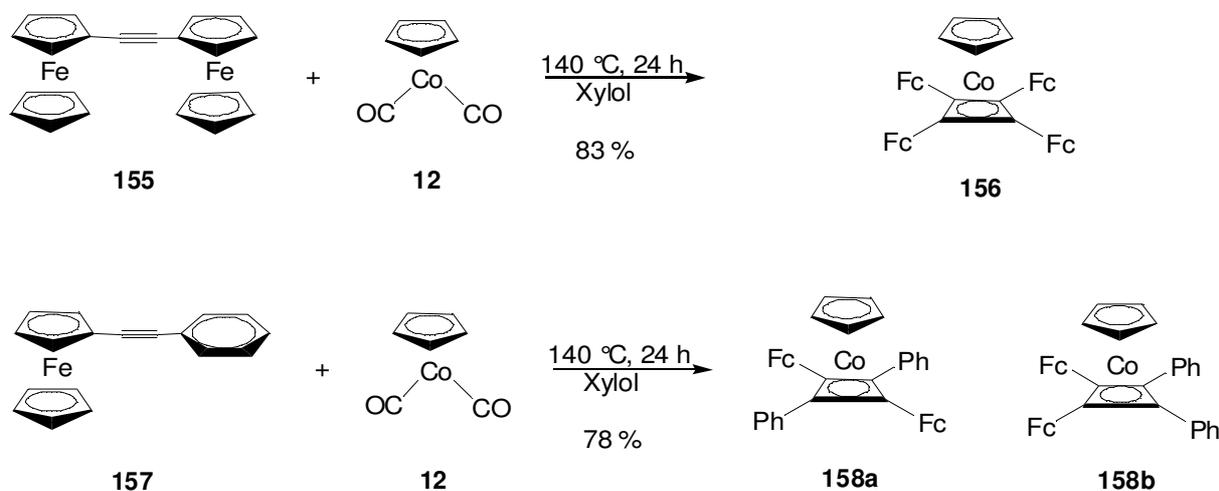
3.4 (Bis)-Alkinylferrocen-Derivate als Alkinbausteine für die Darstellung von CpCbCo-Komplexen

Eine andere Strategie, um zu Bausteinen für molekulare Drähte zu gelangen, die auf metallorganischen Komplexen basieren, besteht darin, beide metallorganischen Einheiten, Ferrocen und das Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Fragment zusammenzuführen. Das Ergebnis der Dimerisierung von einem Alkinylferrocen in Gegenwart einer CpCo-Quelle wäre dann ein bimetallischer Eisen/Cobalt-Komplex. Arbeiten über derartige Reaktionen

wurden bereits 1977 von YASUFUKU^[110] und 1978 von RAUSCH^[111] veröffentlicht.



YASUFUKU setzte 1,1'-Bis(phenylethynyl)ferrocen (**152**) in äquimolaren Mengen mit Bis(triphenylphosphin)(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**153**) bei 80 °C in Benzol um und erhielt den Ferrocenylcyclobutadienecobalt-Komplex **154** in 10 % Ausbeute.^[110] RAUSCH erhielt den tetraferrocenyl-substituierten CpCbCo-Komplex **156** sowie die beiden Regioisomere **158a** und **158b** durch Reaktion von 1 Äq. CpCo(CO)₂ (**12**) mit 2 Äq. 1,2-Bis(ferrocenyl)ethin (**155**) bzw. mit 2 Äq. 1-Ferrocenyl-2-phenylethin (**157**).^[111]



Mit den Bisalkynylferrocen-Derivaten, die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich dargestellt werden konnten, sollten sowohl intra- als auch intermolekulare Dimerisierungen möglich sein, die zu interessanten neuen Verbindungen führen würden. Zu den Bisalkynylferrocen-Derivaten zählen auch die in Kap. 3.2.7 beschriebenen neuen molekularen Drähte (bis auf **60**), die aufgrund ihrer thermischen Stabilität ebenfalls für Dimerisierungsreaktionen mit CpCo(CO)₂ (**12**) in Frage kämen und außerdem bereits über Alligator Clips verfügen, so dass

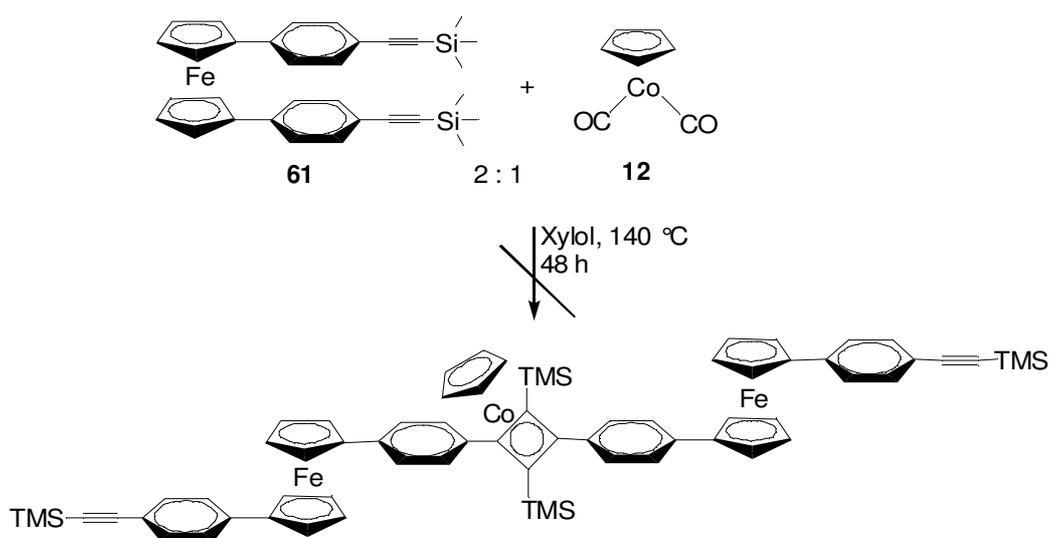
molekulare Drähte basierend auf Ferrocen *und* auf CpCbCo-Komplexen erhalten werden sollten.

3.4.1 Versuche zur Dimerisierung von Bisalkinylferrocen-Derivaten mit Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**12**)

Um zu überprüfen, ob solche Umsetzungen tatsächlich stattfinden können, wurde zunächst das Trimethylsilyl-geschützte Bisalkin **61**, den Bedingungen der Dimerisierung in Anwesenheit von Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**12**) unterworfen.

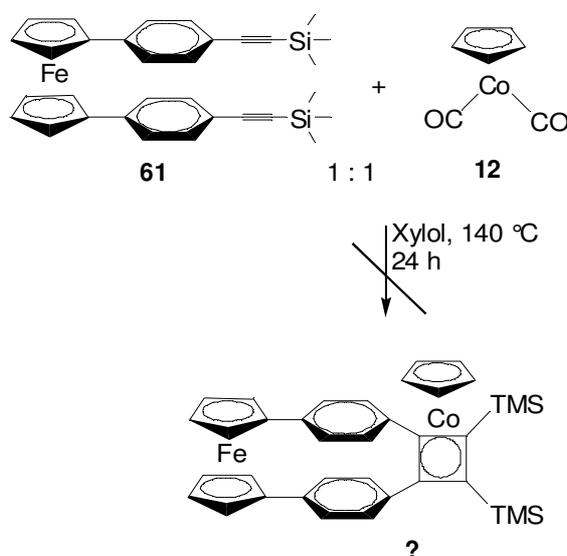
3.4.1.1 Versuch der Umsetzung von 1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethinylphenyl]ferrocen (**61**) mit Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**12**) (*intermolekular*)

Die Reaktion von 2 Äq. 1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethinylphenyl]ferrocen (**61**) mit 1 Äq. Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**12**) in siedendem Xylol lieferte ausschließlich die Ausgangsverbindung **61** in 93 %. Das erwartete Reaktionsprodukt konnte nicht beobachtet werden.



3.4.1.2 Versuch der Umsetzung von 1,1'-Bis[4-(trimethylsilyl)ethynylphenyl]ferrocen (**61**) mit Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt (**12**) (*intramolekular*)

Die intramolekulare Variante der Umsetzung von **61** mit **12** ergab nach 24 h in siedendem Xylol nach säulenchromatographischer Trennung des Reaktionsgemisches zu 33 % das Bisalkin **61**. Aus einer weiteren Fraktion konnten Kristalle erhalten werden, die NMR-spektroskopisch untersucht wurden.



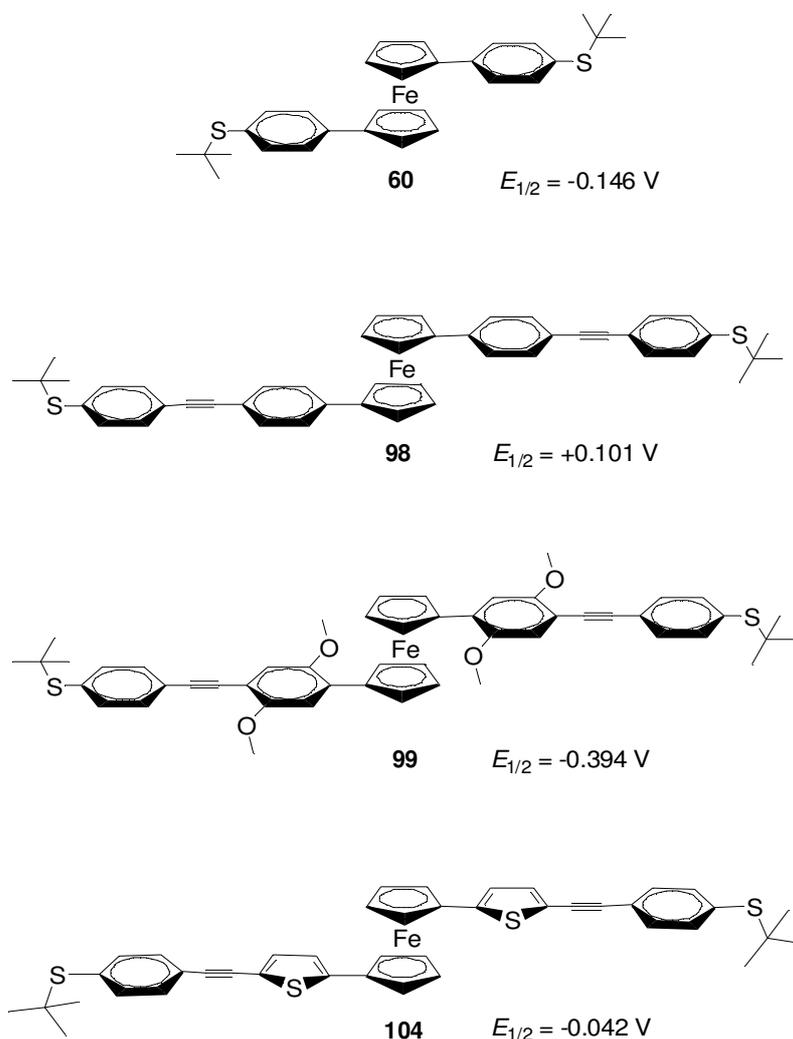
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) ist das ursprüngliche Signal der Trimethylsilylgruppe ($\delta = 0.28$ ppm) nicht mehr zu sehen, stattdessen befindet sich ein neues Signal bei $\delta = 1.31$ ppm. Die Signale der Kohlenstoff-Atome der Dreifachbindung sind ebenfalls nicht mehr zu finden. Beides spricht dafür, dass das Bisalkin in irgendeiner Weise mit **12** reagiert hat. Ein weiteres Indiz ist die Lage der Signale der Protonen der Phenylgruppen, die mit $\delta = 7.39$ (d, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz) bzw. $\delta = 7.47$ (d, $^3J_{6,5} = 8.2$ Hz) ppm gegenüber den Signalen im $^1\text{H-NMR}$ von **61** ($\delta = 7.23$ bzw. 7.35 ppm, jeweils d, $^3J = 8.2$ Hz) deutlich zu tieferem Feld verschoben sind. Im Bereich von $\delta = 4.10 - 4.40$ ppm sind sechs Pseudo-Tripletts zu erkennen, außerdem erscheint bei $\delta = 3.98$ ppm ein Singulett. Über die Verhältnisse der Integrale lässt sich jedoch keine sinnvolle mögliche Struktur ableiten für die unbekannte Verbindung.

Das Massenspektrum (Messung bis $m/z = 600$) zeigt den Basispeak bei $m/z = 558$. Die für **135a/b** typischen Fragmente wie $m/z = 73$ (Trimethylsilyl) oder $m/z = 124$ (CpCo) sind nicht

zu finden. Die Existenz von Fe bzw. Co wird durch Peaks bei $m/z = 56$ bzw. 57 bestätigt. Um das Strukturproblem der unbekanntes Verbindung zu lösen, sind weitere Analyseverfahren nötig, da die vorliegenden Daten nicht ausreichen und nur Vermutungen zulassen.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte ein Baukastenprinzip entwickelt werden, dessen Anwendung zu interessanten neuen Verbindungen geführt hat, die im Bereich der molekularen Elektronik als molekulare Drähte eingesetzt werden können. Durch cyclovoltammetrische Studien konnte gezeigt werden, dass die dargestellten Ferrocenderivate niedrige Redoxpotentiale besitzen und reversibel oxidiert/reduziert werden können.

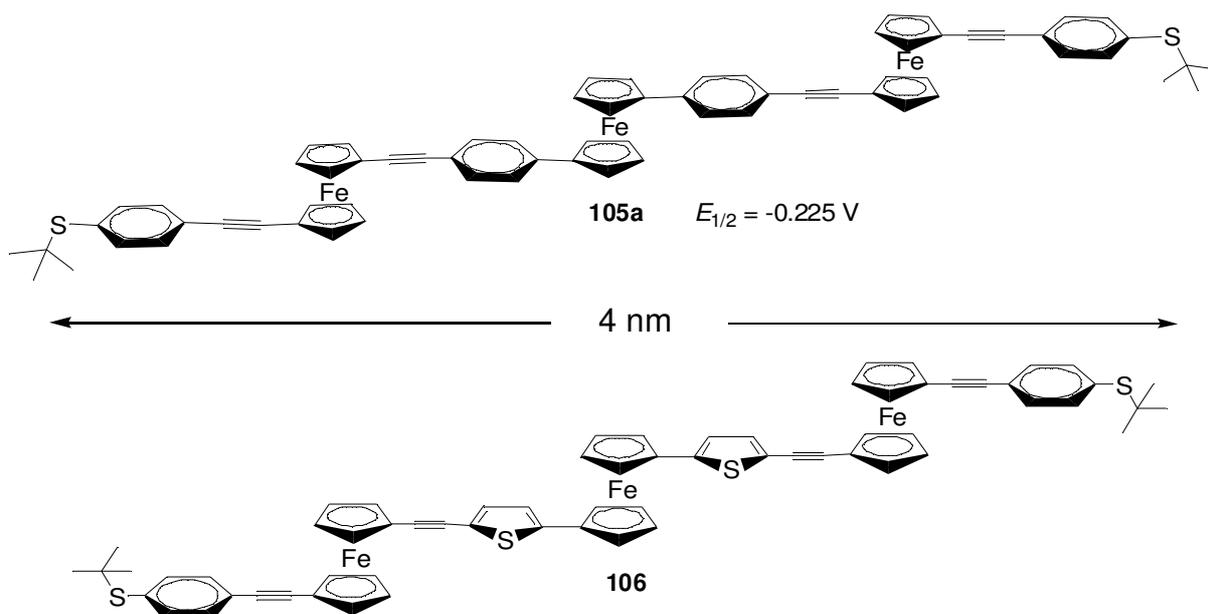


Der Einfluss der Substituenten äußert sich deutlich in den unterschiedlichen Werten des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$: Je elektronreicher der Substituent ist, desto weiter wird $E_{1/2}$ in den negativen Bereich verschoben und desto leichter ist die Oxidation des molekularen Drahtes möglich.

Mit den beiden neuen Verbindungen **105a** bzw. **106** wurden erstmals molekulare Drähte dargestellt, in denen drei Ferrocen-Einheiten miteinander verknüpft sind. In **106** sind außerdem drei verschiedene aromatische Struktureinheiten in einem Molekül realisiert.

Die Ferrocen-Einheiten ermöglichen eine gewisse Flexibilität, d. h. über Konformationsänderungen, die durch Rotation um die Cp-Fe-Cp-Achsen erreicht werden können, kann eine Längenanpassung des Moleküls an gegebene Abstände erfolgen („molekularer Zollstock“). Außerdem verfügen **105a** und **106** mit einer maximalen Ausdehnung von ca. 4 nm über eine ausreichende Länge, die insofern entscheidend ist, als dass es technisch schwierig ist, sehr kleine (Elektroden-)Abstände zu realisieren.

Die hohen Schmelzpunkte der in dieser Arbeit dargestellten molekularen Drähte weisen auf eine gute thermische Stabilität hin. Dieses Kriterium ist gerade im Bereich der Elektronik von Bedeutung, da die Hitzeentwicklung (in elektronischen Bauteilen) ein immer größer werdendes Problem darstellt.



Aufgrund der Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen von **99** wäre die Synthese eines auf drei Ferrocen-Einheiten basierenden molekularen Drahtes (analog zu **105a** und **106**) sehr interessant.

Die Mikrowellen-unterstützte Synthese war ein wichtiges Werkzeug, um die unterschiedlichen Bausteine zu erzeugen. Von den durchgeführten Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen erwies sich die NEGISHI-Reaktion für die Synthese der Ausgangs-

verbindungen als die effektivste. Neben der Darstellung von Bausteinen, die für die weitere Synthese der molekularen Drähte von Bedeutung waren, konnten durch die Mikrowellen-unterstützte NEGISHI-Kupplung zahlreiche neue, aber auch literaturbekannte Ferrocenderivate in z. T. stark verbesserten Ausbeuten und in erheblich kürzeren Reaktionszeiten erhalten werden. So erbrachte der direkte Vergleich zwischen Ölbadreaktion und Reaktion mit Hilfe von Mikrowellenbestrahlung bei der Synthese von **44** eine Zeitersparnis von drei Tagen zugunsten der Mikrowellen-unterstützten Reaktion.

Als Alternative zu dem instabilen 1,1'-Bisethinylferrocen (**35**) gelang die Synthese von neuen Bisalkinylferrocen-Derivaten, die als luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindungen einfach zu handhaben sind. Die terminalen Bisalkine könnten neben der Verwendung als Kupplungspartner in SONOGASHIRA-Reaktionen auch für die Synthese heterometallischer Komplexe genutzt werden.

Anhand der röntgendiffraktometrischen Analysen von 1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen (**81**) und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**137a**) konnten nicht nur die Strukturen bestätigt werden, sondern auch gezeigt werden, dass die Konjugationsfähigkeit in diesen Systemen nicht beeinträchtigt sein sollte. Demnach sollte die Grundvoraussetzung der Konjugation für den Einsatz als Bausteine für molekulare Drähte in diesen Molekülen und deren Derivaten gegeben sein.

Trotz diverser Schwierigkeiten, die vor allem die Trennung von Isomeregemischen betraf, konnten auf dem Gebiet der CpCbCo-basierten molekularen Drähte verschiedene Wege aufgezeigt werden, die zu den Zielmolekülen führen können.

Die Kombination von Ferrocenbausteinen mit Cyclopentadienyl(cyclobutadien)cobalt-Einheiten eröffnet einen weiteren Weg zu interessanten metallorganischen Verbindungen. Die in dieser Arbeit dargestellten (Bis-)Alkinylferrocen-Derivate sollten durch Reaktion mit einer CpCo-Quelle zu den entsprechenden Komplexen führen, wie es RAUSCH und YASUFUKU für ähnliche Ferrocenderivate zeigen konnten.^[110, 111]

5 EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Allgemeines

Bei allen Reaktionen wurde zum Schutz der luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen mit Hilfe der Schlenktechnik und unter Verwendung von Stickstoff oder Argon als Schutzgas gearbeitet. Die benutzten Apparaturen wurden, falls nicht anders beschrieben, durch dreimaliges Ausheizen mit einem Heißluftfön im Hochvakuum von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Stickstoff gesetzt. Bei Reaktionen mit Ferrocen als Ausgangsverbindung wurde dieses im Vakuum mit ausgeheizt. Die Lösungsmittel THF, DEE und Toluol wurden über einer Natrium/Kalium-Legierung bis zur Blaufärbung hinzugefügten Benzophenons unter Rückfluss erhitzt und unter Stickstoff abdestilliert. Pentan und Dichlormethan wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Stickstoff abdestilliert.

Ausgangsverbindungen wurden, falls nicht anders beschrieben, nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt oder käuflich erworben.

¹H-NMR Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz) und AVS 400 (400.1 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als interner Standard [$\delta = 2.05$ ppm bei $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ oder $\delta = 7.26$ ppm bei CDCl_3]. In den ¹H-NMR Spektren wurden Signalmultiplizitäten wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Multiplett = m.

¹³C-NMR Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (50.3 MHz) und AVS 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Lösungsmittelsignale unvollständig deuterierter Lösungsmittel wurden als interner Standard verwendet [$\delta = 30.5$ und 205.1 ppm bei $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ oder $\delta = 77.16$ ppm bei CDCl_3]. Die Signalmultiplizitäten werden durch APT-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. Die Phasen der Signale werden durch (+) und (-) angezeigt, wobei ein (+) eine positive Phase für C und CH₂, ein (-) eine negative Phase für CH und CH₃ steht. In einigen Fällen erfolgte die Zuordnung mithilfe

von zweidimensionalen NMR-Spektren (HMQC, HMBC).

IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1170 der Firma Perkin-Elmer als Golden Gate ATR gemessen. Die Intensitäten der Signale werden wie folgt abgekürzt: stark = s, mittel = m, schwach = w.

LC-TOF-MS (**ESI**)-Spektren wurden mit einer Micromass LCT, ausgerüstet mit einer Lock Spray-Einheit, sowie mit einem Q-TOF premier LC-MS/MS mit einer Ionsabre-APCI-Quelle (25 μ A, 350 °C) gemessen. Als Lösungsmittel für die Proben wurde Acetonitril oder Methanol benutzt.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit Fertigfolien vom Typ 60F-254 der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm und mit Iod auf Kieselgel.

Säulenchromatographische Trennungen wurden an Kieselgel der Firma J. T. Baker, durchschnittliche Partikelgröße 40 μ m, als stationäre Phase durchgeführt. Für die Trennung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen wurde das Kieselgel 24 h im Hochvakuum ausgeheizt und unter Stickstoff-Atmosphäre gesetzt. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden mit einem über 30 min durchgeleiteten Stickstoffstrom von Sauerstoff befreit und mit Stickstoff gesättigt. Die Trennungen wurden nach der Methode der Flash-Säulenchromatographie durchgeführt.^[112]

Die Desaktivierung des Kieselgels erfolgte durch Zugabe von 3 Gew.-% Triethylamin und anschließendes Rühren.

Elementaranalysen (**CHN**) wurden mit einer CHN-Rapid der Firma Heraeus mit Acetanilid als Standard gemessen.

Schmelzpunkte (**Schmp.**) wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät von Electrothermal bestimmt (Serie IA9000).

Bei einigen Reaktionen wurde das Reaktionsgemisch mittels der *Freeze-Pump-Thaw*-Technik entgast.^[113]

Reaktionen unter **Mikrowellenbestrahlung** wurden mit einem Gerät der Firma CEM, Typ Discover Labmate unter Stickstoffatmosphäre („open vessel“, 80 mL Gefäß) durchgeführt. Die Steuerungssoftware „ChemDriver“ wurde für die Einstellung der Reaktionsparameter und zur Überwachung genutzt. Die Temperaturmessung erfolgte durch einen IR-Sensor. Die Rampzeit ist die Zeit, die man der Reaktion vorgibt, um die gewünschte Reaktionstemperatur zu erreichen. Wird diese vorher erreicht, endet die Rampzeit und die eigentliche Reaktionszeit beginnt (Holdtime). Einige Reaktionen wurden mit der „PowerMax-Methode“ durchgeführt: Durch Einstellung einer höheren Temperatur und Abkühlung des Reaktionsgefäßes mit Druckluft auf eine niedrigere Solltemperatur wird eine kontinuierliche Mikrowellen-Einstrahlung auf das Reaktionsgemisch gewährleistet.

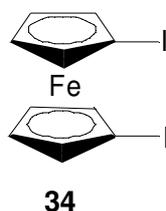
Cyclovoltammetrische Messungen wurden wie folgt durchgeführt: Als Solvens wurde Acetonitril („extra dry, < 50 ppm water“) der Firma Acros und/oder Dichlormethan verwendet. Zum Einfüllen in die Messapparatur wurde jeweils eine neue getrocknete Spritze benutzt. Aufgrund der höheren Löslichkeit des AgCl in Acetonitril wurde als Referenzelektrode nicht eine Silber/Silberchloridelektrode, sondern ein 1 mm starker Silberdraht der Firma Alpha (1 mm dia hard) verwendet. Als Bezugs- und Arbeitselektrode wurden sowohl ein 0.25 mm als auch ein 0.1 mm starker Platin-Draht gewählt. Nachdem eine Substanz vollständig vermessen war (Messung der Substanz und anschließende Kalibrierung mit Ferrocen), wurden die Elektroden zunächst mit einer Diamantpaste (Korngröße 3 μm) anschließend mit einer Diamantpaste (Korngröße 0.25 μm) und zum Schluss im Ultraschallbad (niedrige Intensität) gereinigt. Vor jeder Messung wurde die Messzelle für 12 h bei 160°C ausgeheizt und dann während einer Spülung mit Argon auf 25 °C gebracht. Nach den Messungen wurde die Zelle gründlich mit Aceton gereinigt. Das verwendete Argon als Inertgas wurde durch eine Trockenpatrone geleitet, um somit evtl. Verunreinigungen zu entfernen. Die untersuchten Substanzen wurden im Ölpumpenvakuum so weit wie möglich getrocknet. Das zur Kalibrierung verwendete Ferrocen wurde bei der Firma Fluka käuflich erworben und nicht weiter gereinigt. Alle erhaltenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar FcH/FcH^+ kalibriert ($E_0 = 0.35 \text{ V vs. Ag/AgCl}$).

Die Nummerierung der Atome erfolgte willkürlich.

5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) 1:NEGISHI-Kupplungsreaktionen unter Mikrowellenbestrahlung:

In einem Mikrowellen-geeigneten Schlenkkolben wird 1 Äq. 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.1 Äq. einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugegeben. Nach 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich eine orangefarbene Suspension von 1,1'-Dilithioferrocen, zu welcher nach Aufwärmen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.1 Äq. wasserfreien Zinkchlorids (in THF oder als Feststoff) zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wird 90 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird eine Suspension des Palladium-Katalysators [*in situ* hergestellt aus Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (5.0 mol%) und DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol)] in THF, dann 2.1 Äq. des Aryliodids als Feststoff in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 100 W und $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 60 min (+ 10 min Ramp-time) in einem Mikrowellenreaktor gerührt, nach Abkühlen auf ca. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit verdünnter Natronlauge (oder in einigen Fällen mit Wasser) versetzt und nach Phasentrennung mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird in wenig DCM gelöst und mit etwa der doppelten Menge bezüglich des Rohproduktes an Kieselgel hinzugegeben. Nach Entfernen des DCMs wird das an Kieselgel adsorbierte Reaktionsgemisch an (desaktiviertem) Kieselgel säulenchromatographisch getrennt.

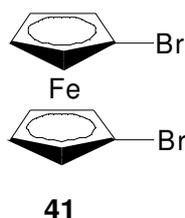
5.2 1,1'-Diiodferrocen (**34**)^[42]



Zu einer Lösung von 5.78 g (7.6 mmol) Bis(tributylstannyl)ferrocen (**42**)^[56] in 50 mL DCM werden bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.22 g (17.0 mmol) Iod in einer Portion gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 12 h gerührt, dann wird eine Lösung von 1.52 g (6.0 mmol) Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 25 mL hinzugegeben, 5 min gerührt und dann 30 mL Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit DCM (3 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten

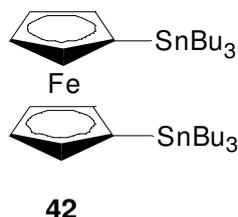
organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verbleibt ein rotes Öl, welches in Methanol aufgenommen wird. Zu dieser Lösung werden 1.67 g (29.0 mmol) Kaliumfluorid gegeben, um zinnhaltige Nebenprodukte auszufällen. Diese werden abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in DEE gelöst und über Celite filtriert. Nach erneutem Einengen wird das Rohprodukt an desaktiviertem Kieselgel mit Hexan als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. 1,1'-Diodferrocen (**34**)^[42] wird als einzige Fraktion in Form eines roten Öls erhalten: 3.00 g (6.9 mmol, 91 %). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[56]

5.3 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42]



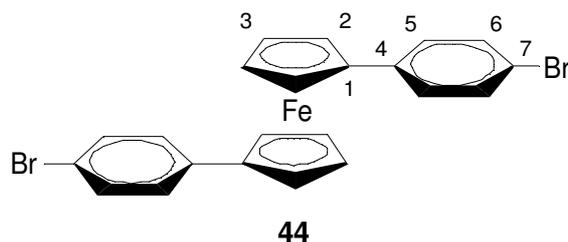
In einem Schlenkkolben werden 5.0 g (27 mmol) Ferrocen in 100 mL Diethylether oder Hexan gelöst und bei 25 °C 37 mL (59 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung (in Hexan) sowie 9 mL (59 mmol) TMEDA zugegeben. Nach einigen Stunden bildet sich eine orangefarbene Suspension von 1,1'-Dilithioferrocen, welche noch weitere 12 h gerührt wird. Die Reaktionsmischung wird auf –78 °C gekühlt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt, dann werden 19.3 g (59 mmol) 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan innerhalb von 30 min in mehreren Portionen hinzugegeben. Die Mischung wird für 4 h bei –78 °C und für 2 h bei 25 °C gerührt. Nach Zugabe von 40 mL Wasser, Extraktion mit DCM (3 x 50 mL) und Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit PE als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] wird als zweite Fraktion in Form orangener Kristalle erhalten: 6.7 g (19.4 mmol, 72 %). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[42]

5.4 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**42**)^[56]



In einem Schlenkkolben werden 5.0 g (27 mmol) Ferrocen in 100 mL frisch destilliertem Hexan gelöst. Bei 25 °C werden zunächst 35 mL (56 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und dann 12 mL (81 mmol) TMEDA langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 25 °C gerührt. Zu der orangefarbenen Suspension von 1,1'-Dilithioferrocen werden bei 0 °C langsam 15 mL (56 mmol) Tributylstannylchlorid zugegeben und die Reaktionsmischung bei 25 °C für 5 h gerührt. Nach Zugabe von 100 mL Wasser und Trennung der Phasen wird die wässrige mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird als Rohprodukt ein rotes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch an desaktiviertem Kieselgel mit Hexan als Laufmittel getrennt wird. 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**42**) wird als erste (orange-rote) Fraktion erhalten: 9.1 g (12.2 mmol, 45 %). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[56]

5.5 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**44**)^[45e]



5.5.1 Variante A:

In einem Schlenkkolben werden 2.6 g (7.5 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 40 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 9.3 mL (15 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan zugegeben. Nach 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich eine orangefarbene Suspension von 1,1'-Dilithioferrocen, zu welcher nach Aufwärmen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.1 g (15 mmol) wasserfreies Zinkchlorid in 30 mL THF zugegeben werden. Die Reaktionsmischung wird 90 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird eine Suspension des Palladium-Katalysators [*in situ* hergestellt aus Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (5 mol%) und DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol)] in THF, dann 4.3 g (15 mmol) 4-Brom-1-iodbenzol als Feststoff in einer Portion zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 d bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, 2 h unter Rückfluss erhitzt und dann nach Abkühlen mit 40 mL verdünnter Natronlauge versetzt und für weitere 1.5 h bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Trennen der Phasen wird die wässrige Phase solange mit DCM extrahiert, bis die organische Phase nicht mehr (orange) gefärbt ist. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird in wenig DCM gelöst, mit Kieselgel versetzt und das DCM wieder im Rotationsverdampfer entfernt, so dass ein orange-rotes Pulver erhalten wird. Die anschließende säulenchromatographische Trennung liefert als 3. Fraktion (Kieselgel, 30 x 5 cm, PE/DCM 2:1) 2.2 g (4.4 mmol, 58 %) 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**44**).

5.5.2 Variante B:

In einem Schlenkkolben werden 3.0 g (16.1 mmol) Ferrocen in 50 mL Hexan gelöst. Bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden zunächst 22.2 mL (35.5 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und

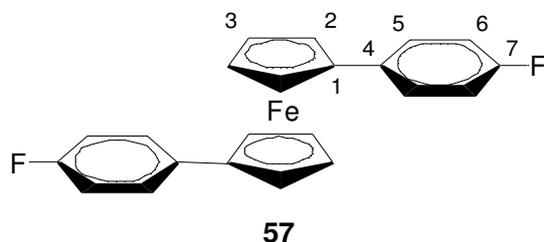
dann 5.3 mL (35.5 mmol) TMEDA langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 25 °C gerührt. Nach Absetzen wird die Lösung oberhalb des gebildeten Feststoffes mit einer Spritze abgenommen, der zurückbleibende (orange) Feststoff in 50 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 4.8 g (35.5 mmol) wasserfreies Zinkchlorid in THF zugegeben. Die weitere Durchführung ist analog zu Variante A. Es werden 2.7 g (5.5 mmol, 34 %) 1,1'-Bis(4-bromphenyl)ferrocen (**44**) erhalten.

5.5.3 Variante C (AAV 1):

1.0 g (2.9 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42], 4.0 mL (6.4 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 867 mg (6.4 mmol) Zinkchlorid, 98 mg (2 mol%) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.26 mL DIBAL-H (20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.8 g (6.4 mmol) 4-Brom-1-iodbenzol, SC: Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 4:1, 897 mg (1.8 mmol, 63 %) **44**. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H- und ¹³C-NMR).^[45e]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.47 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.69 [m, 4 H, 2 (2')-H], 7.07 – 7.10 [m, 4 H, 5 (5')-H], 7.28 – 7.31 [m, 4 H, 6 (6')-H] ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl₃): δ = 67.6 (C-2), 70.5 (C-3), 84.9 (C-1), 119.5 (C-7), 127.2 (C-5), 131.3 (C-6), 136.6 (C-4) ppm.

5.6 1,1'-Bis(4-fluorphenyl)ferrocen (**57**)^[59a]

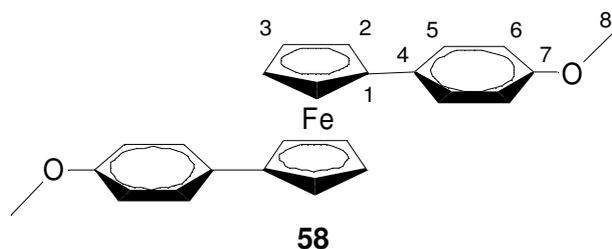


AAV 1:

923 mg (2.7 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42], 3.3 mL (5.3 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 728 mg (5.3 mmol) Zinkchlorid, 94 mg (5 mol%) Bis-

(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.25 mL DIBAL-H (20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.19 g (5.3 mmol) 4-Fluor-1-iodbenzol, SC: desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 10:1, 610 mg (1.6 mmol, 61 %) 1,1'-Bis(4-fluorphenyl)ferrocen (**57**) als orangene Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (^1H - und ^{13}C -NMR).^[59a]

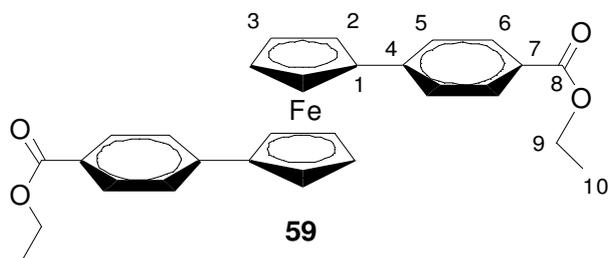
5.7 1,1'-Bis(4-methoxyphenyl)ferrocen (**58**)^[45b]



AAV 1:

868 mg (2.5 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42], 3.1 mL (5.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 684 mg (5.0 mmol) Zinkchlorid, 88 mg (5 mol%) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.23 mL DIBAL-H (20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.17 g (5.0 mmol) 1-Iod-4-methoxybenzol, SC: desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/EE 10:1, 695 mg (1.8 mmol, 70 %) 1,1'-Bis(4-methoxyphenyl)ferrocen (**58**) als orange-rote Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (^1H - und ^{13}C -NMR).^[45b]

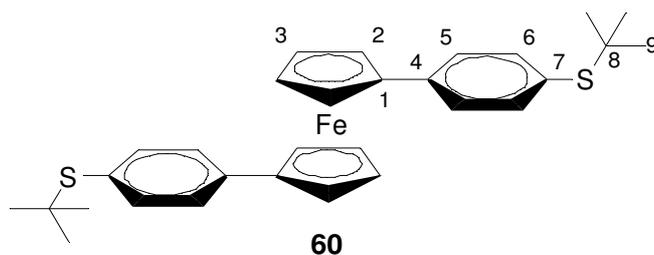
5.8 1,1'-Bis(4-ethoxycarbonylphenyl)ferrocen (**59**)^[59b]



AAV 1:

716 mg (2.1 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42], 2.6 mL (4.2 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 566 mg (4.2 mmol) Zinkchlorid, 73 mg (5 mol%) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.19 mL DIBAL-H (20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.15 g (4.2 mmol) 4-Iodbenzoesäureethylester, SC: desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/EE 2:1, 792 mg (1.6 mmol, 79 %) 1,1'-Bis(4-ethoxycarbonylphenyl)ferrocen (**59**) als orange-rote Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H- und ¹³C-NMR).^[59b]

5.9 1,1'-Bis(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ferrocen (**60**)

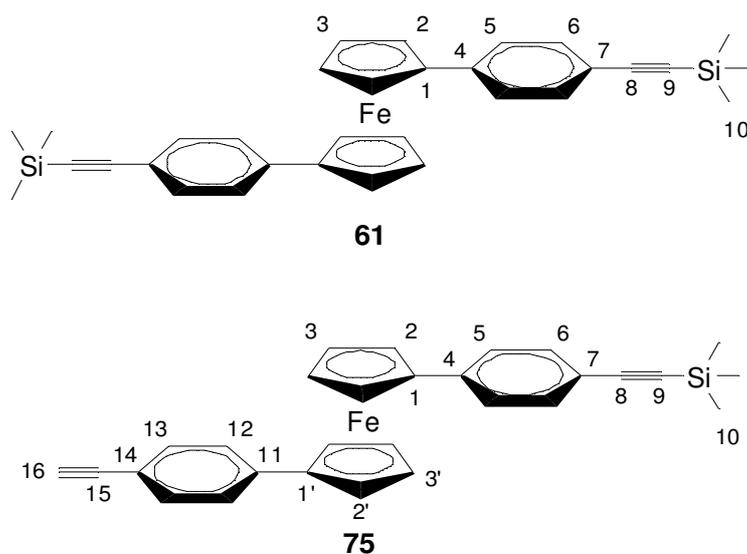


AAV 1:

516 g (1.5 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 25 mL THF, 2.0 mL (3.2 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 429 mg (3.2 mmol) wasserfreies Zinkchlorid, 55 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.2 mL DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol), 920 mg (3.2 mmol) 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78], SC: Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1, 407 mg (0.8 mmol, 53 %) 1,1'-Bis(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ferrocen (**60**), oranger Feststoff, Schmp = 158 °C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2968 (m), 2919 (m), 2858 (m), 1597 (m), 1513 (m), 1449 (m), 1362 (m), 1279 (m), 1261 (m), 1167 (m), 1104 (m), 1028 (m), 1015 (m), 881 (m), 831 (s), 815 (s), 733 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.31 (s, 18 H, 9-H), 4.25 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.44 [m, 4 H, 2 (2')-H], 7.25 [d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 4 H, 5 (5')-H], 7.39 [d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 4 H, 6 (6')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 31.1 (C-9), 46.0 (C-8), 68.5 (C-2 o. C-3), 71.0 (C-3 o. C-2), 85.2 (C-1), 126.0 (C-5), 130.0 (C-7), 137.5 (C-6), 139.2 (C-4) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{FeS}_2$): Ber. 514.1451; gef. 514.1454. - EA: Ber. C 70.02, H 6.66; gef. C 69.84, H 6.74.

5.10 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (61) und 1-[4-(Trimethylsilyl)ethynylphenyl]-1'-(4-ethynylphenyl)ferrocen (75)



5.10.1 Variante A (Ölbad):

In einem Schlenkkolben werden 502 mg (1.0 mmol) von Dibromid **44** in 30 mL TEA gelöst. Nach Zugabe von 18 mg (10 mol%) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird die Mischung mittels FPT-Technik entgast (drei Zyklen). Anschließend werden 250 mg (2.5 mmol) TMSE sowie 36 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden 30 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung zur Reaktionslösung gegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM

bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 469 mg (0.9 mmol, 89 %) 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethinyl)-phenyl]ferrocen (**61**) als roter Feststoff erhalten (Schmp = 152 °C).

5.10.2 Variante B (AAV 1):

754 mg (2.2 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 20 mL THF, 2.9 mL (4.6 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 624 mg (4.6 mmol) Zinkchlorid, 77 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.2 mL (10 mol%) DIBAL-H (20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.17 g (4.8 mmol) 1-(4-Iodphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin SC: Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1 → 2:1) 153 mg (0.4 mmol, 9 %) Monoprodukt ^[45d], 731 mg (1.4 mmol, 63 %) 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethinyl)phenyl]ferrocen (**61**).

61:

IR: $\tilde{\nu}$ = 3102 (Ar), 2957 (CH₃), 2154 (internes Alkin), 1593 (Ar), 814 (1,4-subst. Ar) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.28 (s, 18 H, 10-H), 4.23 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.40 [m, 4 H, 2 (2')-H], 7.23 (d, 4 H, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 5 (5')-H), 7.35 [d, 4 H, ³J_{6,5} = 8.5 Hz, 6 (6')-H] ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl₃): δ = 0.2 (C-10), 68.5 (C-2), 71.1 (C-3), 85.0 (C-1), 94.3 (C-8), 105.6 (C-9), 120.5 (C-7), 125.7 (C-5), 132.1 (C-6), 139.3 (C-4) ppm. - HR-MS (C₃₂H₃₄FeSi₂): Ber. 530.1548; gef. 530.1544. - EA: Ber. C 72.43, H 6.46; gef. C 72.34, H 6.65.

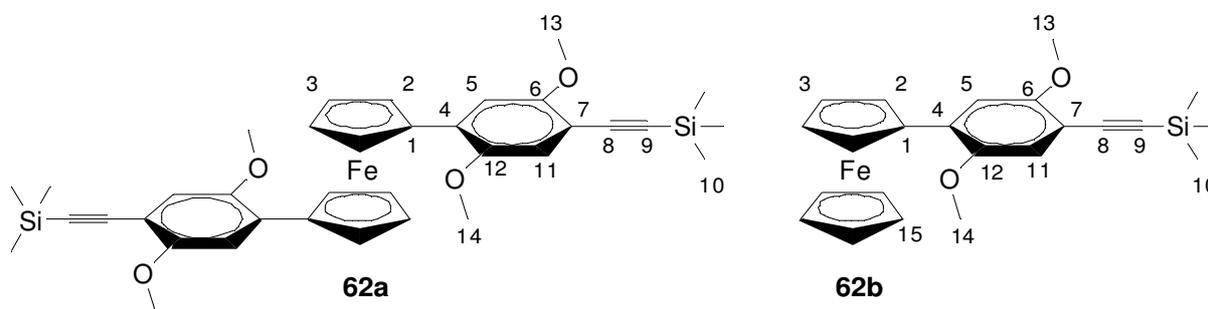
1-[4-(Trimethylsilylethinyl)-phenyl]-1'-(4-ethinylphenyl)ferrocen (**75**) (Schmp. = 138 °C) wurde bei der säulenchromatographischen Trennung von **61** (desaktiviertes Kieselgel) erhalten.

75:

IR: $\tilde{\nu}$ = 3304 (m, Ar), 2955 (m), 2158 (m, Alkin), 1606 (w), 1522 (m), 1453 (m), 1245 (m), 1033 (m), 832 (s), 758 (s), 698 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.28 (s, 9 H, 10-H), 3.12 (s, 1 H, 16-H), 4.23 – 4.25 (m, 4 H, 3-H, 3'-H), 4.42 – 4.46 (m, 4 H, 2-H, 3'-H), 7.17 – 7.21 (m, 4 H, Ar-H), 7.30 – 7.34 (m, 4 H, Ar-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT,

CDCl₃): δ = 0.2 (C-10), 68.2 (C-2 o. C-2'), 68.3 (C-2' o. C-2), 70.99 (C-3 o. C-3'), 71.0 (C-3' o. C-3), 77.2 (C-16), 84.2 (C-15), 85.1 (C-1 o. C-1'), 85.2 (C-1' o. C-1), 94.3 (C-8), 105.6 (C-9), 119.4 (C-7 o. C-14), 120.5 (C-14 o. C-7), 125.6 (C-5 o. C-12), 125.7 (C-12 o. C-5), 132.1 (C-6 o. C-13), 132.3 (C-13 o. C-6), 138.8 (C-4 o. C-11), 139.2 (C-11 o. C-4) ppm. - HR-MS (C₂₉H₂₆FeSi): Ber. 458.1153; gef. 458.1151. - EA: Ber. C 75.98, H 5.72; gef. C 76.28, H 5.86.

5.11 1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**62a**) und 1-[2,5-Dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**62b**)



AAV 1:

380 mg (1.10 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 20 mL THF, 1.5 mL (2.43 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 331 mg (2.43 mmol) wasserfreies Zinkchlorid, 39 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (5 mol%), 0.1 mL DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol), 876 mg (2.43 mmol) 1-Iod-2,5-dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)-benzol^[114], SC: Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:2, 97 mg (0.23 mmol, 21 %) 1-[2,5-Dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**62b**) (Schmp = 125 °C), 144 mg (0.22 mmol, 20 %) 1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]ferrocen (**62a**) (Schmp = 115 °C).

62a

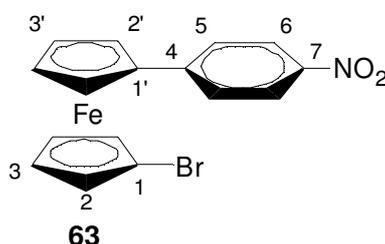
IR: $\tilde{\nu}$ = 2957 (m, Ar), 2850 (w, Methoxy), 2150 (s, Alkin), 1511 (s), 1464 (s), 1217 (s), 1040 (s), 839 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.29 (s, 18 H, 10-H), 3.77 (s, 6 H, 13-H), 3.84 (s, 6 H, 14-H), 4.20 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.58 [m, 4 H, 2 (2')-H], 6.90 [s, 2 H, 5 (5')-H], 6.91 [s, 2 H, 11 (11')] ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl₃): δ = 0.3 (C-10), 56.0 (C-13), 56.8 (C-14), 70.8 (C-2, C-3), 82.7 (C-1), 98.6 (C-8), 101.8 (C-9), 110.1 (C-7), 112.5

(C-5), 116.5 (C-11), 129.7 (C-4), 150.6 (C-12), 154.7 (C-6) ppm. - ESI-MS ($C_{36}H_{42}FeO_4Si_2 + H$): Ber. 651.2049; gef. 651.2037.

62b

IR: $\tilde{\nu} = 2958$ (m, Ar), 2847 (w, Methoxy), 2153 (s, Alkin), 1510 (s), 1464 (m), 1213 (s), 1032 (s), 837 (s) cm^{-1} . - 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.28$ (s, 9 H, 10-H), 3.86 (s, 3 H, 13-H), 3.90 (s, 3 H, 14-H), 4.03 (s, 5 H, 15-H), 4.31 (m, 2 H, 3-H), 4.78 (m, 2 H, 2-H), 6.94 (s, 1 H, 5-H), 7.03 (s, 1 H, 11-H) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, $CDCl_3$): $\delta = 0.3$ (C-10), 56.1 (C-13), 56.8 (C-14), 69.0 (C-2 o. C-3), 69.2 (C-3 o. C-2), 69.7 (C-15), 82.0 (C-1), 98.6 (C-8), 101.8 (C-9), 110.0 (C-7), 112.5 (C-5), 116.7 (C-11), 130.2 (C-4), 150.6 (C-12), 154.8 (C-6) ppm. - HR-MS ($C_{23}H_{26}FeO_2Si$): Ber. 418.1051; gef. 418.1054. - EA: Ber. C 66.03, H 6.26; gef. C 65.43, H 6.38.

5.12 1-Brom,1'-(4-nitrophenyl)ferrocen (63)



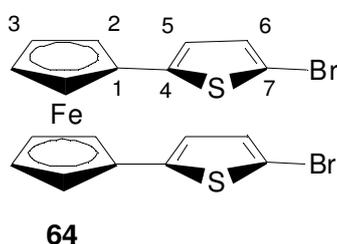
AAV 1:

1.21 g (3.5 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42], 4.6 mL (7.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 957 mg (7.0 mmol) Zinkchlorid, 82 mg (3 mol%) Bis-(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.23 mL DIBAL-H (20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.75 g (7.0 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol, 100 W, 70 °C. 60 min, dann 12 h Rühren bei 25 °C, SC: desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1, PE/EE 5:1, 343 mg (0.6 mmol, 17 %) 1-Brom,1'-(4-nitrophenyl)ferrocen (**63**) als dunkelrote Kristalle (Schmp. = 119 °C).

IR: $\tilde{\nu} = 3095$ (w, Ar), 3081 (w), 2919 (w), 2865 (w), 1592 (s), 1499 (s), 1412 (m), 1320 (s), 1287 (s), 1111 (m), 1083 (m), 1012 (m), 891 (m), 869 (m), 845 (s), 816 (s), 755 (m), 691 (m) cm^{-1} . - 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 4.02$ [m, 4 H, Cp (a)-H], 4.23 [m, 4 H, Cp (b)-H],

4.54 [m, 4 h, Cp (c)-H], 4.74 [m, 4 H, Cp (d)-H], 7.59 [d, 4 H, $^3J_{5,6} = 8.9$ Hz, 5 (5')-H], 8.17 [d, 4 H, $^3J_{6,5} = 8.9$ Hz, 6 (6')-H] ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, HMQC, CDCl_3): $\delta = 69.0$ [Cp (a)], 69.7 [Cp (d)], 72.2 [Cp (b)], 73.0 [Cp (c)], 78.5 (C-1 o. C-1'), 83.7 (C-1' o. C-1), 124.0 (C-6), 126.5 (C-5), 146.0 (C-4), 146.6 (C-7) ppm. - MS: m/z (%) = 387 (97), 386 (29), 385 (100), 341 (44) [$\text{M}^+ - \text{NO}_2$], 307 (50) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 261 (26) [$\text{M}^+ - \text{Br} - \text{NO}_2$], 139 (77) [CpPh], 56 (27) [Fe^+]. - EA: Ber. C 49.78, H 3.13, N 3.63; gef. C 50.39, H 3.33, N 3.63.

5.13 1,1'-Bis(5-brom-2-thienyl)ferrocen (64)

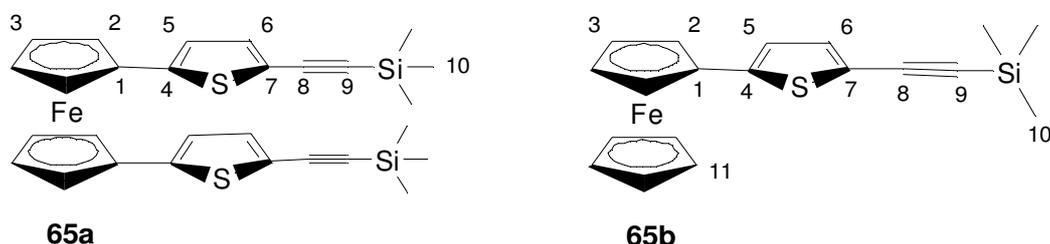


AAV 1:

1.1 g (3.2 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 20 mL THF, 4.0 mL (6.4 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 868 mg (6.4 mmol) wasserfreies Zinkchlorid, 112 mg Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (5 mol%), 0.3 mL DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.84 g (6.4 mmol) 5-Brom-2-iodthiophen^[115], SC: Kieselgel, 30 x 5 cm, PE/EE 10:1, 111 mg (0.35 mmol, 11 %) 1,1'-Bis(5-brom-2-thienyl)ferrocen (**64**), weinrote Kristalle, Schmp = 145 °C.

IR: $\tilde{\nu} = 3068$ (w), 3054 (w), 1544 (w), 1469 (m), 1414 (m), 1251 (m), 1222 (w), 1051, (m), 1030 (m), 956 (s), 851 (m), 814 (s), 797 (s), 784 (s) cm^{-1} . - ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.23$ [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.40 (m, 4 H, 2 (2')-H), 6.59 (d, $^3J_{5,6} = 3.8$ Hz, 2 H, 5-H), 6.90 (d, $^3J_{6,5} = 3.8$ Hz, 2 H, 6-H) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): $\delta = 68.2$ (C-2 o. C-3), 70.6 (C-3 o. C-2), 81.1 (C-1), 109.2 (C-7), 122.9 (C-5), 130.3 (C-6), 143.1 (C-4) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{FeBr}_2$): Ber. 505.8097; gef. 505.8094. - EA: Ber. C 42.55, H 2.38; gef. C 43.06, H 2.53.

5.14 1,1'-Bis{2-[5-(trimethylsilylethynyl)thienyl]}ferrocen (65a) und 1-[2-(5-trimethylsilylethynyl)thienyl]ferrocen (65b)



AAV 1:

770 g (2.2 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 20 mL THF, 3.1 mL (4.9 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan, 668 mg (4.9 mmol) wasserfreies Zinkchlorid, 77 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 0.2 mL DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol), 1.5 g (4.9 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen^[116], SC: Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1 → 2:1, 61 mg (0.2 mmol, 8 %) 1-[2-(5-trimethylsilylethynyl)thienyl]ferrocen (**65b**), dunkelrotes Öl, 506 mg (0.9 mmol, 42 %) 1,1'-Bis{2-[5-(trimethylsilylethynyl)thienyl]}ferrocen (**65a**), Schmp = 123 °C.

65a

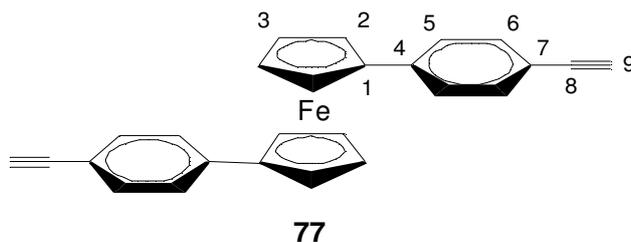
IR: $\tilde{\nu}$ = 3097 (w), 2957 (w), 2898 (w), 2137 (s, internes Alkin), 1249 (m), 1163 (m), 838 (s), 814, 801 (m), 758 (m) cm^{-1} . - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (s, 18 H, 10-H), 4.23 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.42 [m, 4 H, 2 (2')-H], 6.69 (d, ³J_{5,6} = 3.7 Hz, 2 H, 5-H), 7.02 (d, ³J_{6,5} = 3.7 Hz, 2 H, 6-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl₃): δ = 0.1 (C-10), 68.9 (C-2 o. C-3), 71.3 (C-3 o. C-2), 80.6 (C-1), 98.2 (C-8), 99.0 (C-9), 120.5 (C-7), 122.4 (C-5), 133.5 (C-6), 144.3 (C-4) ppm. - HR-MS (C₂₈H₃₀FeS₂Si₂): Ber. 542.0677; gef. 542.0671. - EA: Ber. C 61.97, H 5.57; gef. C 62.05, H 5.76.

65b

IR: $\tilde{\nu}$ = 3298 (w), 2957 (m), 2140 (s), 2093 (w), 1542 (w), 1424 (w), 1249 (s), 1164 (m), 1024 (w), 1001 (w), 839 (s), 758 (s), 730 (m) cm^{-1} . - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (s, 9 H, 10-H), 4.09 (s, 5 H, 11-H), 4.30 (m, 2 H, 3-H), 4.56 (m, 2 H, 2-H), 6.83 (d, ³J_{5,6} = 3.7 Hz, 1 H, 5-H), 7.05 (d, ³J_{6,5} = 3.7 Hz, 1 H, 6-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl₃): δ = 0.1 (C-10), 67.2 (C-2 o. C-3), 69.2 (C-3 o. C-2), 70.3 (C-11), 79.1 (C-1), 98.3 (C-

8), 98.9 (C-9), 120.3 (C-7), 121.9 (C-5), 133.4 (C-6), 145.9 (C-4) ppm. - HR-MS (C₁₉H₂₀FeSSi): Ber. 364.0404; gef. 364.0402. - EA: Ber. C 62.63, H 5.53; gef. C 62.23, H 5.36.

5.15 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen (77)



5.15.1 Variante A:

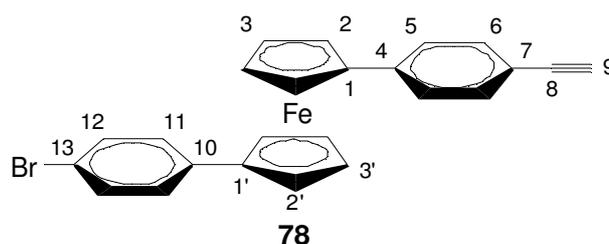
In einem Schlenkkolben werden 1.26 g (2.4 mmol) von **61** in 30 mL DCM gelöst und bei 25 °C 4.8 mL (4.8 mol) einer 1 M TBAF-Lösung in THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 25 °C gerührt. Anschließend werden 30 mL Wasser zugegeben und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 10 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 919 mg (2.4 mmol, 100 %) 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen (**77**) als orange-roter Feststoff erhalten (Schmp = 137 °C).

5.15.2 Variante B:

In einem Kolben werden 200 mg (0.4 mmol) von **61** in 20 mL DCM/MeOH (5:1) gelöst und bei 25 °C 521 mg (3.8 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 25 °C gerührt. Dann wird mit 30 mL DCM verdünnt, mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 10 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 147 mg (0.4 mmol, 100 %) 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen (**77**) erhalten.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3285 (s, terminales Alkin), 3096 (w, Ar), 2922 (w, Ar), 2101 (w, Alkin), 1606 (m, Ar), 1520 (m, Ar), 825 (s, Ar), 809 (s, Ar) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.13 (s, 2 H, 9-H), 4.25 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.45 [m, 4 H, 2 (2')-H], 7.19 [d, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 4 H, 5 (5')-H], 7.32 [d, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 4 H, 6 (6')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 68.0 (C-2), 70.9 (C-3), 77.1 (C-9), 84.0 (C-8), 84.9 (C-1), 119.3 (C-7), 125.5 (C-5), 132.1 (C-6), 138.9 (C-4) ppm. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Aceton): δ = 3.64 (s, 2 H, 9-H), 4.28 (m, 4 H, 3 (3')-H), 4.62 (m, 4 H, 2 (2')-H), 7.29 – 7.32 [m, 8 H, 5 (5')-H, 6 (6')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, d_6 -Aceton): δ = 68.7 (C-2), 71.8 (C-3), 78.9 (C-8), 84.6 (C-9), 85.7 (C-1), 120.3 (C-7), 126.6 (C-5), 132.7 (C-6), 139.9 (C-4) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Fe}$): Ber. 386.0758; gef. 386.0760. - EA: Ber. C 80.85, H 4.70; gef. C 80.40, H 4.86.

5.16 1'-(4-Bromphenyl)-1-(4-ethinylphenyl)ferrocen (78)

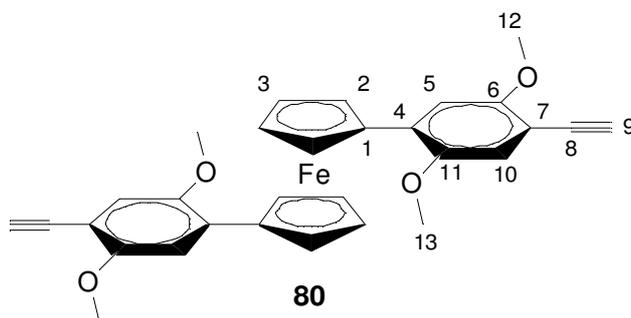


Zu einer Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **76** in 20 mL DCM werden bei 25 °C 0.21 mL (0.21 mmol) einer 1 M TBAF-Lösung in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 25 °C gerührt. Anschließend werden 20 mL Wasser zugegeben und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 85 mg (0.19 mmol, 96 %) 1'-(4-Bromphenyl)-1-(4-ethinylphenyl)ferrocen (**78**) als orange-roter Feststoff erhalten (Schmp = 138 °C).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3289 (m), 3102 (w), 2923 (w), 2109 (w), 1606 (m), 1507 (m), 1450 (m), 1387 (m), 1279 (m), 1086 (m), 1036 (m), 1009 (m), 889 (m), 822 (s), 706 (m), 656 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.13 (s, 1 H, 9-H), 4.24 (m, 2 H, Cp), 4.26 (m, 2 H, Cp), 4.43 (m, 2 H, Cp), 4.47 (m, 2 H, Cp), 7.07 (d, $^3J_{m,n}$ = 8.6 Hz, 2 H, Ph), 7.17 (d, $^3J_{m,n}$ = 8.5 Hz, 2 H, Ph),

7.27 – 7.29 (m, 4 H, Ph) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, HMQC, HMBC, CDCl_3): δ = 67.9 (C-2 o. C-2'), 68.0 (C-2' o. C-2), 70.8 (C-3 o. C-3'), 70.9 (C-3' o. C-3), 77.3 (C-9), 84.1 (C-8), 85.09 (C-1 o. C-1'), 85.11 (C-1' o. C-1), 119.4 (C-7 o. C-13), 119.6 (C-13 o. C-7), 125.7 (C-6 o. C-12), 127.4 (C-12 o. C-6), 131.5 (C-5 o. C-11), 132.2 (C-11 o. C-5), 136.9 (C-4 o. C-10), 138.9 (C-10 o. C-4) ppm. - EA: Ber. C 65.34, H 3.88; gef. C 66.55, H 4.77.

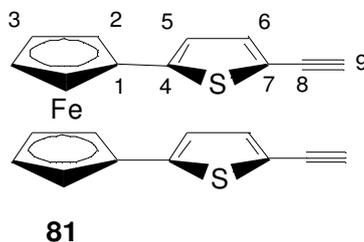
5.17 1,1'-Bis(2,5-dimethoxy-4-ethynylphenyl)ferrocen (**80**)



Zu einer Lösung von 200 mg (0.3 mmol) **62a** in 20 mL DCM/MeOH (5:1) werden bei 25 °C 425 mg (3.1 mmol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 25 °C gerührt. Dann wird mit DCM verdünnt, mit 20 mL ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:2). Es werden 155 mg (0.3 mmol, 100 %) 1,1'-Bis(2,5-dimethoxy-4-ethynylphenyl)ferrocen (**80**) (Schmp = 92 °C) erhalten.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3275 (w), 2922 (m), 2850 (m), 2327 (w), 2099 (w), 1604 (m), 1509 (m), 1464 (m), 1387 (m), 1282 (m), 1213 (s), 1034 (s), 909 (w), 861 (m), 817 (m), 782 (m), 728 (m) cm^{-1} . - ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.35 (s, 2 H, 9-H), 3.74 (s, 6 H, 13-H), 3.84 (s, 6 H, 12-H), 4.25 [m, 4 H, 3 (3')], 4.64 [m, 4 H, 2 (2')-H], 6.86 [m, 4 H, 5 (5')-H], 11 (11')-H] ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 55.9 (C-12), 56.5 (C-13), 70.5 (C-2 o. C-3), 70.7 (C-3 o. C-2), 80.6 (C-8), 81.1 (C-9), 82.8 (C-1), 108.8 (C-7), 111.9. (C-5), 116.5 (C-10), 129.3 (C-4), 150.5 (C-11), 154.7 (C-6) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{FeO}_4$): Ber. 506.1180; gef. 506.1179.

5.18 1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen (**81**)



5.18.1 Variante A:

Zu einer Lösung von 1.29 g (3.7 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 20 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.9 mL (7.9 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Nach 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bildet sich eine orangefarbene Suspension von 1,1'-Dilithioferrocen, zu welcher nach Aufwärmen auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.07 g (7.9 mmol) wasserfreies Zinkchlorid gegeben werden. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wird eine Suspension des Palladium-Katalysators [*in situ* hergestellt aus 274 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 0.7 mL DIBAL-H (10 mol%, 20 Gew. % Lösung in Toluol)] in THF, dann 2.53 g (8.2 mmol) 2-Iod-5-(trimethylsilylethynyl)thiophen^[116] zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 d unter Rückfluss gerührt, dann mit 40 mL 20%iger Natronlauge versetzt und für weitere 1.5 h bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Trennen der Phasen wird die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 337 mg (0.85 mmol, 23 %) 1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen (**81**) als roter Feststoff erhalten (Schmp = $138\text{ }^{\circ}\text{C}$).

5.18.2 Variante B:

Zu einer Lösung von 452 mg (0.8 mmol) **65a** in 20 mL DCM werden bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.8 mL (1.8 mmol) einer 1 M TBAF-Lösung in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min bei 25

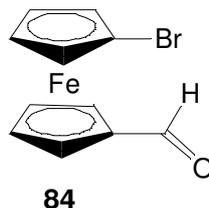
°C gerührt. Anschließend werden 25 mL Wasser zugegeben und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt (desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 305 mg (0.8 mmol, 92 %) 1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen (**81**) als roter Feststoff erhalten.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3285 (s, terminales Alkin), 2095 (w, terminales Alkin) 1422 (m), 817 (s), 795 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.39 (s, 2 H, 9-H), 4.25 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.45 [m, 4 H, 3 (3')-H], 6.68 (d, $^3J_{5,6}$ = 3.8 Hz, 2 H, 5-H), 7.04 (d, $^3J_{6,5}$ = 3.7 Hz, 2 H, 6-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 68.8 (C-2 o. C-3), 71.1 (C-3 o. C-2), 77.7 (C-9), 80.6 (C-1), 81.4 (C-8), 119.3 (C-7), 122.3 (C-5), 133.9 (C-6), 144.1 (C-4) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{FeS}_2$): Ber. 397.9886; gef. 397.9884. - EA: Ber. C 66.34, H 3.54; gef. C 65.98, H 3.69.

5.18.3 Kristallstrukturanalyse von **81**:

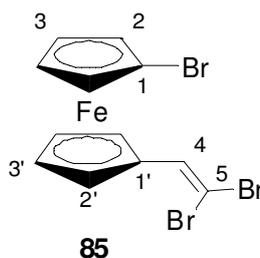
Kristalle wurden durch langsame Verdunstung aus einer DCM/PE Lösung bei 25 °C erhalten. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{FeS}_2$, Kristallform orange-rote Nadeln Molekulargewicht 397.99 g/mol, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pn2_1$ (Nr. 33), $a = 16.993(6)$ Å, $b = 17.521(7)$ Å, $c = 5.9704(2)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma 90.00^\circ$, $V = 1777.7(11)$ Å³, $Z = 1$, $d_{\text{ber}} = 1.488$ g/cm³, $F(000) = 816$, $\mu = 1.084$ mm⁻¹, STOE IPDS area detector diffractometer, $T = 298$ K, Mo K_α Strahlung = 0.71073 Å, θ -Bereich der Datenerfassung 2.32 – 26.17 °, gemessene Reflexe 24532 ($-20 \leq h \leq 20$, $-21 \leq k \leq 21$, $-7 \leq l \leq 7$), Reflexe/Parameter/Restraints 3512/226/1, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)^[117], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Extinktionskorrektur, Goodness-of-fit (F^2) 0.904, $R = 0.0541$, $wR = 0.0551$, grösstes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.358 und -0.173.

5.19 1-Bromferrocen-1'-carbaldehyd (**84**)^[76]



Zu einer Lösung von 1.96 g (5.7 mmol) 1,1'-Dibromferrocen (**41**)^[42] in 50 mL THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3.5 mL (5.6 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan gegeben. Nach 30 min bildet sich eine orangefarbene Suspension, zu welcher 415 mg (5.7 mmol) DMF gegeben werden. Die Reaktionsmischung wird weitere 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, dann 20 mL Wasser zugefügt und mit DEE bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Etherextrakte über Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und 1.65 g (5.6 mmol, 99 %) **84** in Form eines roten Öles erhalten, welches nach einigen Tagen unter Lagerung bei $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem Feststoff wird. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten ($^1\text{H-NMR}$).^[76]

5.20 1-Brom-1'-(2,2-dibromethenyl)ferrocen (**85**)

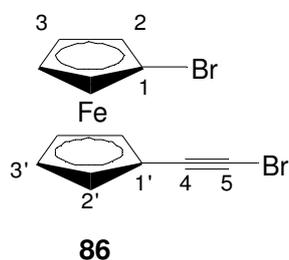


11.19 g (33.8 mmol) Tetrabrommethan, 8.85 g (33.8 mmol) Triphenylphosphin und 2.21 g (33.8 mmol) Zinkstaub werden bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 24 h gerührt und anschließend auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann werden 1.65 g (5.6 mmol) des Aldehyds **84** als Lösung in DCM in einer Portion zu der Reaktionsmischung gegeben und langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es wird weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt, dann die braune Suspension abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Der braune Rückstand wird in wenig DCM gelöst. Nach Zugabe von Hexan fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird erneut im

Rotationsverdampfer eingengt. Diese Prozedur wird noch ein weiteres Mal durchgeführt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 10:1 → 5:1). Es werden 890 mg (2.0 mmol, 36 %) 1-Brom-1'-(2,2-dibromethenyl)ferrocen (**85**) als braun-roter Feststoff erhalten (Schmp = 71 °C). Außerdem werden 750 mg (2.7 mmol, 48 %) des eingesetzten Aldehyds **84** wiedergewonnen.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3087 (w, Cp), 3027 (w, subst. Alken), 1595 (w, subst. Alken), 1034 (m, Halogen), 819 (s, subst. Alken), 679 (m, Halogen) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 4.13 (m, 2 H, Cp), 4.35 (m, 2 H, Cp), 4.41 (m, 2 H, Cp), 4.69 (m, 2 H, Cp), 7.12 (s, 1 H, 4-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 68.5 (C-2 o. C-2'), 71.2 (C-2' o. C-2), 71.5 (C-3 o. C-3'), 71.8 (C-3' o. C-3), 78.6 (C-1), 81.6 (C-1'), 84.9 (C-5), 134.4 (C-4) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}_3\text{Fe}$): Ber. 445.7604; gef. 445.7603; EA: Ber. C 32.12, H 2.02; gef. C 32.27, H 1.96.

5.21 1-Brom-1'-(bromethinyl)ferrocen (**86**)

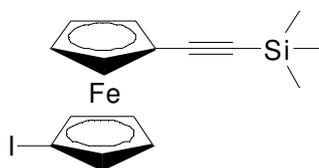


331 mg (0.74 mmol) Dibromolefin **85** werden in 20 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 0.9 mL (1.48 mmol) einer 1.7 M Kalium-*tert*-pentylat-Lösung in Toluol langsam dazugegeben, noch 10 min bei 0 °C und nach Erwärmen auf 25 °C weitere 30 min gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser und Phasentrennung wird die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer erhält man 259 mg (0.70 mmol, 95 %) an **86** als oranges Öl, welches nach 12 h bei 5 °C zu einem Feststoff wird und keiner weiteren Reinigung bedarf (Schmp = 63 °C).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3101 (w), 1657 (w), 1407 (m), 1347 (w), 1249 (w), 1201 (w), 1150 (w), 1039 (w),

1022 (m), 1006 (m), 927 (m), 870 (s, Halogen), 823 (s, Halogen) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.17 (m, 2 H, Cp), 4.24 (m, 2 H, Cp), 4.44 (m, 2 H, Cp), 4.46 (m, 2 H, Cp) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 45.5 (C-1), 67.3 (C-1'), 69.3 (C-2 o. C-2'), 71.5 (C-2' o. C-2), 72.0 (C-3 o. C-3'), 73.9 (C-3' o. C-3), 77.4 (C-5), 78.5 (C-4) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Br}_2\text{Fe}$): Ber. 365.8342; gef. 365.8343. - EA: Ber. C 39.18, H 2.19; gef. C 39.36, H 2.30.

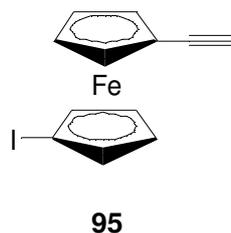
5.22 1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**94**)^[84]



94

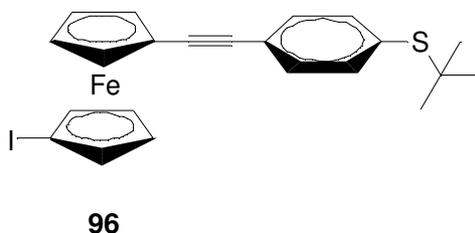
Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 4.1 g (9.3 mmol) 1,1'-Diodferrocen (**34**)^[42], 733 mg (7.5 mmol) TMSE in 20 mL DIPA und 10 mL Acetonitril werden in einem mikrowelleneigneten Schlenkkolben 90 mg (5 mol%) Kupferiodid und 327 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 300 W und 70 °C für 30 min (+ 15 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung durch eine Kieselgelsäule (3 x 3 cm) filtriert und mit DCM gewaschen. Die Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 5 cm, Hexan). Es werden 1.2 g (2.9 mmol, 40%) 1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**94**) in Form eines roten Öles erhalten. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten ($^1\text{H-NMR}$).^[84]

5.23 1-Iod-1'-ethinylferrocen (**95**)^[84]



Zu einer Lösung von 1.4 g (3.5 mmol) **94** in 50 mL THF werden bei 25 °C 4.2 mL (4.2 mol) einer 1 M TBAF-Lösung in THF gegeben. Die Reaktionsmischung wird 60 min bei 25 °C gerührt. Anschließend werden 30 mL Wasser zugegeben und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer werden 1.2 g (3.5 mmol, 100 %) 1-Iod-1'-ethinylferrocen (**95**) als rotes Öl erhalten. **95** wird für die Umsetzung zu **96** sofort weiterverwendet. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[84]

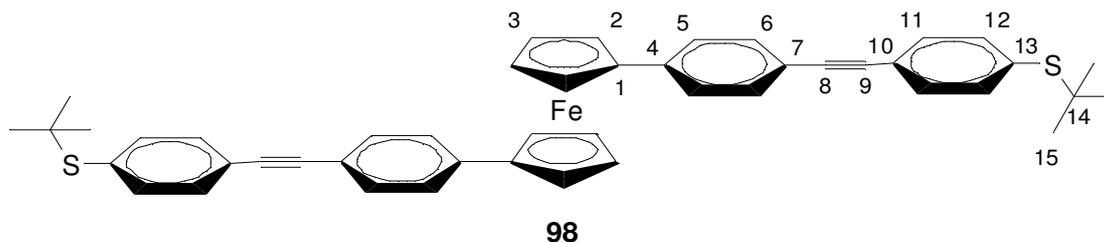
5.24 1-Iod-1'-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethinyl]ferrocen (**96**)^[34]



Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 1.2 g (3.5 mmol) 1-Ethinyl-1'-iodferrocen (**95**), 1.1 g (3.8 mmol) 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78] in 10 mL DIPA und 20 mL THF werden in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben 33 mg (5 mol%) Kupferiodid und 123 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 150 W (Einstellung "Powermax") und 75 °C für 25 min (+ 15 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden 25 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromato-

graphisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 4:1) Es werden 1.2 g (2.4 mmol, 68%) 1-Iod-1'-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (**96**) in Form eines roten Feststoffes erhalten. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten ($^1\text{H-NMR}$).^[34]

5.25 1,1'-Bis[4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (**98**)



5.25.1 Variante A:

Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 100 mg (0.26 mmol) Dialkin **77**, 167 mg (0.57 mmol) 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78] und 3 mg (5 mol%) Kupferiodid in 20 mL DIPA werden 9 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C wird die Reaktion mit 20 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung abgefangen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 2:1). Es werden 86 mg (0.12 mmol, 47 %) 1,1'-Bis[4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (**98**) als oranger Feststoff erhalten (Schmp = 229 – 240 °C).

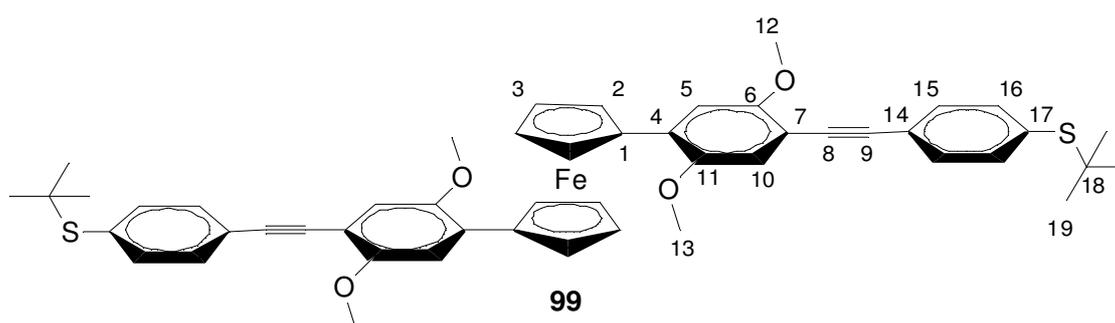
5.25.2 Variante B:

Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 100 mg (0.26 mmol) Dialkin **77**, 181 mg (0.62 mmol) 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78] und 3 mg (5 mol%) Kupferiodid in 10 mL DIPA und 10 mL Acetonitril werden 9 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 300 W und 85 °C für 60

min (+ 5 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Abkühlen auf 25 °C werden 20 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und mit 3 x 15 mL DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 2:1). Es werden 52 mg (0.07 mmol, 28 %) 1,1'-Bis[4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (**98**) als oranger Feststoff erhalten.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2959 (m), 2920 (w), 2212 (w, Alkin), 1603, (w), 1587 (w), 1524 (m), 1482 (w), 1454 (w), 1363 (m), 1260 (m), 1083 (m), 1015 (m), 832 (s), 819 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.31 (s, 18 H, 15-H), 4.28 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.49 [m, 4 H, 2 (2')-H], 7.21 – 7.23 [m, 4 H, 5 (5')-H], 7.35 – 7.37 [m, 4 H, 6 (6')-H], 7.46 – 7.48 [m, 8 H, 11 (11')-H, 12 (12')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 31.2 (C-15), 46.6 (C-14), 68.2 (C-2 o. C-3), 71.0 (C-3 o. C-2), 85.3 (C-9), 89.1 (C-8), 91.5 (C-1), 120.4 (C-7), 124.0 (C-10), 125.8 (C-5), 131.6 (C-11), 131.8 (C-6), 133.2 (C-13), 137.4 (C-12), 138.6 (C-4) ppm. - ESI-MS ($\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{FeS}_2$): Ber. 714.2077; gef. 714.2068. - EA: Ber. C 77.29, H 5.92; gef. C 76.40, H 6.44.

5.26 1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (**99**)

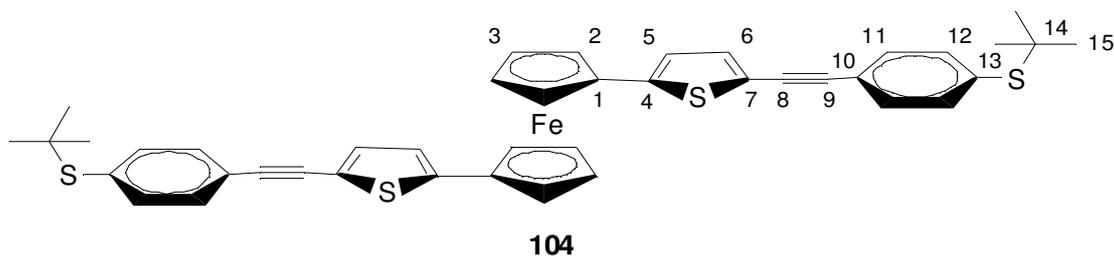


Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 184 mg (0.36 mmol) Dialkin **80**, 319 mg (1.1 mmol) 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78] und 4 mg (5 mol%) Kupferiodid in 10 mL DIPA und 10 mL Acetonitril werden 14 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid zugegeben und die Reaktionsmischung bei 300 W und 100 °C für 60 min (+ 15 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Nach

Abkühlen auf 25 °C wird die Reaktion mit 20 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung abgefangen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:2). Es werden 137 mg (0.16 mmol, 45 %) 1,1'-Bis[2,5-dimethoxy-4-(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ethinylphenyl]ferrocen (**99**) als oranger Feststoff erhalten (Schmp = 198 °C).

IR: $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2922 (m), 2852 (m), 2210 (w, Alkin), 1515 (s), 1469 (s), 1400 (m), 1215 (s), 1162 (m), 1044 (s), 856 (m), 837 (m), 807 (m), 766 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.30 (s, 18 H, 19-H), 3.78 (s, 6 H, 12-H), 3.87 (s, 6 H, 13-H), 4.27 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.68 [m, 4 H, 2 (2')-H], 6.89 (s, 2 H, 5-H), 6.91 (s, 2 H, 10-H), 7.45 – 7.49 (m, 8 H, 15 (15')-H, 16 (16')-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 31.1 (C-19), 46.6 (C-18), 55.9 (C-12), 56.6 (C-13), 70.5 (C-2 o. C-3), 70.7 (C-3 o. C-2), 83.0 (C-9), 88.0 (C-8), 92.9 (C-1), 109.9 (C-7), 112.2 (C-5), 115.9 (C-10), 124.2 (C-14), 129.0 (C-4), 131.6 (C-16), 133.0 (C-17), 137.3 (C-15), 150.7 (C-11), 154.2 (C-6) ppm. - ESI-MS ($\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{FeO}_4\text{S}_2 + \text{Na}^+$): Ber. 857.2398; gef. 857.2395. - EA: Ber. C 71.93, H 6.04; gef. C 72.05, H 6.71.

5.27 1,1'-Bis{2-[5-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethinyl)]thienyl}ferrocen (**104**)

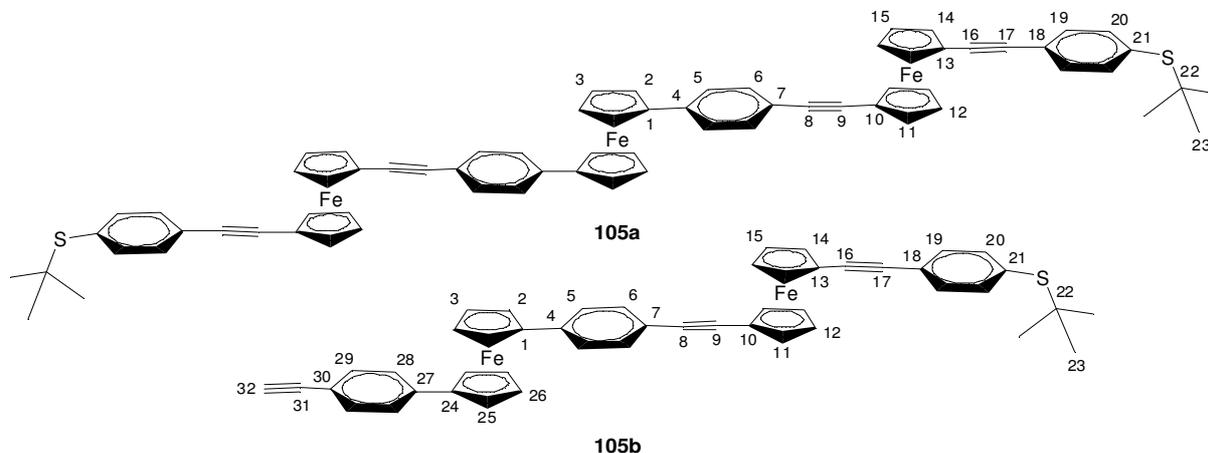


Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 62 mg (0.2 mmol) Dialkin **81** und 137 mg (0.5 mmol) 1-Iod-4-*tert*-butylsulfanylbenzol (**93**)^[78] in 10 mL DIPA und 10 mL Acetonitril werden 2 mg (5 mol%) Kupferiodid sowie 6 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid gegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei 25 °C gerührt. Die Reaktion wird mit 20 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung abgefangen, die Phasen getrennt und die

wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (desaktiviertes Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 2:1). Es werden 65 mg (0.1 mmol, 58 %) 1,1'-Bis{2-[5-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)]-thienyl}ferrocen (**104**) als oranger Feststoff erhalten (Schmp = 168 °C).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3095 (w), 2958 (m), 2921 (m), 2896 (m), 2857 (m), 2199 (m, Alkin), 1470 (m), 1427 (m), 1363 (m), 1217 (m), 1166 (m), 1039 (m), 973 (m), 830 (s), 817 (s) cm^{-1} - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.31 (s, 18 H, 15-H), 4.28 [m, 4 H, 3 (3')-H], 4.49 [m, 4 H, 2 (2')-H], 6.74 (d, $^3J_{5,6} = 3.8$ Hz, 2 H, 5-H), 7.06 (d, $^3J_{6,5} = 3.8$ Hz, 2 H, 6 -H), 7.46 [dd, 8 H, 11 (11')-H, 12 (12')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 31.2 (C-15), 46.7 (C-14), 68.7 (C-2 o. C-3), 71.0 (C-3 o. C-2), 80.9 (C-9), 85.0 (C-1), 92.9 (C-8), 120.4 (C-7), 122.7 (C-5), 123.7 (C-10), 131.3 (C-11), 133.0 (C-6), 133.3 (C-13), 137.4 (C-12), 144.2 (C-4) ppm. - ESI-MS ($\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{FeS}_4$): Ber. 726.1206; gef. 726.1212. - EA: Ber. C 69.40, H 5.27; gef. C 69.29, H 5.68.

5.28 1,1'-Bis{[4-(1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]phenyl}ferrocen (105a) und 1-{4-[1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]phenyl}-1'-(4-ethynylphenyl)ferrocen (105b)



Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 140 mg (0.36 mmol) Dialkin **77** und 399 mg (0.8 mmol) 1-Iod-1'-[4-(*tert*-Butylsulfanylphenylethynyl]ferrocen (**96**)^[34] in 20 mL DIPA werden 4 mg (5 mol%) Kupferiodid sowie 13 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid gegeben und die Reaktionsmischung bei 300 W und 100 °C für 60 min (+ 15 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Die Reaktion wird nach Abkühlen auf 25 °C mit DCM verdünnt, dann mit 20 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:1). Es werden 90 mg (0.08 mmol, 22 %) 1,1'-Bis{[4-(1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]phenyl}ferrocen (**105a**) sowie 37 mg (0.05 mmol, 13 %) 1-{4-[1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]phenyl}-1'-(4-ethynylphenyl)ferrocen (**105b**) jeweils als orange Feststoffe erhalten (Schmp = 199 °C bzw. 127 °C). Außerdem können 205 mg (0.5 mmol, 64%) 1-Iod-1'-[4-(*tert*-Butylsulfanylphenylethynyl]ferrocen (**96**)^[34] wiedergewonnen werden.

105a

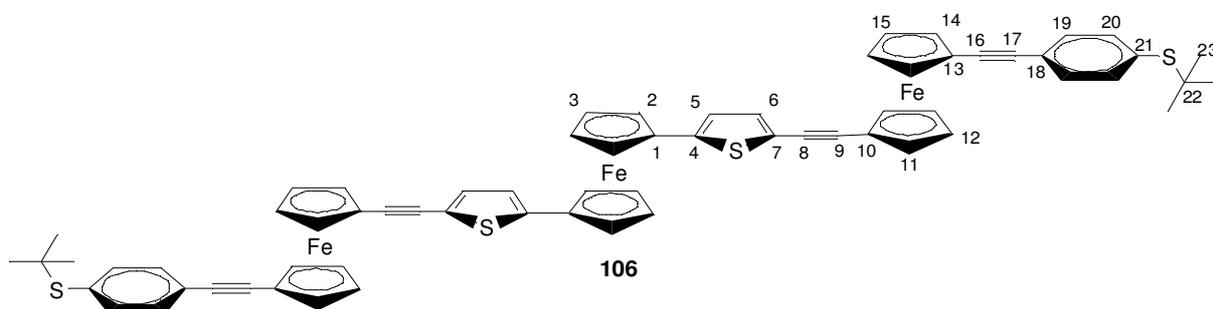
IR: $\tilde{\nu}$ = 2958 (w), 2920 (w), 2208 (w, Alkin), 1604 (w), 1530 (m), 1454 (w), 1417 (w), 1364

(m), 1281 (w), 1163 (w), 1088 (w), 1027 (m), 1016 (m), 919 (m), 832 (s), 820 (s), 731 (m) cm^{-1} - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.29 (s, 18 H, 23-H), 4.24 (m, 4 H, Cp), 4.32 – 4.36 (m, 8 H, Cp), 4.46 (m, 4 H, Cp), 4.56 – 4.57 (m, 8 H, Cp), 7.21 [d, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 4 H, 5 (5')-H], 7.31 [d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 4 H, 6 (6')-H], 7.41 [dd, 8 H, 19 (19')-H, 20 (20')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 31.1 (C-23), 46.5 (C-22), 66.7 (C-10 o. C-13), 67.4 (C-13 o. C-10), 68.2 (Cp), 71.2 (Cp), 71.4 (Cp), 73.1 (Cp), 73.2 (Cp), 85.3 (C-1), 86.2 (quart., Alkin), 87.1 (quart., Alkin), 87.4 (quart., Alkin), 89.3 (quart., Alkin), 121.2 (C-7), 124.4 (C-18), 125.8 (C-5), 131.5 (C-6), 131.6 (C-20), 132.6 (C-21), 137.3 (C-19), 138.4 (C-4) ppm. - APCI-MS ($\text{C}_{70}\text{H}_{58}\text{Fe}_3\text{S}_2$): Ber. 1130.2028; gef. 1130.2037. - EA: Ber. C 74.35, H 5.17; gef. C 74.49, H 5.53.

105b

IR: $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2154 (m, Alkin), 1605 (w), 1523 (m), 1415 (w), 1246 (s), 1106 (w), 1004 (w), 835 (s), 758 (s), 731 (s), 666 (m) cm^{-1} - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.29 (s, 9 H, 23-H), 3.13 (s, 1 H, 32-H), 4.24 – 4.26 (m, 4 H, Cp), 4.34 – 4.35 (m, 2 H, Cp), 4.37 – 4.38 (m, 2 H, Cp), 4.46 – 4.47 (m, 4 H, Cp), 4.57 – 4.59 (m, 4 H, Cp), 7.17 (d, 2 H, Ar-H), 7.22 (d, 2 H, Ar-H), 7.28 (d, 2 H, Ar-H), 7.35 (d, 2 H, Ar-H), 7.44 [dd, 4 H, 19 (19')-H, 20 (20')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 31.1 (C-23), 46.5 (C-22), 66.7 (C-10 o. C-13), 67.5 (C-13 o. C-10), 68.1 (Cp), 68.2 (Cp), 71.0 (Cp), 71.1 (Cp), 71.2 (Cp), 71.4 (Cp), 73.1 (Cp), 73.2 (Cp), 77.3 (C-24) 84.2 (C-32), 85.0 (C-1), 85.4 (quart., Alkin), 86.2 (quart., Alkin), 87.1 (quart., Alkin), 87.4 (quart., Alkin), 89.3 (quart., Alkin), 119.4 (C-30), 121.2 (C-7), 124.4 (C-18), 125.70 (C-6 o. C-29), 125.73 (C-29 o. C-6), 131.48 (C-5 o. C-28), 131.54 (C-19), 132.3 (C-28 o. C-5), 132.6 (C-21), 137.3 (C-20), 137.9 (C-4 o. C-27), 139.2 (C-27 o. C-4) ppm.

5.29 1,1'-Bis{2-[5-(1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]-thienyl}ferrocen (106)

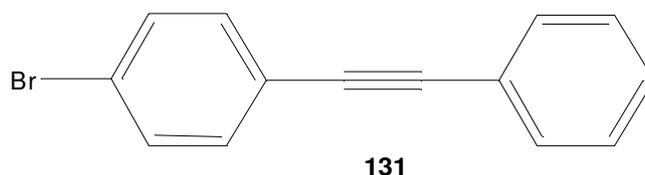


Zu einer mittels FPT-Technik-entgasten Lösung von 73 mg (0.2 mmol) Dialkin **81** und 202 mg (0.4 mmol) 1-Iod-1'-[4-(*tert*-Butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (**96**)^[34] in 20 mL DIPA werden 2 mg (5 mol%) Kupferiodid sowie 6 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben und die Reaktionsmischung bei 300 W und 100 °C für 60 min (+ 15 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Die Reaktion wird nach Abkühlen auf 25 °C mit DCM verdünnt, dann mit 20 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird auf Kieselgel gezogen und säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:1). Es werden 15 mg (0.014 mmol, 7 %) 1,1'-Bis{2-[5-(1-(4-*tert*-butylsulfanylphenylethynyl)-1'-ethynylferrocenyl]thienyl}ferrocen (**106**) als oranger Feststoff erhalten (Schmp = 186 °C). **96** wird zu 74 % zurückgewonnen.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3072 (w), 2957 (m), 2921 (m), 2852 (m), 2213 (w), 1727 (w), 1542 (w), 1468 (m), 1421 (m), 1364 (m), 1165 (m), 1029 (m), 1018 (m), 973 (m), 911 (m), 862 (m), 839 (s), 816 (s), 801 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, 18 H, 22-H), 4.24 (m, 4 H, Cp), 4.33 – 4.36 (m, 8 H, Cp), 4.44 (m, 4 H, Cp), 4.55 – 4.58 (m, 8 H, Cp), 6.70 (d, $^3J_{5,6}$ = 3.8 Hz, 2 H, 5-H), 6.93 (d, $^3J_{6,5}$ = 3.8 Hz, 2 H, 6-H), 7.44 [dd, 8 H, 18 (18')-H, 19 (19')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 31.1 (C-23), 46.5 (C-22), 66.8 (C-10 o. C-13), 67.0 (C-13 o. C-10), 68.7 (Cp), 71.3 (Cp), 71.3 (Cp), 71.4 (Cp), 73.1 (C-2 o. C-3), 73.2 (C-3 o. C-2), 80.4 (quart., Alkin), 80.8 (quart., Alkin), 86.3 (C-1), 89.2 (quart., Alkin), 91.5 (quart., Alkin), 121.3 (C-7), 122.7 (C-5), 124.4 (C-18), 131.5 (C-19), 132.1 (C-6), 132.6 (C-21),

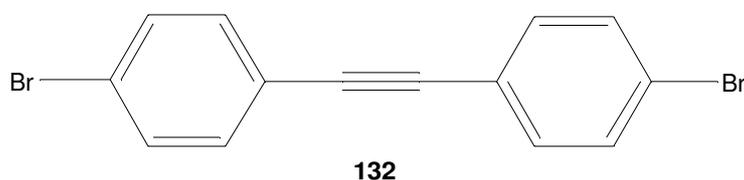
137.3 (C-20), 143.3 (C-4) ppm. - ESI-MS ($C_{66}H_{54}Fe_3S_4$): Ber. 1142.1157; gef. 1142.1124.

5.30 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (**131**)^[102]



Zu einer mittels FPT-Technik entgasten Lösung von 3.5 g (12.4 mmol) 1-Iod-4-brombenzol und 59 mg (3 mol%) Kupferiodid in 60 mL TEA werden 1.26 g (12.4 mmol) Phenylethin sowie 217 mg (3 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich und wird noch ca. 10 min gerührt. Die weitere Reaktion erfolgt in einem Mikrowellenreaktor bei 300 W und 70 °C für 15 min (+ 10 min Ramptime). Nach Verdünnen der abgekühlten Mischung mit DCM werden 50 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit 3 x 25 mL DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Die anschließende säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, 30 x 5 cm, PE) liefert 2.97 g (11.5 mmol, 93 %) an **131** als farblosen Feststoff. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (1H -NMR).^[102]

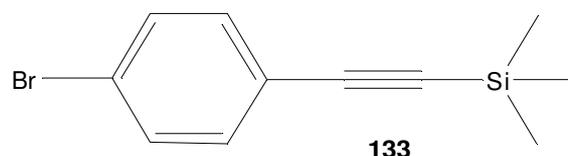
5.31 1,2-Bis(4-bromphenyl)ethin (**132**)^[103]



Zu einer Lösung von 5.0 g (17.7 mmol) 1-Iod-4-brombenzol, 337 mg (10 mol%) Kupferiodid und 744 mg (6 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid in 90 mL Toluol werden 15.8 mL (106 mmol) DBU sowie 868 mg (8.8 mmol) TMSE und zuletzt 127 mg (7.1 mmol) Wasser gegeben. Das Reaktionsgefäß wird mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt und 20 h

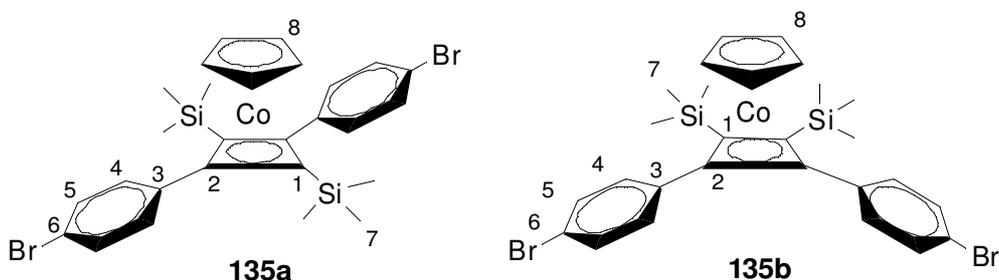
bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe von 60 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung erfolgt Extraktion der wässrigen Phase mit 3 x 30 mL DCM und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Die anschließende säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, 30 x 5 cm, PE) liefert 2.1 g (6.3 mmol, 71 %) an **132** als farblosen Feststoff. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[103]

5.32 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**)^[104]



Zu einer mittels FPT-Technik entgasten Lösung von 4.0 g (14.1 mmol) 1-Iod-4-brombenzol und 240 mg (9 mol%) Kupferiodid in 60 mL TEA und 25 mL Toluol werden 1.39 g (14.1 mmol) TMSE sowie 290 mg (3 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird bei 300 W und 70 °C für 10 min (+ 10 min Ramptime) in einem Mikrowellenreaktor gerührt. Nach Zugabe von 75 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung erfolgt nach Phasentrennung Extraktion der wässrigen Phase mit 3x 30 mL DCM und Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Die anschließende säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, 30 x 5 cm, PE/DCM 5:1) liefert 3.2 g (12.6 mmol, 89 %) an **133** als farblosen Feststoff. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten (¹H-NMR).^[104]

5.33 (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**135a**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(trimethylsilyl)-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**135b**)



Zu einer siedenden Lösung von 1.32 g (5.2 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**)^[104] in 50 mL entgastem Xylol (Isomerengemisch) werden 470 mg (2.6 mmol) Dicarboxylcyclopentadienylcobalt (**12**)^[25] langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wird das Xylol i. V. entfernt. Zum Rückstand werden Kieselgel und DCM gegeben. Das DCM wird dann i. V. wieder entfernt. Der resultierende gelb-grüne Feststoff wird säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE). Es wird ein 1.3 : 1-Isomerengemisch **135 a/b** erhalten, welches auch nach erneuter Säulenchromatographie nicht zu trennen ist. Außerdem werden 528 mg (2.1 mmol, 40 %) 1-(4-Bromphenyl)-2-(trimethylsilyl)ethin (**133**) wiedergewonnen. Umkristallisationsexperimente aus PE lieferten 294 mg (0.5 mmol, 18 %) (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**135a**) (Schmp = 191 °C).

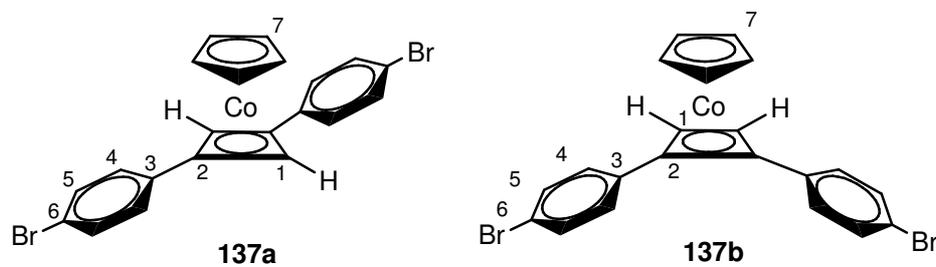
135a

IR: $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2923(m), 1588 (w), 1489 (m), 1394 (m), 1247 (s), 1074 (s), 1007 (s), 811 (s), 734 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.12 (s, 18 H, 7-H), 4.82 (s, 5 H, 8-H), 7.19 [d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 4 H, 4 (4')-H], 7.32 [d, $^3J_{4,3}$ = 8.2 Hz, 4 H, 5 (5')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 1.2 (C-7), 68.8 (C-1), 81.3 (C-8), 88.0 (C-2), 119.8 (C-6), 130.7 (C-4 o. C-5), 130.9 (C-5 o. C-4), 138.0 (C-3) ppm. - MS: 557 (9) [M^+ – Trimethylsilyl], 379 (31), 378 (63), 377 (30), 376 (60), 298 (13), 297 (20), 296 (52), 295 (40), 294 (68), 241 (8), 240 (10), 239 (40), 238 (13), 237 (22), 223 (47), 124 (48) [CpCo^+], 73 (100) [Trimethylsilyl $^+$], 59 (10) [Co^+]. - EA: Ber. C 51.44, H 4.96; gef. C 52.59, H 5.18.

135b

IR: $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2923(m), 1588 (w), 1489 (m), 1394 (m), 1247 (s), 1074 (s), 1007 (s), 811 (s), 734 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.19 (s, 18 H, 7-H), 4.78 (s, 5 H, 8-H), 7.09 [d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 4 H, 4 (4')-H], 7.34 [d, $^3J_{4,3}$ = 8.2 Hz, 4 H, 5 (5')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 1.8 (C-7), 66.6 (C-1), 81.3 (C-8), 87.5 (C-2), 119.9 (C-6), 130.8 (C-4 o. C-5), 130.9 (C-5 o. C-4), 136.4 (C-3) ppm.

5.34 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**137a**) und $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,2-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**137b**)



Zu einer Lösung von 2 mL (2.0 mmol) einer 1 M TBAF-Lösung in THF in 10 mL DMSO wird eine Lösung von 637 mg (1.0 mmol) des Isomerengemisches **135a/b** in 15 mL THF bei 25 °C gegeben und 12 h gerührt. Nach Zugabe von 25 mL Wasser und Phasentrennung wird die wässrige Phase mit 3 x 10 mL DCM extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe II-III, 30 x 3 cm, PE). Es werden 120 mg (0.25 mmol, 25 %) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,2-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**137b**) als gelb-braunen Feststoff (Schmp = 146 °C) sowie 239 mg (0.49 mmol, 49 %) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(4-bromphenyl)-cyclobutadien}]cobalt$ (**137a**) als gold-braunen Feststoff erhalten (Schmp = 263 °C).

137a

IR: $\tilde{\nu}$ = 2922 (m, CH_3), 2851 (m), 1496 (m), 1399 (m), 1259 (w), 1192 (w), 1105 (m), 1095 (m), 1067 (s), 1003 (s), 970 (m), 821 (s), 805 (s), 771 (s), 731 (s), 708 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.58 (s, 5 H, 7-H), 4.86 (s, 2 H, 1-H), 7.04 [d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 4 H, 4

(4')-H], 7.29 [d, ${}^3J_{4,3} = 8.5$ Hz, 4 H, 5 (5')-H] ppm. - ${}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): $\delta = 53.7$ (C-1), 72.6 (C-2), 81.0 (C-7), 119.0 (C-6), 126.0 (C-5), 131.7 (C-4), 137.5 (C-3) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Co}$): Ber. 483.8872; gef. 483.8874.

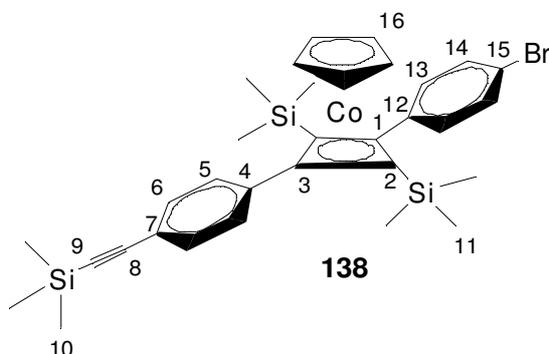
137b

IR: $\tilde{\nu} = 2921$ (m, CH_3), 2851 (m), 1512 (m), 1491 (m), 1259 (w), 1192 (w), 1109 (m), 1095 (m), 1068 (s), 1004 (s), 971 (m), 811 (s), 760 (m), 722 (s), 707 (s) cm^{-1} . - ${}^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.35$ (s, 2 H, 1-H), 4.70 (s, 5 H, 7-H), 7.24 [d, ${}^3J_{3,4} = 8.5$ Hz, 4 H, 4 (4')-H], 7.33 [d, ${}^3J_{4,3} = 8.5$ Hz, 4 H, 5 (5')-H] ppm. - ${}^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): $\delta = 56.4$ (C-1), 74.5 (C-2), 81.0 (C-7), 119.4 (C-6), 128.3 (C-5), 131.6 (C-4), 137.6 (C-3) ppm. - HR-MS ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Co}$): Ber. 483.8872; gef. 483.8873. - EA: Ber. C 51.89, H 3.11; gef. C 52.54, H 3.58.

5.34.1 Kristallstrukturanalyse von 137a:

Kristalle wurden durch langsame Verdunstung aus einer DCM-Lösung bei 25 °C erhalten. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Co}$, Kristallform gelbe Rhomben Molekulargewicht 486.08 g/mol, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $P 2_1 a b$ (Nr. 29), $a = 7.734(2)$ Å, $b = 10.186(4)$ Å, $c = 23.237(7)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma 90.00^\circ$, $V = 1830.4(11)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.764$ g/cm³, $F(000) = 952$, $\mu = 5.302$ mm⁻¹, STOE IPDS area detector diffractometer, $T = 298$ K, Mo K_α Strahlung = 0.71073 Å, θ -Bereich der Datenerfassung 2.18 – 26.13 °, gemessene Reflexe 23427 ($-9 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 12$, $-28 \leq l \leq 28$), Reflexe/Parameter/Restraints 3614/218/1, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)^[117], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Extinktionskorrektur, Goodness-of-fit (F^2) 0.910, $R = 0.0651$, $wR = 0.0805$, grösstes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.291 und -0.501.

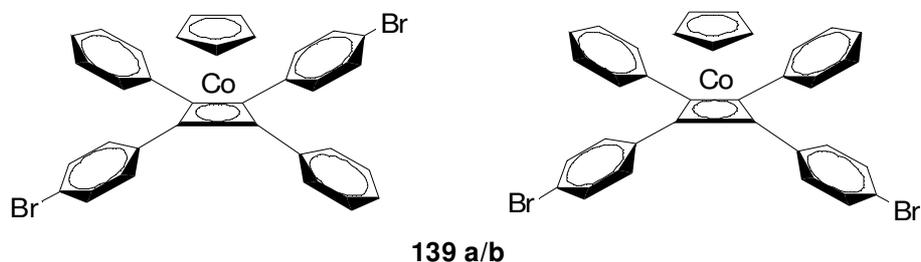
5.35 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-(4-bromphenyl)-4-(4-trimethylsilylethynylphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**138**)



Zu einer entgasten Lösung von 150 mg (0.24 mmol) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**135a**) und 4 mg (10 mol%) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 mL TEA werden nacheinander 93 mg (0.95 mmol) TMSE und 14 mg (10 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 d bei 60 °C gerührt, nach dem Abkühlen mit 25 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE) werden 49 mg (0.08 mmol, 32 %) $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(trimethylsilyl)-2-(4-bromphenyl)-4-(4-trimethylsilylethynylphenyl)cyclobutadien}]cobalt$ (**138**) als gold-gelben Feststoff erhalten (Schmp. = 128 °C). Außerdem können 45 mg (0.07 mmol, 30 %) des eingesetzten Bromids **135a** wiedergewonnen werden.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2956 (m, CH_3), 2157 (m, Alkin) 1494 (m), 1406 (w), 1246 (s), 1074 (w), 1004 (m), 837 (s), 809 (s), 757 (m), 729 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.11 (s, 18 H, 11-H), 0.25 (s, 9 H, 10-H), 4.80 (s, 5 H, 16-H), 7.18 – 7.26 (m, 4 H, Ar-H), 7.30 – 7.31 (m, 4 H, Ar-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 0.1 (C-10), 1.2 (C-11), 68.9 (C-2), 81.3 (C-16), 88.2 (C-1 o. C-3), 88.4 (C-3 o. C-1), 94.5 (C-8), 105.6 (C-9), 119.8 (C-7 o. C-15), 1120.5 (C-15 o. C-7), 129.1 (Ar), 130.7 (Ar), 131.0 (Ar), 131.3 (Ar), 138.1 (C-4 o. C-12), 139.8 (C-12 o. C-4) ppm. - MS: 394 (100) [CpCo^+ + $\text{TMS-C}\equiv\text{C-Ph-C}\equiv\text{C-TMS}$], 378 (33) [CpCo^+ + $\text{BrPh-C}\equiv\text{C-TMS}$], 376 (32) [CpCo^+ + $\text{BrPh-C}\equiv\text{C-TMS}$], 296 (24) [CpCo^+ + $\text{Ph-C}\equiv\text{C-TMS}$], 294 (17) [CpCo^+ + $\text{Ph-C}\equiv\text{C-TMS}$], 255 (28) [$\text{BrPh-C}\equiv\text{C-TMS}$], 124 (33) [CpCo^+], 73 (93) [Trimethylsilyl^+]. - EA: Ber. C 59.33, H 6.22; gef. C 58.99, H 6.31.

5.36 (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]-cobalt (139a) und (η^5 -Cyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (139b)

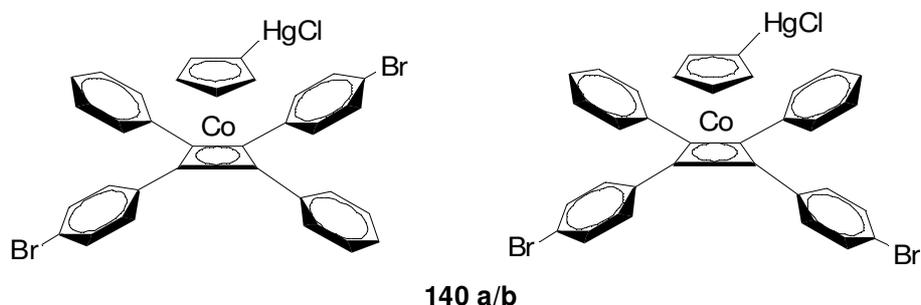


Zu einer siedenden Lösung von 2.57 g (10.0 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (**131**)^[102] in 50 mL entgastem Xylol (Isomerengemisch) werden 900 mg (5.0 mmol) Dicarboxylcyclopentadienylcobalt (**12**)^[25] langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wird das Xylol i. V. entfernt. Zum Rückstand werden Kieselgel und DCM gegeben. Das DCM wird dann i. V. wieder entfernt. Der resultierende gelb-grüne Feststoff wird säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE). Es wird ein Isomerengemisch **139 a/b** erhalten, welches auch nach erneuter Säulenchromatographie nicht zu trennen ist.

139a/b

¹H-NMR (400 MHz, *d*₆-Aceton): δ = 4.70 (s, 5 H, 11-H), 7.24 – 7.42 (m, 18 H, Ph-H) ppm. -
¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, *d*₆-Aceton): δ = 74.5 (Cb), 74.6 (Cb), 76.1 (Cb), 76.2 (Cb), 84.2 (Cp), 120.3 (Ph), 120.4 (Ph), 127.5 (Ph), 127.6 (Ph), 129.0 (Ph), 129.1 (Ph), 129.6 (Ph), 129.8 (Ph), 131.2 (Ph), 131.4 (Ph), 132.0 (Ph), 132.1 (Ph), 136.5 (Ph), 136.6 (Ph), 136.7 (Ph) ppm.

5.37 $(\eta^5\text{-Chloromercuricyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenyl-cyclobutadien}]cobalt$ (**140a**) und $(\eta^5\text{-Chloromercuricyclopentadienyl})[\eta^4\text{-1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien}]cobalt$ (**140b**)

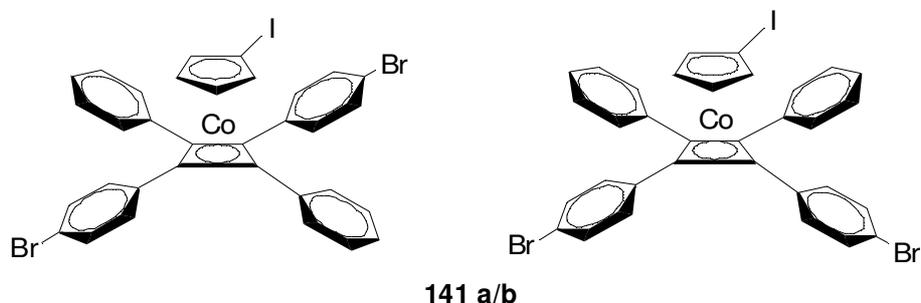


Zu einer Lösung von 530 mg (0.8 mmol) Isomerengemisch **139a/b** in 15 mL DCM werden 93 mg (0.29 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und ein Tropfen konz. Perchlorsäure gegeben. Die Mischung wird 15 min gerührt, und es werden 70 mg (1.66 mmol) LiCl zugegeben. Nach weiteren 15 min wird ein Überschuss an Natriumcarbonat (273 mg) sowie Natriumsulfat zum Trocknen zugefügt. Die Reaktionslösung wird über eine kurze Säule (Aluminiumoxid, basisch) gegeben. Nach erneuter säulenchromatographischer Trennung werden 176 mg (0.2 mmol, 69 %) **140a/b** als Isomerengemisch erhalten.

140a/b

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.68 - 4.69$ (m, 2 H, Cp), 4.85 – 4.86 (m, 2 H, Cp), 7.27 – 7.30 (m, 14 H, Ph-H), 7.34 – 7.39 (m, 4 H, Ph-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): $\delta = 74.5$ (Cb), 74.6 (Cb), 75.9 (Cb), 76.1 (Cb), 84.3 (Cp), 88.7 (Cp), 120.7 (Ph), 120.8 (Ph), 127.4 (Ph), 128.7 (Ph), 128.9 (Ph), 130.1 (Ph), 130.3 (Ph), 131.8 (Ph), 135.2 (Ph), 135.3 (Ph), 135.5 (Cp), 135.7 (Ph) ppm.

5.38 (η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,3-bis(4-bromphenyl)-2,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (**141a**) und (η^5 -Iodocyclopentadienyl)[η^4 -1,2-bis(4-bromphenyl)-3,4-diphenylcyclobutadien]cobalt (**141b**)

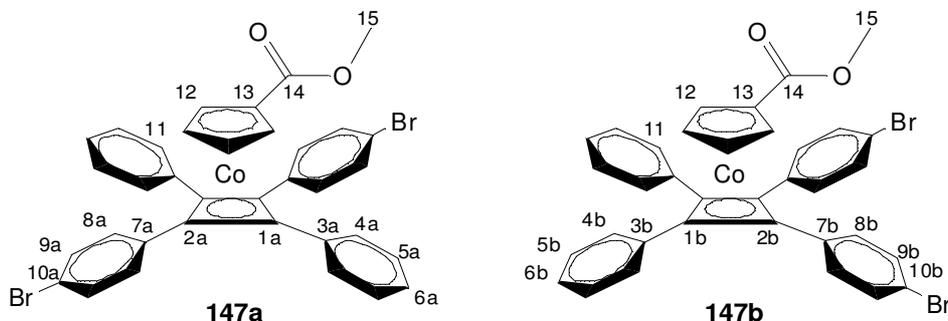


Zu einer Lösung von 161 mg (0.18 mmol) **140a/b** in Chloroform wird langsam eine ges. Lösung von Iod in Chloroform ($c = 0.06$ mol/L) zugegeben, bis die Dunkelfärbung für 0.5 min bestehen bleibt. Dann wird nacheinander mit 2 x 20 mL einer 0.01 M Lösung von Natriumthiosulfat und 20 mL Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Die säulenchromatographische Trennung (Aluminiumoxid, 10 x 3 cm, Toluol) ergibt 114 mg (0.15 mmol, 81 %) eines Isomerengemisches von **141a/b** als gelben Feststoff (Schmp. = 95 °C).

141a/b

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.55 - 4.56$ (m, 2 H, Cp), 4.75 - 4.76 (m, 2 H, Cp), 7.25 - 7.40 (m, 18 H, Ph-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): $\delta = 47.8$ (quart., Cp), 74.9 (Cb), 75.2 (Cb), 76.4 (Cb), 76.6 (Cb), 85.3 (Cp), 89.6 (Cp), 120.4 (Ph), 120.5 (Ph), 125.4 (Cp), 127.0 (Ph), 127.1 (Ph), 128.3 (Ph), 128.4 (Ph), 129.1 (Ph), 129.2 (Ph), 130.4 (Ph), 130.5 (Ph), 131.4 (Ph), 131.5 (Ph), 134.3 (Ph), 134.4 (Ph), 134.7 (Ph), 134.8 (Ph) ppm.

5.39 (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,3-diphenyl-2,4-bis(4-bromphenyl)-cyclobutadien]cobalt (**147a**) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2-diphenyl-3,4-bis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**147b**)

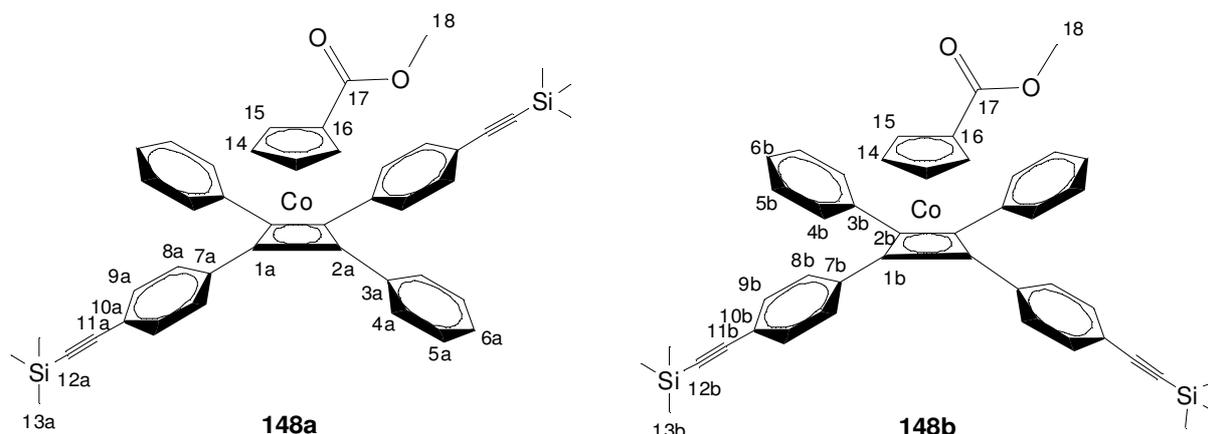


Zu einer Lösung von 2.24 g (2.5 mmol) Tris(triphenylphosphin)cobalt(I)chlorid (**16**)^[28] in 25 mL entgastem Toluol wird eine Lösung von 572 mg (3.9 mmol) (Methoxycarbonyl)cyclopentadienylnatrium (**134**)^[109] in 1.5 mL THF bei 25 °C gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich von grün/braun nach dunkelrot. Es wird 30 min bei 25 °C gerührt. Dann wird eine Lösung von 1.31 g (5.1 mmol) 1-(4-Bromphenyl)-2-phenylethin (**131**)^[102] in 15 mL Toluol zugefügt und die Mischung unter Rückfluß 22 h gekocht. Nach Abkühlen wird das Toluol i. V. entfernt. Zum Rückstand werden Kieselgel und DCM gegeben. Das DCM wird dann i. V. wieder entfernt. Der resultierende gelb-grüne Feststoff wird säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 4:1 → 2:1). Es werden 888 mg (1.3 mmol, 50 %) eines Isomerengemisches **147 a/b** erhalten (Schmp. = 156 °C), welches sich durch weitere SC nicht trennen ließ.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3642 (w), 3056 (w), 2948 (w), 1709 (s, C=O), 1493 (s), 1466 (s), 1280 (s), 1140 (s), 1008 (s), 824 (s), 774 (m), 751 (m), 697 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, d_6 -Aceton): δ = 3.27 (s, 3 H, 15-H), 4.93 – 4.94 [m, 2 H, 11 (11')-H o. 12 (12')-H], 5.20 – 5.21 [m, 2 H, 12 (12')-H o. 11 (11')-H], 7.26 – 7.31 (m, 10 H, Ph-H), 7.32 – 7.33 (m, 8 H, Ph-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, d_6 -Aceton): δ = 51.5 (C-15), 75.7 (Cb), 75.9 (Cb), 77.5 (Cb), 77.7 (Cb), 85.4 (C-11 o. C-12), 87.5 (C-12 o. C-11), 87.7 (C-13), 120.9 (quart., Ph), 121.0 (quart., Ph), 128.0 (Ph), 128.1 (Ph), 129.1 (Ph), 129.2 (Ph), 129.6 (Ph), 129.7 (Ph), 131.2 (Ph), 131.4 (Ph), 132.1 (Ph), 132.2 (Ph), 135.1 (quart., Ph), 135.2 (quart., Ph), 135.25 (quart., Ph), 135.3 (quart., Ph), 166.4 (C-14) ppm. - MS: 573 (7) [$\text{CoCbPh}_2(\text{PhBr})_2^+$], 514 (11) [$\text{CbPh}_2(\text{PhBr})_2^+$], 256 (74) [$\text{BrPh-C}\equiv\text{C-Ph}^+$], 178 (93) [$\text{BrPh-C}\equiv\text{CH}^+$ o. $\text{CpCoCO}_2\text{Me}^+$], 154 (48), 152 (47), 124

(100) [CpCo⁺], 59 (Co⁺). - EA: Ber. C 60.37, H 3.62; gef. C 61.56, H 3.89.

5.40 (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,3-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-2,4-diphenylcyclobutadien}cobalt (**148a**) und (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl){ η^4 -1,2-bis[4-(trimethylsilylethynyl)phenyl]-3,4-diphenylcyclobutadien}cobalt (**148b**)

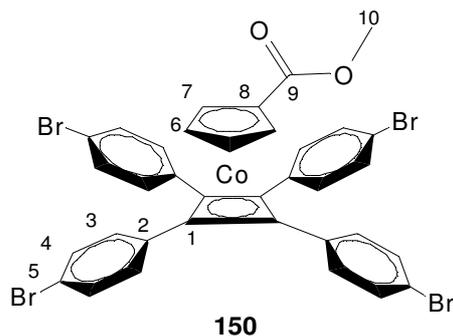


Zu einer entgasten Lösung von 485 mg (0.7 mmol) des Isomerengemisches **147a/b** in 30 mL TEA werden 14 mg (10 mol%) Cu(OAc)₂·H₂O, 25 mg (5 mol%) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 686 mg (7.0 mmol) TMSE gegeben. Die Reaktionsmischung wird 26 h bei 90 °C gerührt, nach dem Abkühlen mit 25 mL ges. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und mit DCM bis zur Farblosigkeit extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und mehrfacher Säulenchromatographie (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/EE 10:1, DCM/EE 10:1) werden 400 mg (0.5 mmol, 32 %) eines Isomerengemisches von **148** als gold-gelben Feststoff erhalten (Schmp. = 113 °C).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3642 (w), 3056 (w), 2948 (w), 1709 (s, C=O), 1493 (s), 1466 (s), 1280 (s), 1140 (s), 1008 (s), 824 (s), 774 (m), 751 (m), 697 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, *d*₆-Aceton): δ = 0.25 (s, 18 H, 13-H), 3.27 (s, 3 H, 18-H), 4.90 [m, 2 H, 14 (14')-H o. 15 (15')-H], 5.19 [m, 2 H, 15 (15')-H o. 14 (14')-H], 7.26 – 7.30 (m, 10 H, Ph-H), 7.31 – 7.34 (m, 8 H, Ph-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, BB, DEPT, *d*₆-Aceton): δ = 0.0 (C-13), 51.5 (C-18), 76.0 (Cb), 76.3 (Cb), 77.8 (Cb), 78.1 (Cb), 85.3 (C-14 o. C-15), 87.4 (C-15 o. C-14), 87.7 (C-16), 95.2 (quart., Alkin), 95.3 (quart., Alkin), 106.3 (quart., Alkin), 122.1 (quart., Ph), 128.0 (quart., Ph), 129.1

(Ph), 129.2 (Ph), 129.3 (Ph), 129.5 (Ph), 129.6 (Ph), 129.8 (Ph), 132.4 (Ph), 135.2 (quart., Ph), 135.3 (quart., Ph), 136.9 (quart., Ph), 166.3 (C-17) ppm.

5.41 (η^5 -Methoxycarbonylcyclopentadienyl)[η^4 -1,2,3,4-tetrakis(4-bromphenyl)cyclobutadien]cobalt (**150**)



Zu einer Lösung von 2.65 g (3.0 mmol) Tris(triphenylphosphin)cobalt(I)chlorid^[28] (**16**) in 25 mL entgastem Toluol wird eine Lösung von 439 mg (3.0 mmol) (Methoxycarbonyl)cyclopentadienylnatrium (**134**)^[109] in 1.5 mL THF bei 25 °C gegeben. Die Reaktionsmischung färbt sich von grün/braun nach dunkelrot. Es wird 30 min bei 25 °C gerührt. Dann wird eine Suspension von 2.11 g (6.3 mmol) 1,2-Bis(4-bromphenyl)ethin^[103] (**132**) in 20 mL Toluol/Xylol (1:1) zugefügt und die Mischung unter Rückfluß 15 h gekocht. Nach Abkühlen werden die Lösungsmittel i. V. entfernt. Zum Rückstand werden Kieselgel und DCM gegeben. Das DCM wird dann i. V. wieder entfernt. Der resultierende Feststoff wird säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel, 30 x 3 cm, PE/DCM 5:1). Es werden 623 mg (0.7 mmol, 24 %) **150** erhalten (Schmp. = 252 °C). Außerdem können 458 mg (0.9 mmol, 30 %) von Alkin **132** wiedergewonnen werden.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3090 (w), 3056 (w), 2948 (w), 1712(s, C=O), 1491 (s), 1463 (m), 1365 (m), 1281 (s), 1140 (s), 1068 (s), 1006 (s), 976 (m), 898 (m), 818 (s), 771 (s), 736 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.29 (s, 3 H, 10-H), 4.74 (m, 2 H, 6-H), 5.14 (m, 2 H, 7-H), 7.23 [d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 8 H, 3 (3')-H], 7.37 [d, $^3J_{4,3}$ = 8.2 Hz, 8 H, 4 (4')-H] ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, BB, DEPT, CDCl_3): δ = 51.5 (C-10), 75.3 (C-1), 84.7 (C-6 o. C-7), 86.7 (C-7 o. C-6), 86.8 (C-8), 121.1 (C-5), 130.2 (C-3 o. C-4), 131.7 (C-4 o. C-3), 133.5 (C-2), 166.2 (C-9) ppm. -

EA: Ber. C 49.22, H 2.71; gef. C 50.22, H 2.96.

6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Jack St. Clair Kilby, *ChemPhysChem*, **2001**, 2, 482-489.
- [2] a) <http://www.intel.com/technology/architecture-silicon/45nm-core2/index.htm> ;
b) http://www.amd.com/us-en/0,,3715_15503,00.html?redir=45nm01 (04.07.2008).
- [3] G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, 38, 38.
- [4] G. E. Moore, Rede auf dem Intel Developer Forum, 15.-17. Oktober 2007.
- [5] <http://www.smt.zeiss.com/c12567b0003bdcdd/ContentsFrame/648c84d0346d7321c1256fc4004d19fc> (06.08.2008).
- [6] a) B. Wu, A. Kumar, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2007**, 25 (6), 1743-1761; b) U. Stamm, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2004**, 37, 3244-3253; c) <http://www.worldofphotonics.net/link/de/19632828> (06.08.2008).
- [7] D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature*, **1999**, 399, 358.
- [8] R. Feynman hielt diesen Vortrag mit dem Titel „There's Plenty of Room at the Bottom“ am 29. Dezember 1959 auf dem jährlichen Treffen der American Physical Society am California Institute of Technology (Caltech Rede).
- [9] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277-283.
- [10] R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 950-957.
- [11] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, M. Mayor, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2005**, 102, 8815-8820.
- [12] a) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.*, **2002**, 114, 4556-4579; b) H. B. Weber, M. Mayor, *Phys. Unserer Zeit*, **2003**, 34, 272-278.
- [13] a) J. W. Ciszek, J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5684-5690; b) K. L. Chandra, S. Zhang, C. B. Gorman, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 7120-7132; c) J. M. Tour, *Molecular Electronics: Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming*, World Scientific, New Jersey, 2003
- [14] a) J. Moreland, J. W. Ekin, *J. Appl. Phys.*, **1985**, 58, 3888; b) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science*, **1997**, 278, 252-254; c) Uni Nova, *Wissenschafts-magazin der Universität Basel*, 103, Juli 2006, 23 (NFS Basel).
- [15] a) G. Esen, M. S. Fuhrer, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87 (26), 263101; b) G. Gardinowski, J. Schmeidel, H. Pfnür, T. Block, C. Tegenkamp, *Appl. Phys. Lett.*,

- 2006**, 89, 063120.
- [16] J. Schmeidel, *Diplomarbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2006**.
- [17] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039.
- [18] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [19] a) G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126; b) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7, 377-379.
- [20] weitere Metallocene: Ru: G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 6146; Co: G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 71, **1952**, 74, 6148; Cr: G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 209; Ni: G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 1011; G. Wilkinson, P. L. Pauson, F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 1970; Rh, Ir: F. A. Cotton, R. O. Whipple, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3586; Mg, Mn: G. Wilkinson, F. A. Cotton, *Chem. Ind. (London)*, **1954**, 11, 307; Mo, W: F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.*, **1954**, 9B, 417; F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.*, **1954**, 9B, 453; Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Er, Yb: J.M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 42; Zn: E. O. Fischer, H. P. Hoffmann, A. Treiber, *Z. Naturforsch.*, **1969**, 14b, 599-605.
- [21] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogenous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, VCH, Weinheim, 1995, S. 219.
- [22] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 76-82.
- [23] P. Stepnicka, *Ferrocenes*, Wiley, 2008
- [24] A. Nakamura, H. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1961**, 34, 452-453.
- [25] a) T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1955**, 1, 165-174; b) E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.*, **1955**, 10B, 355.
- [26] M. Rosenblum, D. North, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1060-1061; *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 1239-1246.
- [27] R. G. Amiet, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 1059-1060.
- [28] M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta*, 1969, 3, 227-231.
- [29] a) W. I. Hübel in „*Organic Synthesis via Metal Carbonyls*“, I. Wender, P. Pino, Wiley New York, **1968**, Vol. 1, 273-342; b) P. Pino, G. Braca, in „*Organic Synthesis via Metal Carbonyls*“, I. Wender, P. Pino, Wiley New York, **1977**, Vol. 2, 419-516; c) N. E. Schore, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1081-1119.

- [30] a) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 525-541; b) H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott, W. von Philipsborn, T. Egolf, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *272*, 231-249.
- [31] a) M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 5502-5503; b) M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35* (11), 3888-3897.
- [32] K. Nørgaard, M.B. Nielsen, T. Bjørnholm in *Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies, and Applications*, ed. T. J. J. Müller, U. Bunz, Wiley-VCH, Weinheim, 2007, S. 353.
- [33] M. Vollmann, H. Butenschön, *C. R. Chimie*, **2005**, *8*, 1282.
- [34] J. Ma, M. Vollmann, H. Menzel, S. Pohle, H. Butenschön, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2007**, 41-50.
- [35] a) J. M. Tour, L. Jones II, D. L. Pearson, J. S. Lamba, T. Burgin, G. W. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. Atre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9529-9537; b) L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science*, **1996**, *271*, 1705-1707; c) I. W. Tam, J. Yan, R. Breslow, *Org. Letters*, **2006**, *8*, 183-185; d) H. Eckert, B. Forster, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 922-923.
- [36] a) K. M. Roth, N. Dontha, R. B. Dabke, D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, W. G. Kuhr, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2000**, *18*, 2359; b) D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8635-8647.
- [37] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science*, **2000**, *289*, 1172-1175.
- [38] a) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 2270-2298; b) J. Stahl, J. C. Bohling, E. B. Bauer, T. B. Peters, W. J. M. Martin-Alvarez, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 1951-1957; c) C. Olivier, B. Kim, D. Touchard, S. Rigaut, *Organometallics*, **2008**, *27*, 509-518.
- [39] a) J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, *96*, 823-840; b) www1.tu-darmstadt.de/fb/ch/-akplenio/Teaching/Skripte_FGP_Vorlagen/2005/6_Cyclovoltammetrie.pdf (05.08.2008); c) W. Buchberger in *Elektrochemische Analyseverfahren, Grundlagen, Instrumentation, Anwendungen, Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg, Berlin*, **1998**, S. 94; d) P. Escarpa-Gaede, *Habilitationsschrift*, Technische Universität Berlin, **2003**.
- [40] a) T.-Y. Dong, T. J. Ke, S. M. Peng, S. K. Yeh, *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2103-2106;

- b) B. Floris, P. Tagliatesta, *J. Chem. Res.*, **1993**, 42-43.
- [41] J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2757.
- [42] a) R. F. Kovar, M. D. Rausch, H. Rosenberg, *Organomet. Chem. Synth.*, **1970/71**, *1*, 173; b) I. R. Butler, S. B. Wilkes, S. J. McDonald, L. J. Hobson, A. Taralp, C. P. Wilde, *Polyhedron*, **1993**, *12*, 129; c) T.-Y. Dong, L.-L. Lai, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *509*, 131-134.
- [43] A. Blaszczyk, M. Elbing, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.*, **2004**, *2*, 2722.
- [44] C. Engrakul, L. R. Sita, *Organometallics*, **2008**, *27*, 927-937.
- [45] a) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, R. V. Golovnya, O. A. Nesmeyanova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **1954**, *97*, 459; b) G. D. Broadhead, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 367-370; c) V. Weinmayr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, *77*, 3012-3014; d) J. G. Mason, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 4206-4208; e) G. P. Sollott, W. R. Peterson, *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 1506-1508; f) H. Schottenberger, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637-639*, 558-576; g) C. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tataru, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *113*, 23-28.
- [46] a) P. L. Pauson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *76*, 2187-2190; b) M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, **2000**, *83*, 1633-1644.
- [47] K. Kirleis, *Dissertation*, Universität Hannover, **2007**.
- [48] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 4992. b) Übersichtsartikel: J. K. Stille, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1986**, *25*, 508-524; c) J. K. Stille, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 1771-1780.
- [49] a) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 3437; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.*, **1979**, 866; c) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2457-2483; d) <http://www.organische-chemie.ch/OC/-Namen/Suzuki.htm>. (Juli 2008)
- [50] Aluminum: a) E. Negishi, S. Baba, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 596; b) S. Baba, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6729; Zink: c) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1821; d) A. O. King, N. Okukado, E. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 683; e) E. Negishi, A. O. King, N. Okukado, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1821; A. O. King, E. Negishi, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 358; Zirconium: f) E. Negishi, D. E. Van Horn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3168; g) D. E. Van Horn, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2252; (h) E. Negishi, T. Takahashi, S. Baba, D. E. Van Horn, N. Okukado, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1987**, 109, 2393; i) Übersichtsartikel: E. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 340.
- [51] a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 4374. (b) K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, M. Kumada, **1972**, 94, 9268.
- [52] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 918; Übersichtsartikel: Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Synlett*, **1991**, 845.
- [53] R. Brückner, „*Reaktionsmechanismen*“, Elsevier, München, 3. Aufl., **2004**.
- [54] a) E. Negishi, *Aldrichima Acta*, **2005**, 38, 71-87; b) L. S. Hegedus, „*Organische Synthese mit Übergangsmetallen*“, VCH, Weinheim, **1995**, 81.
- [55] a) N. J. Snoeij, H. Penninks, W. Seinen, *Environ. Res.*, **1987**, 44, 335-353; b) Y. Okada, Y. Oyama, L. Chikahisa, M. Satoh, K. Kanemaru, H. Sakai, K. Noda, *ToxicolLetters*, **2000**, 117, 123-128; c) H. Kobayashi, T. Suzuki, Y. Kasashima, A. Motegi, I. Sato, N. Matsusaka, N. Ono, A. Miura, F. Saito, S. Saito, *Jpn. J. Pharmacol.*, **1996**, 72, 317-324.
- [56] M. E. Wright, *Organometallics*, **1990**, 9, 853-856.
- [57] Z. Dawoodi, C. Eaborn, A. Pidcock, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 95-104.
- [58] a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3690-3693; b) N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4101-4111; c) G. A. Molander, C. R. Bernardi, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8424-8429; d) H. N. Nguyen, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11818-11819.
- [59] a) R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 235-240; b) A. A. Koridze, S. P. Gubin, A. A. Lubovich, B. A. Kvasov, N. A. Ogorodnikova, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 32, 273-277; c) I. Shimizu, H. Umezawa, T. Kanno, T. Izumi, A. Kasahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2023-2028.
- [60] Patent WO 2007020298 20070222 (“Hochreaktive Zinkform, Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung der hochreaktiven Zinkform”).
- [61] a) I. R. Butler, L. J. Hobson, S. J. Coles, M. B. Hurtshouse, K. M. Abdul Malik, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 540, 27-40; b) B. M. Foxman, M. Rosenblum, V. Sokolev, N. Khrushchova, *Organometallics*, **1993**, 12, 4805-4809.
- [62] a) J. G. P. Delis, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, N. Veldman, A. L. Spek, J. Fraanje, K. Goubitz, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 514, 125-136; b) M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **1992**, 11, 3600-3607; c) R. Arnold, S. A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics*, **1988**, 7,

- 2261-2266.
- [63] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 137-146.
- [64] P. Kasak, R. Miklas, M. Putala, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 637-639, 318-326.
- [65] a) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**; 116(13), 5969-5970; b) S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116(17), 7901-7902.
- [66] a) V. Alupei, H. Ritter, *Nachrichten aus der Chemie*, 2005, 53, 518-522; b) C. O. Kappe, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 6408-6443.
- [67] a) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Roussel, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 279-281; b) R. J. Giguere, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 4945-4948; c) P. Biginelli, *Gazz. Chim. Ital.*, **1893**, 23, 360; d) A. Stadler, C. O. Kappe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 1363.
- [68] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 4467-4470.
- [69] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.*, **1963**, 28, 3313-3315.
- [70] <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Sonogashira.htm> (22.07.2008).
- [71] a) A. Ambroise, R. W. Wagner, P. D. Rao, J. A. Riggs, P. Hascoat, J. R. Diers, J. Seth, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1023-1034; b) C. Simionescu, T. Lixandru, I. Mazilu, L. Tataru, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 113, 23-28.
- [72] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1869**, 2, 422-324; b) C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.*, **1870**, 154, 137-171; c) G. Eglington, A. R. Galbraith, *Chem. Ind. (London)*, **1956**, 737-738.
- [73] a) M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappenelli, J. Tancrede, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 24 (2), 469-477; b) I. R. Butler, A. L. Boyesa, G. Kellya, S. C. Quaylea, T. Herzig, J. Szewczyk, *Inorg. Chem. Comm.*, **1999**, 2 (9), 403-406.
- [74] a) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 36, 3769-3772; b) A. Orita, J. Otera, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5387-5412.
- [75] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1953**, 580, 44-57.
- [76] J. Federic, S. Tona, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1987**, 42, 175.
- [77] a) B.-C. Yu, Y. Shirai, J. M. Tour, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 10303-10310; b) F. Chen, X. Li, J. Hihat, Z. Huang, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 15874-15881
- [78] a) M. Elbing, *Dissertation*, Forschungszentrum Karlsruhe, **2005**; b) H. Uchiro, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3179-3182.

- [79] E. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2149-2154.
- [80] U. Pindur, *Pharmazie in unserer Zeit*, **1997**, 26 (1), 24-30.
- [81] P. Jacob III., P. S. Callery, A. T. Shulgin, N. J. Jr. Castagnoli, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3627-3629.
- [82] Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, Special publication No. 11, London, The Chemical Society, 1958.
- [83] a) F. Ullmann, J. Bielecki, *Chem. Ber.*, **1901**, 34, 2174-2185; b) Übersichtsartikel: J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1359-1469.
- [84] T.-Y. Dong, S.-W. Chang, S.-F. Lin, M.-C. Lin, Y.-S. Wen, L. Lee, *Organometallics*, **2006**, 25, 2018-2024.
- [85] a) A. Kekulé, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1872**, 162, 77; b) R. Willstätter, W. von Schmaedel, *Ber.*, **1905**, 38, 1992.
- [86] H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1969-1972.
- [87] G. Schröder, R. Criegee, *Angew. Chem.*, **1959**, 71 (2), 70-71.
- [88] a) G. F. Emerson, L. Watts, and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 131-133; b) L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 3253-3254.
- [89] a) C. Y. Lin, A. Krantz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1111; b) O. L. Chapman, D. D. La Cruz, R. Roth, J. Pacansky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1337.
- [90] a) G. Maier, *Angew. Chem.*, **1988**, 100 (3), 317-341; b) J. Kreile, N. Münzel, A. Schweig, H. Specht, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 124 (2), 140-146.
- [91] a) A. Efraty, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 691-744; b) R. Gleiter, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 29-46.
- [92] G. A. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *Organometallics*, **1984**, 3, 1177-1187.
- [93] L. P. McDonnell-Bushnell, E. R. Evitt, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 157, 1445.
- [94] a) H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **1967**, 7, P22; b) H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 21, 431.
- [95] R. Diercks, B. E. Eaton, S. Gürtzgen, S. Jalisatgi, A. J. Matzger, R. H. Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8247-8248.
- [96] R. M. Harrison, T. Brotin, B. C. Noll, J. Michl, *Organometallics*, **1997**, 16, 3401-3412.
- [97] S. Dabek, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2001**.

- [98] A. Chiesa Villa, L. Coghi, A. Gaetani Manfredotti, C. Guastini, *Acta Cryst.*, **1974**, *B30*, 2101-2112.
- [99] Die Recherche bei SciFinder ergab keine Ergebnisse bzgl. der Reaktion von *terminalen* Alkinen mit CpCoL₂, die zu CpCbCo-Komplexen führen.
- [100] R. G. Amiett, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 1059-1060.
- [101] R. G. Arrayás, O. G. Mancheno, J. C. Carretero, *Chem. Comm.*, **2004**, 1654-1655.
- [102] K. Tsuchihara, T. Masuda, T. Higashimura., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8548-8549.
- [103] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.*, **2002**, *4 (19)*, 3199-3202.
- [104] M. Steinmetz, C. Yu, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 932-943.
- [105] H. Sakurai, J. Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *39*, 365-370.
- [106] R. Allmann, E. Helmer, *Chem. Ber.*, **1968**, *101*, 2522-2532.
- [107] I. Bernal, B. R. Davis, M. Rausch, A. Siegel, *Chem. Commun.*, **1972**, 1169-1170.
- [108] H. V. Nguyen, D. C. D. Butler, C. J. Richards, *Org. Lett.*, **2006**, *8 (4)*, 769-772.
- [109] W. P. Hart, D. Shihua, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *282*, 111-121.
- [110] K. Yasufuku, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, *127*, 197-207.
- [111] M. D. Rausch, F. A. Higbie, G. F. Westover, A. Clearfield, R. Gopal, J. M. Troup, I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *129*, 245-264.
- [112] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 2923-2925.
- [113] depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/Freeze_Pump_Thaw.pdf (19.08.2008).
- [114] C. J. Yu, Y. Chong, J. F. Kayyem, M. Gozin, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64 (4)*, 2070-2079.
- [115] Y. Goldberg, H. Alper, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58 (11)*, 3072-3075.
- [116] G. Li, X. Wang, J. Li, X. Zhao, F. Wang, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 2576-2582.
- [117] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112-122.

Curriculum vitae

Persönliche Angaben

Name, Vorname	Baumgardt, Ingmar
Geburtstag	27. 09. 1976
Geburtsort	Hameln
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung

1989 – 1996	Otto-Hahn-Gymnasium in Springe mit dem Abschluss der allgemeinen Hochschulreife (Abitur)
-------------	--

Grundwehrdienst

1996 – 1997	Grundwehrdienst als Sanitäter bei der Luftwaffe
-------------	---

Berufsausbildung

1997 – 1999	Ausbildung zum landwirtschaftlich-technischen Laboranten bei der LUFA in Hameln
-------------	--

Hochschulstudium

1999 – 2005	Chemie (Dipl.) an der Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Abschluss eines Diplom- Chemikers, Titel der Diplomarbeit: „Untersuchungen zu den Reaktionen von Benzilderivaten mit Alkenyl- und Alkinyl- Anionen“
2005 – 2008	Doktorarbeit an der Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Thema „Alkinylferrocene als Bausteine für molekulare Drähte“

Publikationsliste

„Photooxygenation of 5-Dialkylamino-4-pyrrolin-3-ones. Synthesis of Highly Functionalized Ureas, 2-Oxazolidinones and 2-Oxazolinones”

Ihsan Erden, Galip Özer, Christophe Hoarau, Weiguo Cao, Jiango Song, Christian Gärtner, Ingmar Baumgardt and Holger Butenschön

J. Org. Chem., **2008**, *73*, 6943 – 6945.