

**Ausgedehnte  $\pi$ -Systeme auf Basis  
1,1'-disubstituierter Ferrocene**

**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. Nico Krauße

geboren am 13.03.1985 in Bonn

**2014**

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön  
Korreferent: Prof. Dr. M. Boysen  
Tag der Promotion: 23.01.2014

*„In fact, I have had the enormous good fortune to spend my time more or less as I liked to spend it – in inventing and solving scientific problems [...], problems that, to the best of my knowledge, have had no practical relevance, neither for good nor for evil.”*

J. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **2013**, 96, 545-563.

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von August 2010 bis November 2013 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön danke ich für das anspruchsvolle Thema, die freundliche Unterstützung sowie viele wertvolle Anregungen.

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

Des Weiteren danke ich den ehemaligen und jetzigen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit. Mein Dank gilt Dr. Jingxiang Ma, Dr. Georg Werner, Dr. Monika Pfennig, Dr. Evelyne Kluser, Dipl.-Chem. Stefan Schmitz, Dipl.-Chem. Irina Werner, Dipl.-Chem. Björn Kühn sowie Dipl.-Chem. Georg Bender.

Ein besonderer Dank geht an Dipl.-Chem. Stefan Schmitz für das unermüdliche Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Mitgliedern der spektroskopischen Abteilung danke ich für die stets freundliche und kompetente Zusammenarbeit. Der Dank geht an Dr. Jörg Fohrer, Monika Rettstadt und Dagmar Körtje.

Dr. Michael Wiebcke (Institut für Anorganische Chemie) gilt mein Dank für das Messen der Kristallstrukturanalysen sowie wertvolle Hilfen beim Auswerten.

Meinen Eltern danke ich für die stete Unterstützung.

Der Graduiertenakademie der Leibniz Universität Hannover danke ich für die Gewährung eines sechsmonatigen Kurzzeitstipendiums.

## Kurzfassung

### Ausgedehnte $\pi$ -Systeme auf Basis 1,1'-disubstituierter Ferrocene

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese molekularer Drähte auf Ferrocen-Basis behandelt. Der Schwerpunkt wurde auf Verbindungen mit Nitril-Endgruppen gelegt, welche meist mit Hilfe Palladium-katalysierter Kupplungsreaktionen wie der Negishi- oder Sonogashira-Reaktion hergestellt wurden. In vielen Fällen wurde ein Mikrowellenreaktor bei der Synthese verwendet, was eine Steigerung der Ausbeuten sowie eine Verkürzung der Reaktionszeiten im Vergleich zur konventionellen Synthese mittels Erhitzen mit einem Ölbad mit sich brachte. Das Redoxverhalten der neuen Verbindungen wurde cyclovoltammetrisch untersucht.

Außerdem wurde die Click-Reaktion verschiedener Alkinylferrocene mit Tetracyanoethylen untersucht, wobei es möglich war einige interessante neue Tetracyanobutadiene zu erhalten, die cyclovoltammetrisch sowie mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie untersucht wurden.

Daneben wurde die von Butenschön *et al.* entdeckte unvorhergesehene Bildung von Phenoxy[4]ferrocenophandienen,<sup>[31]</sup> welche bei der Reaktion von 1,1'-Dialkinylferrocenen mit einer Vielzahl von Phenolen entstehen können, auf weitere Phenole sowie auf Ferrocencarbonsäure (**94**) erweitert. Erstmals konnte diese Reaktion zur Synthese von Verbindungen mit mehreren Ferrocenyl-Einheiten angewandt werden.

Weiterhin war es möglich, das Phenoxy[4]ferrocenophandien **88** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) in einer Diels-Alder-Reaktion umzusetzen. Das erhaltene Produkt **97** stellt den ersten Vertreter eines Ferrocenophans dar, in welchem ein sechsgliedriger Ring an beide Cp-Liganden des Ferrocenyl-Substituenten gebunden ist.

Molekulare Drähte, Negishi-Kupplung, Sonogashira-Kupplung, Cyclovoltammetrie, [4]Ferrocenophandiene, Diels-Alder-Reaktion, Tetracyanobutadiene

## Abstract

### Extended $\pi$ -systems based on 1,1'-disubstituted ferrocenes

This research project is about the synthesis of molecular wires based on ferrocene. The focus lies on compounds with nitrile end groups, which are often synthesized by using palladium catalyzed coupling reactions such as the Negishi reaction or the Sonogashira reaction. Often a microwave reactor was used in the synthesis which led to an increased yield and significant reduced reaction times compared to conventional heating in an oil bath. The redox behavior of the new compounds was investigated by cyclovoltammetry.

Beside that the click reaction of different alkynyl ferrocenes with tetracyanoethylene was investigated. It was possible to obtain some interesting new tetracyanobutadienes, which were analyzed by cyclovoltammetry and UV/VIS spectroscopy.

Moreover the scope of the unanticipated formation of phenoxy[4]ferrocenophanedi- enes, which was discovered by Butenschön *et al.*<sup>[31]</sup> and which takes place in the reaction of 1,1'-dialkynylferrocenes with a variety of phenols, was extended to further phenols and to ferrocene carboxylic acid (**94**). For the first time it was possible to synthesize compounds in this kind of reaction obtaining more than one ferrocene unit.

Furthermore the phenoxy[4]ferrocenophanediene **88** could be converted with 4-Phenyl-1,2,4-triazole-3,5-dione (PTAD) in a Diels Alder reaction. The obtained product **97** represents the first type of a ferrocenophane in which a six-membered ring is connected to both Cp ligands of the ferrocenyl substituent.

Molecular wires, Negishi coupling, Sonogashira coupling, cyclovoltammetry, phenoxy[4]ferrocenophanedi- enes, Diels Alder reaction, tetracyanobutadienes

## Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ber.	berechnet
br	breit
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
<sup>13</sup> C-NMR	<sup>13</sup> C-kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
d	Dublett
desakt.	desaktiviert
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
1,2-DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
DE	Diethylether
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
DIPA	Diisopropylamin
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
$\delta$	chemische Verschiebung
EA	Elementaranalyse
EE	Ethylacetat (Essigsäureethylester)
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere ( <i>et alii</i> )
Fc*	Ferrocenyl-Substituent
FcH	Ferrocen
FPT	freeze pump thaw
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>1</sup> H-kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)

HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie (high resolution mass spectrometry)
IPrAuNTf <sub>2</sub>	[1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden]-[bis(trifluormethansulfonyl)imid]gold(I)
IR	Infrarotspektroskopie oder infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
KG	Kieselgel
M	Molar (mol/L)
m	Multipllett
m	mittelstark (im IR-Spektrum)
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
μW	Mikrowelle
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis (Massenspektrometrie)
n. a.	nicht angegeben
n. v.	nicht vorhanden
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (im IR-Spektrum)
OPE	Oligophenyleneethinylene
org.	organisch
OTE	Oligo(2,5-thienylen)ethinylene
PE	Petrolether
ppm	Teile von einer Million (parts per million)
PTAD	4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
<i>R<sub>f</sub></i>	Retentionsfaktor
s	Singulett
s	stark (im IR-Spektrum)
s. o.	siehe oben
s. u.	siehe unten
t	Tripllett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TCBD	Tetracyanobutadien



TCNE	Tetracyanoethylen
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMSE	Trimethylsilylethin
TTF	Tetrathiafulvalen
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (visible)
w	schwach (weak, im IR-Spektrum)
wss.	wässrig

## Inhalt

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Molekulare Elektronik	1
1.2	Ferrocen	5
1.3	Tetracyanobutadiene aus Alkynyl- und 1,1'-Dialkynylferrocenen	9
1.4	Reaktionen 1,1'-dialkynlierter Ferrocene	10
<b>2.</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>12</b>
<b>3.</b>	<b>Hauptteil: Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>13</b>
3.1	Synthese Ferrocen-basierter molekularer Drähte mit Thioacetyl- und <i>tert</i> -Butylsulfanyl-Endgruppen	13
3.2	Sonogashira-Kupplung	20
3.3	Negishi-Kupplung	23
3.4	Ferrocen-basierte molekulare Drähte mit Nitril-Endgruppen	24
3.5	Tetracyanobutadiene aus Alkynyl- und 1,1'-Dialkynylferrocenen	42
3.6	Synthese von Phenoxy[4]ferrocenophandienen und nachfolgende Diels-Alder-Reaktion	61
3.7	Weitere Reaktionen 1,1'-dialkynlierter Ferrocene unter Beteiligung beider Dreifachbindungen	78
3.7.1	Gold-katalysierte Reaktionen	78
3.7.2	Reaktionen mit Dicobaltoctacarbonyl	79
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>81</b>
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>85</b>
5.1	Allgemeines	85
5.2	Synthese molekularer Drähte	88
5.3	Synthese von Tetracyanobutadienen auf Ferrocen-Basis	135
5.4	Synthese von Phenoxy[4]ferrocenophandienen	148
<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>158</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Molekulare Elektronik

Elektronische Bauelemente wie integrierte Schaltkreise (auf einem Chip untergebrachte elektronische Schaltungen), Drähte, Widerstände und Transistoren sind in der heutigen Zeit allgegenwärtig. Damit es gemäß dem Moore'schen Gesetz (Abb. 1) auch weiterhin möglich ist, die Transistorzahl pro Quadratzentimeter Silicium und damit auch die Rechenleistung von Computerchips alle 18 – 24 Monate zu verdoppeln, müssen konventionelle Komponenten weiter miniaturisiert werden.<sup>[1]</sup>

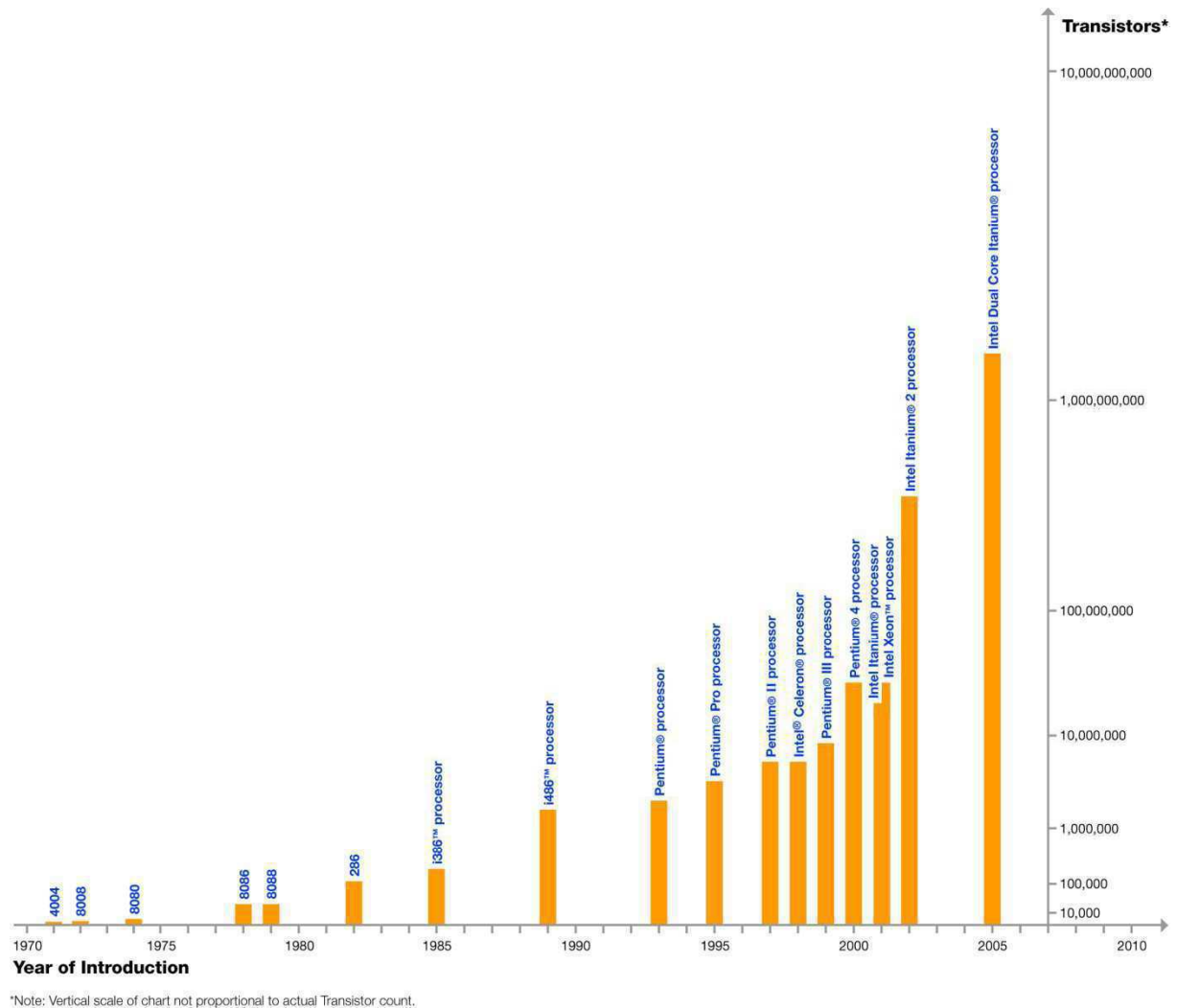


Abb. 1: Moore'sches Gesetz: Zeitliche Entwicklung der Transistorzahl pro Quadratzentimeter Silicium<sup>[2]</sup>

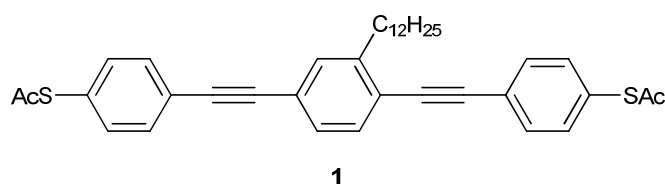
Mit der Miniaturisierung verbundene Probleme sind z. B. hohe Stromdichten, wodurch Löcher und Risse in den Leiterbahnen entstehen können sowie thermische Grenzen, da mit der Anzahl der Rechenoperationen die erzeugte Wärme steigt und abtransportiert werden muss. Auch Quantenfluktuationen wie das Tunneln von Elektronen durch einen Isolator könnten auftreten.<sup>[3]</sup>

Das heutzutage industriell angewandte Verfahren der optischen Lithografie wurde weiterentwickelt, so dass die EUV-Lithografie (extreme ultra violet) „als das bisher aussichtsreichste Herstellungsverfahren für zukünftige Generationen von Computerchips mit Strukturbreiten weit unter 16 nm“ gilt.<sup>[4]</sup> Die aktuelle Fertigungstechnik beruht auf 3D-Transistoren mit 22-nm-Prozessoren.<sup>[5]</sup>

Möglicherweise wird die Herstellung leistungsfähigerer Chips jedoch irgendwann so teuer werden, dass die Produktion für die Unternehmen nicht mehr rentabel sein wird. Intel-Mitbegründer Moore sagte 2007 in Bezug auf das nach ihm benannte Moore'sche Gesetz selbst aus, man werde in zehn bis fünfzehn Jahren „an eine fundamentale Grenze stoßen.“<sup>[6]</sup>

Aus diesem Grund werden Alternativen zur Miniaturisierung konventioneller Komponenten gesucht.

Als kleine Bauelemente für den Einsatz in der Elektronik sind möglicherweise Moleküle sowie Molekülaggregate geeignet, deren Längen im Bereich einiger Nanometer liegen.<sup>[7]</sup> Die Ausnutzung elektrischer Eigenschaften von Molekülen ist Teil der Molekularelektronik, die sich noch weit entfernt von praktischer Anwendung in der Grundlagenforschung befindet. Die ersten theoretischen sowie experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet sind auf Aviram und Ratner in die 1970er Jahre zurückzuführen.<sup>[1]</sup> Eine grundlegende Voraussetzung der Molekularelektronik ist die Verdrahtung der Moleküle. Oligophenylenethinyle (OPEs) wie **1** stellen molekulare Drähte dar und sind bereits recht intensiv erforscht worden.<sup>[7, 8]</sup>



Damit ein Molekül als molekularer Draht dienen kann, muss es Elektronen transportieren können, was u. a. durch ein konjugiertes  $\pi$ -System erreicht werden kann. Zur Anbringung derartiger Moleküle an Metalloberflächen werden Endgruppen benötigt (sogenannte „*alligator clips*“). Bei diesen handelt es sich beispielsweise um geschützte Thiole wie Thioacetylgruppen sowie um Thiocyanato-, Nitril-, Isonitril- oder auch Thioamidgruppen.<sup>[7, 9]</sup> Zur Steigerung der Löslichkeit derartiger Verbindungen in organischen Lösungsmitteln werden oftmals wie in **1** Alkyl-Substituenten in das Molekül eingebaut.

Um einen molekularen Draht mit einer Elektrode in Kontakt zu bringen und damit Einzelmoleküle elektronisch zu charakterisieren, kann neben der Untersuchung mit Rastertunnelmikroskopen die MCB-Technik („mechanically contrrollable break junction; Bruchkontakttechnik) angewendet werden (Abb. 2). Dabei wird ein elektrischer Leiter aus Gold hergestellt, welcher eine Verjüngung in der Mitte enthält (A). Die zu untersuchenden Moleküle werden in einem Lösungsmittel zugeführt und es kommt zur Ausbildung von selbstorganisierten Monoschichten (SAM; self-assembled monolayers, B). Durch mechanisch kontrolliertes Verbiegen entsteht in der Goldbrücke eine Zugspannung, welche schließlich zum Bruch und damit zur Ausbildung einer atomar kleinen Lücke führt (C). Der Abstand zwischen den beiden scharfen Bruchstellen wird variiert, bis die für das Molekül passende Lückengröße gefunden wurde. Wenn elektrische Leitfähigkeit gemessen werden kann, haben die *alligator clips* eine Bindung zum Gold hergestellt (D).<sup>[10, 11]</sup>

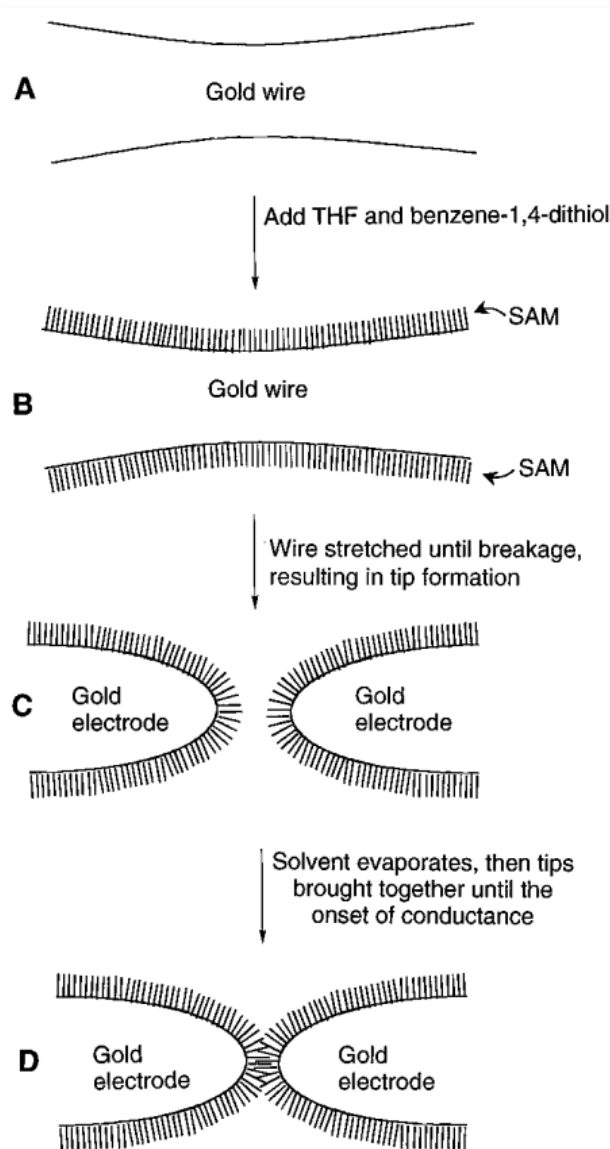
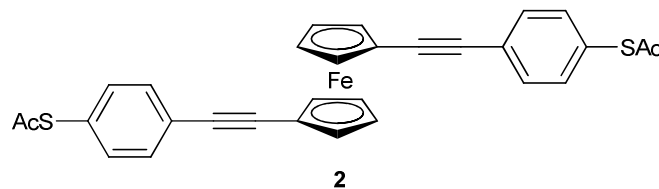


Abb. 2: MCB-Technik<sup>[11]</sup>

Durch die recht starre Geometrie eines OPEs ist die Länge des molekularen Drahtes allerdings bereits festgelegt, d. h. eine Anpassung an vorgegebene Elektrodenabstände kann nicht erfolgen. Weiterhin kann es zu einem  $\pi, \pi$ -stacking mehrerer Moleküle kommen, wodurch nicht mehr sicher bestimmt werden kann, ob sich ein oder mehrere Moleküle zwischen den Elektroden befinden.<sup>[1, 10]</sup>

Durch Ersatz einiger 1,4-Phenyleneinheiten durch 1,1'-Ferrocenyl-Bausteine erhält der sonst rigide molekulare Draht eine gewisse, mit einem Zollstock vergleichbare, konformelle Flexibilität, was durch die nahezu freie Drehbarkeit um die Cyclopentadienyl-Eisen-Cyclopentadienyl-Achse realisiert wird. Als Konsequenz

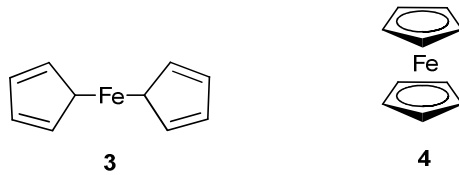
daraus sollte die geometrische Anpassung an die Elektrodengestalt (z. B. Gold-Kontakte) erleichtert werden. Da Ferrocen als das dreidimensionale Analogon des Benzols angesehen werden kann, wird auch das  $\pi,\pi$ -stacking erschwert. Weiterhin kann Ferrocen reversibel zum Ferrocenium-Ion oxidiert werden (beide ergeben ein sehr stabiles Redox-Paar), was die Redox-Eigenschaften der in der Regel luft- und feuchtigkeitsstabilen molekularen Drähte beeinflusst.<sup>[12]</sup> Zudem wurde über die deutlich gesteigerte Leitfähigkeit eines molekularen Drahtes durch Ersatz einer 1,4-Phenylen- durch eine Ferrocenylen-Einheit berichtet.<sup>[13]</sup> 2005 wurde der erste auf einem 1,1'-disubstituierten Ferrocen basierende molekulare Draht **2** von Butenschön *et al.* synthetisiert.<sup>[14]</sup>



## 1.2 Ferrocen

Ferrocen (**4**) [Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] wurde durch Zufall entdeckt und beinahe gleichzeitig von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen publiziert. Kealy und Pauson versuchten 1951 Eisen(III)-chlorid mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid umzusetzen, um zum Pentafulvalen zu gelangen.<sup>[15]</sup> Sie erhielten luftstabile, orange Kristalle, die sublimierbar waren und als Di- $\sigma$ -Komplex **3** formuliert wurden. Unabhängig davon gelang Miller, Tebboth und Tremaine die Synthese von Ferrocen im selben Jahr durch die Umsetzung von Cyclopentadien mit einem reduzierten Eisenkatalysator bei 300 °C; diese Publikation erschien jedoch erst im Jahr 1952.<sup>[16]</sup> Woodward und Wilkinson schlugen statt Struktur **3** ein unkonventionelles aromatisches System **4** vor, bei dem ein Eisen(II)-Kation von zwei Cyclopentadienylringen umgeben ist. Bis dahin beschränkten sich die Vorstellungen

einer Metall-Ligand-Wechselwirkung auf die koordinative Bindung (z. B. M-CO) sowie die kovalente Bindung (z. B. M-CH<sub>3</sub>).<sup>[17]</sup>



Für Struktur **4** sprach, dass im IR-Spektrum nur ein scharfes Singulett zu erkennen war, und dass Friedel-Crafts-Acylierungen leicht möglich waren.<sup>[18]</sup>

Der endgültige Beweis für die Richtigkeit von Struktur **4** wurde von Fischer und Pfab erbracht, indem Röntgenstrukturuntersuchungen zu Grunde gelegt wurden. Es zeigte sich, dass der Abstand beider Cp-Liganden zueinander 3.32 Å beträgt.<sup>[19]</sup>

Der Name „Ferrocen“ wurde ursprünglich von Woodward vorgeschlagen (ferrocene) und rührt daher, dass Ferrocen analog zum Benzol (benzene) leicht elektrophile Substitutionsreaktionen eingehen kann.<sup>[18]</sup> Der Begriff „Sandwich-Komplex“, der sich auch auf andere Verbindungen der gleichen Verbindungsklasse anwenden lässt, wurde von Dunitz und Orgel geprägt.<sup>[20]</sup> 1973 wurde an Fischer und Wilkinson der Nobelpreis für Chemie verliehen „für ihre bahnbrechenden unabhängig voneinander geleisteten Arbeiten über die Chemie der metallorganischen so genannten Sandwich-Verbindungen“.<sup>[21]</sup> Woodward (Nobelpreisträger für Chemie des Jahres 1965) wurde „aus unerfindlichen Gründen“ übergangen und „beschwerte sich – natürlich vergeblich.“<sup>[22]</sup>

Im Gegensatz zum Cobaltocen und Nickelocen liegen die beiden Cyclopentadienylringe des Ferrocens bei 25 °C in ekliptischer und nicht in gestaffelter Konformation vor, wie es auch beim Ruthenocen und Osmocen der Fall ist (Abb. 3). Durch Fehlorderungen wird jedoch eine gestaffelte Konformation vorgetäuscht. Die Rotationsbarriere für die Drehung der Cp-Liganden um die Eisen-Mittelpunktsachse ist sehr klein (4 kJ/mol in der Gasphase).<sup>[12, 23]</sup> Bei 23 °C liegt Ferrocen in monokliner Modifikation vor, bei Temperaturen unterhalb von –109 °C kristallisiert es in trikliner und bei Temperaturen unterhalb von –163 °C in orthorhombischer Modifikation.<sup>[12]</sup>



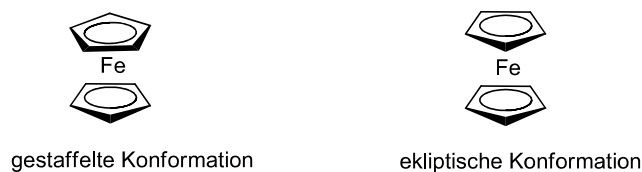


Abb. 3: Konformationen des Ferrocens

Ferrocen erreicht die energetisch günstige Edelgaskonfiguration von Krypton ( $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$ ), da Eisen(II) über sechs Elektronen verfügt und jeweils noch einmal so viele Elektronen von den Cyclopentadienylliganden beigestrungen werden; die 18-Elektronen-Regel wird somit befolgt und es ergibt sich ein ungeladener Komplex.<sup>[16]</sup> Die Bindung der Liganden zum Metallatom wird in diesem Fall als 5-Haptizität oder  $\eta^5$ -Haptizität bezeichnet, da die fünf Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylliganden gleichmäßig an das Eisenatom gebunden sind.

Die Cyclopentadienyl-Eisen-Bindung ist wenig polar, was Auswirkungen auf das Löslichkeitsverhalten des Ferrocens hat. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch löst es sich gut in unpolaren Lösungsmitteln wie DCM oder Hexan. Der hohe kovalente Anteil der Cp-Eisen-Bindung trägt maßgeblich zur Stabilität des Komplexes bei: An Luft kann Ferrocen bis 400 °C ohne Zersetzung erhitzt werden. Da der Dampfdruck mit 2.6 mbar (100 °C) recht hoch liegt, kann es leicht durch Vakuumsublimation gereinigt werden. Ferrocen kann sowohl elektrochemisch als auch durch Oxidationsmittel (wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder  $\text{AgPF}_6$ ) zum blau-grünen Ferrocenium-Kation  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  oxidiert werden.<sup>[24]</sup>

Ferrocen kann als elektronenreicher Aromat deutlich schneller elektrophile Substitutionsreaktionen im Vergleich zu Benzol eingehen. In Friedel-Crafts-Reaktionen reagiert es ca.  $10^6$  mal schneller und in Mercurierungen mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  sogar ca.  $10^9$  mal schneller als Benzol. Das Elektrophil darf jedoch nicht oxidierend wirken, da sonst das Metallatom oxidiert werden kann und sich das Metallocen zersetzt. Im Gegensatz zu Benzol ist die Nitrierung mit Nitriersäure also nicht möglich. Reaktionen wie Sulfonierung, Arylierung, Aminierung, Aminomethylierung sowie Vilsmeier-Haack-Formylierung sind möglich. Elektrophile Substitutionsreaktionen können an einem oder an beiden Cyclopentadienylringen

ablaufen, allerdings ist es oft schwierig die entstandenen disubstituierten von den monosubstituierten Derivaten zu trennen.<sup>[25]</sup> Alkylolithium-Verbindungen werden oft eingesetzt, um einen oder beide Cp-Ringe unter Lithiierung zu deprotonieren. Welcher Fall eintritt ist abhängig von den Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit, Temperatur, Lösungsmittel, Zusatz von TMEDA) und kann gezielt gesteuert werden.<sup>[12]</sup>

Verwendung findet Ferrocen außer als Referenzsubstanz für die Cyclovoltammetrie auch als Heizöl-Zusatzstoff zur Förderung der Verbrennung und damit Erzielung höherer Verbrennungstemperaturen und als Emissionsminderer durch Zurückdrängung der Rußbildung, was eine Brennstoffersparnis zur Folge hat. Außerdem kommt es als Antiklopfmittel in Kraftstoffen zum Einsatz.<sup>[24]</sup> Chirale Ferrocenderivate werden in Katalysatoren für die stereoselektive Synthese verwendet, und die Redoxaktivität des Ferrocens wird in der Medizin in Biosensoren sowie in der supramolekularen Chemie in molekularen Schaltern genutzt, in denen ionische Spezies gezielt fixiert oder freigesetzt werden.<sup>[12]</sup> Durch die chemische Vielfalt des Ferrocens ist zu erklären, dass über 60 Jahre nach seiner Entdeckung sogar eine steigende Anzahl an Publikationen über Ferrocen festzustellen ist (Abb. 4).

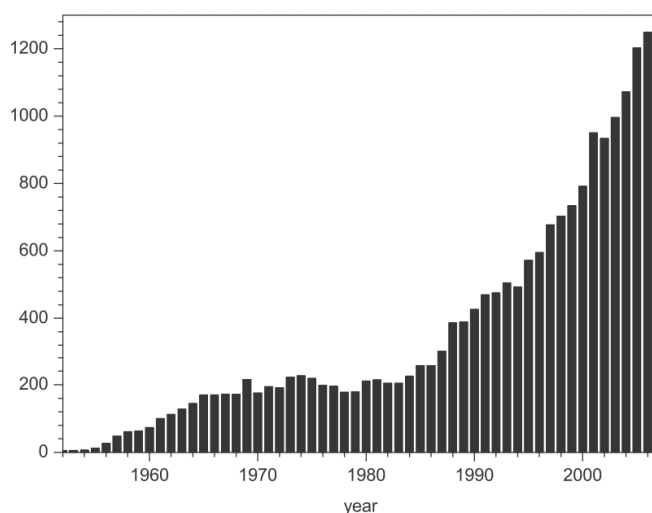
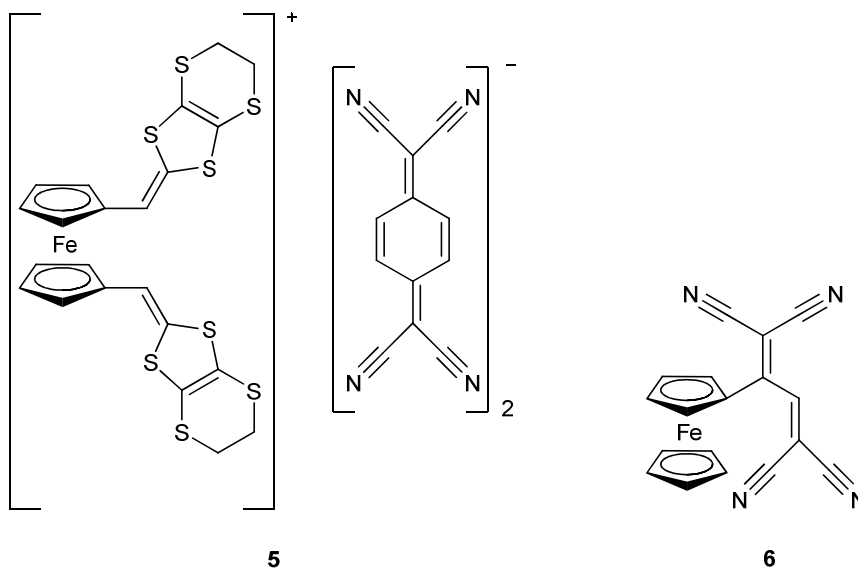


Abb. 4: Anzahl der jährlich über „Ferrocen“ publizierten Forschungsartikel nach Chemical Abstracts Service<sup>[25]</sup>

### 1.3 Tetracyanobutadiene aus Alkynyl- und 1,1'-Dialkynylferrocenen

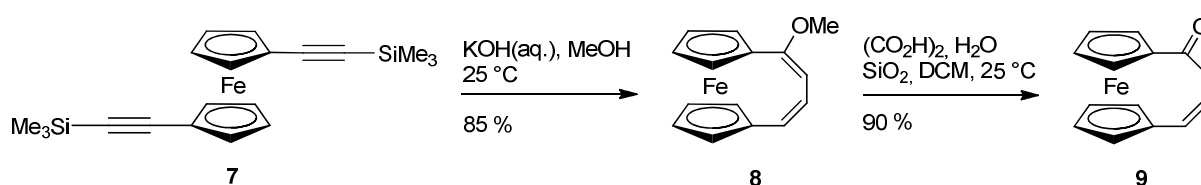
Charge-Transfer-Komplexe, welche durch die Reaktion von Ferrocen-Derivaten mit Tetracyanoethylen (TCNE) oder Tetracyanochinodimethan (TCNQ) gebildet werden, sind interessante Verbindungen in Bezug auf Festkörpereigenschaften wie Leitfähigkeit und Magnetismus. Von Togni *et al.* wurde in diesem Zusammenhang der Charge-Transfer-Komplex **5** synthetisiert.<sup>[26]</sup>



Organische Elektronen-Donor-Akzeptor-Systeme mit intramolekularen Charge-Transfer-Wechselwirkungen gelten wegen ihrer optoelektronischen Eigenschaften als vielversprechend.<sup>[27]</sup> Mochida *et al.* beschrieben, dass im Zusammenhang mit Untersuchungen zu Ferrocen-basierten Charge-Transfer-Komplexen entdeckt wurde, dass Ferrocenylalkine mit TCNE in einer Cyclisierungs-Ringöffnungs-Sequenz unter Bildung von Tetracyanobutadienen (TCBD) wie **6** reagieren und nicht unter Bildung von Charge-Transfer-Komplexen wie **5**.<sup>[28]</sup> In den letzten Jahren haben Ferrocen-basierte Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen in Bezug auf funktionelle Farbstoffe (d. h. Farbstoffe, die auf funktionelle Anregung wie Licht, Wärme oder elektrische Potentiale reagieren) sowie nichtlineare Optik an Interesse gewonnen, weshalb Untersuchungen derartiger Verbindungen attraktiv erscheinen.<sup>[28, 29]</sup>

## 1.4 Reaktionen 1,1'-dialkinylierter Ferrocene

In der Literatur sind nicht viele Reaktionen unter Beteiligung beider Dreifachbindungen einer 1,1'-dialkinylierten Ferrocenverbindung bekannt. Pudelski und Callstrom beschrieben die Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**7**) mit wässrigem Kaliumhydroxid in Methanol zum Enoether (**8**), welcher anschließend zu **9** hydrolysiert wurde. Das instabile 1,1'-Diethynylferrocen (**10**), welches einen wertvollen Baustein für die Synthese molekularer Drähte darstellen würde, kann demnach nicht durch Entschützung von **7** erhalten werden. Die Reaktion war auch mit dem entsprechenden Ruthenocen möglich.<sup>[30]</sup>



Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus geht von nacheinander ablaufenden Desilylierungen von **7** zum intermediären 1,1'-Diethynylferrocen (**10**) aus. Anschließend erfolgt der Angriff eines Methoxids an einem  $\alpha$ -C-Atom des Cp-Rings gefolgt von einer Cyclisierung (Abb. 5).<sup>[30]</sup>

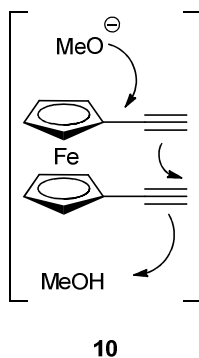


Abb. 5: Intermediäres 1,1'-Diethynylferrocen (**10**) nach Desilylierung von **7**<sup>[30]</sup>

Kürzlich wurde von Butenschön *et al.* über die transannuläre Addition von Phenolen an 1,1'-Dialkynylferrocene berichtet, die unerwartet zur Bildung von Phenoxy[4]ferrocenophandiolen geführt hatte, und im Gegensatz zu der beschriebenen Reaktion von Pudelski und Callstrom unter sauren Bedingungen abläuft.<sup>[31]</sup> Der vorgeschlagene Mechanismus der Reaktion ist in Abb. 6 dargestellt.

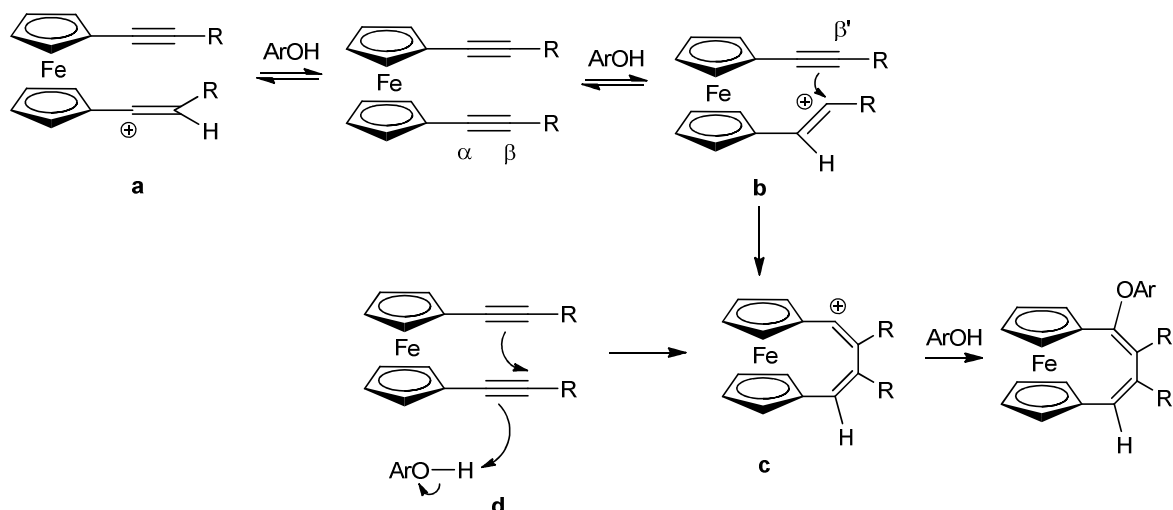


Abb. 6: Vorgeschlagener Mechanismus der transannulären Addition von Phenolen an 1,1'-Dialkynylferrocene ( $R = \text{Me, Ph, 4-}t\text{BuSC}_6\text{H}_4$ )<sup>[31]</sup>

Butenschön *et al.* ziehen zwei mögliche Erklärungen für die Bildung von Phenoxy[4]ferrocenophandiolen in Betracht. Zum einen könnte es zu einer reversiblen Protonierung an  $C_\beta$  kommen, wodurch ein Ferrocenyl-stabilisiertes  $\alpha$ -Vinyl-Kation entstünde (**a**). Gleichzeitig sollte in geringerem Maße eine Protonierung an  $C_\alpha$  unter Bildung eines weniger stabilisierten kationischen Zentrums stattfinden (**b**), welches nachfolgend irreversibel von  $C_{\beta'}$  angegriffen wird, was unter Ringschluss zur Bildung eines Ferrocenyl-stabilisierten Vinyl-Kations führt (**c**). Dieses könnte alternativ auch in einer konzertierten Reaktion entstehen (**d**) und anschließend mit ArOH zum beobachteten Produkt reagieren. Eine ganze Reihe von Phenolen ist eingesetzt worden, um die Allgemeingültigkeit dieser Art von Reaktion zu bestätigen.<sup>[31]</sup>

## 2. Aufgabenstellung

Die mit der Einführung von Ferrocenyl-Bausteinen in molekulare Drähte verbundenen Vorteile lassen die Synthese und Untersuchung neuer Verbindungen dieser Klasse reizvoll erscheinen. Die elektrochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen sollen cyclovoltammetrisch untersucht werden.

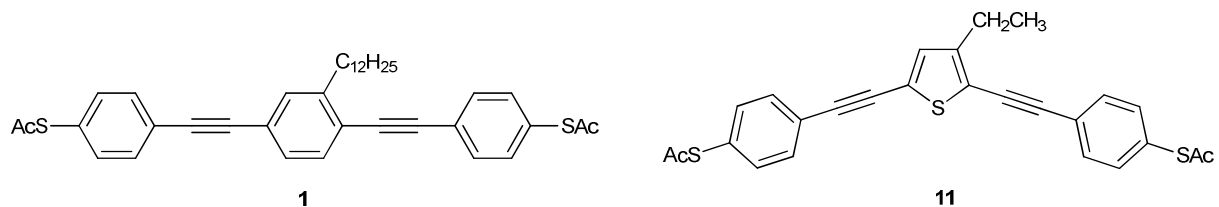
Organische Elektronen-Donor-Akzeptor-Systeme, die intramolekulare Charge-Transfer-Wechselwirkungen zeigen, werden als Kandidaten im Hinblick auf zukünftige, potentielle Anwendungen in optoelektronischen Geräten diskutiert.<sup>[27]</sup> Neue Tetracyanobutadiene, die durch die Reaktion von Ferrocen-Derivaten mit Tetracyanoethylen entstehen,<sup>[28]</sup> sollen synthetisiert und elektrochemisch sowie mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie untersucht werden.

Weiterhin soll die Reichweite der kürzlich publizierten transannularen Addition von Phenolen an 1,1'-Dialkynylferrocene erforscht werden.<sup>[31]</sup> Es soll auch untersucht werden, ob neue Reaktionen 1,1'-dialkynlierter Ferrocene unter Beteiligung beider Dreifachbindungen möglich sind wie z. B. intramolekulare Gold-katalysierte Cycloadditionen, die kürzlich von nicht metallorganischen 1,6-Diinen berichtet worden sind.<sup>[32]</sup>

### 3. Hauptteil: Ergebnisse und Diskussion

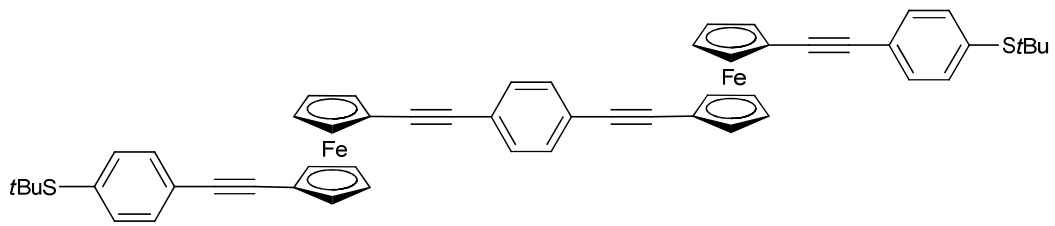
#### 3.1. Synthese Ferrocen-basierter molekularer Drähte mit Thioacetyl- und *tert*-Butylsulfanyl-Endgruppen

Oligophenylethyne (OPEs) wie **1** sowie Oligo(2,5-thienylen)ethynylene (OTEs) wie **11** sind im Hinblick auf molekulare Elektronik schon recht intensiv erforscht worden.<sup>[7]</sup>

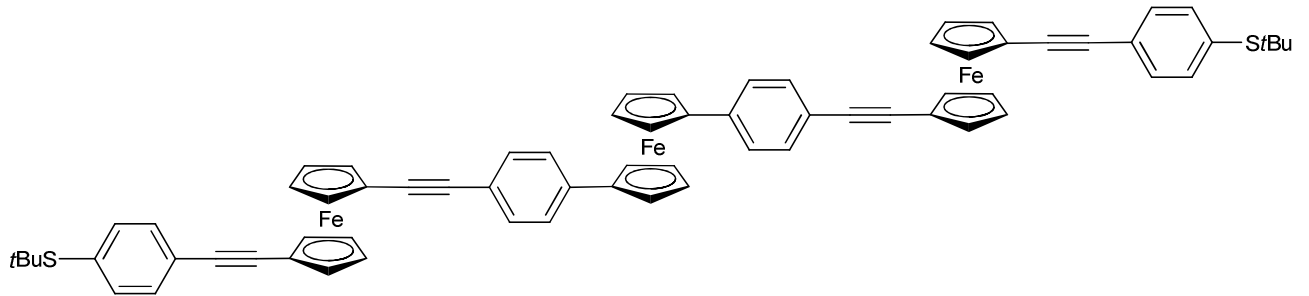


*In situ*-Entschützung der Ankergruppen in **1** und **11** führt zu Thiolen, die stabile Bindungen zu Goldelektroden eingehen können (ca. 209 kJ/mol oder ca. 2 eV).<sup>[7]</sup> Ist eine große Anzahl von Molekülen in gleichmäßiger, dichtgepackter Anordnung an die Goldelektrode gebunden, wird dies als selbstorganisierte Monoschicht bezeichnet. Durch die Schwefel-Gold-Bindung wird ein Elektronenfluss und damit das Messen von Leitfähigkeit durch diese Moleküle ermöglicht.<sup>[7]</sup>

Die Anzahl der literaturbekannten molekularen Drähte auf Ferrocen-Basis ist gegenüber den OPEs und OTEs überschaubar. Neben dem ersten auf einem 1,1'-disubstituierten Ferrocen basierenden molekularen Draht **2**<sup>[14]</sup> wurden auch molekulare Drähte mit zwei<sup>[33]</sup> sowie mit drei<sup>[34]</sup> Ferrocenylen-Einheiten (**12** bzw. **13**) von Butenschön *et al.* synthetisiert.

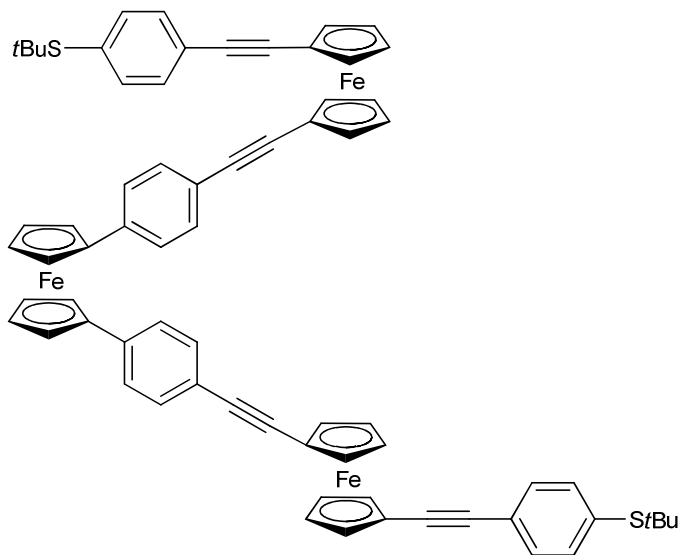


12



13

Die begrenzte konformelle Flexibilität eines Ferrocen-basierten molekularen Drahtes wird in **13b** deutlich.

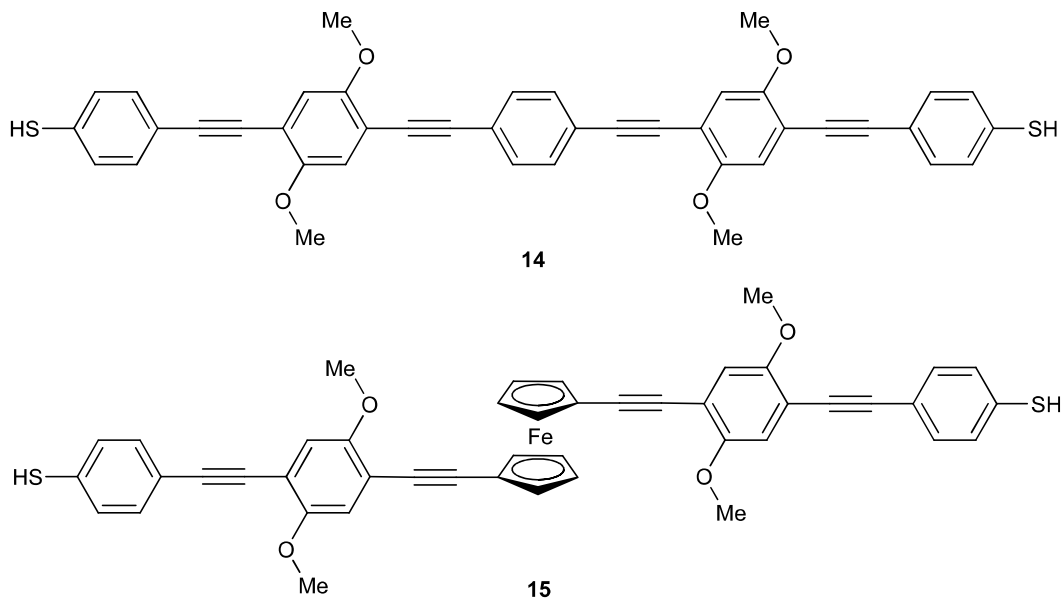


13b

Die Vorteile der Einführung einer Ferrocenyl-Einheit in molekulare Drähte wurden bereits erwähnt (konformelle Flexibilität, Erschwerung von  $\pi$ - $\pi$ -stacking,

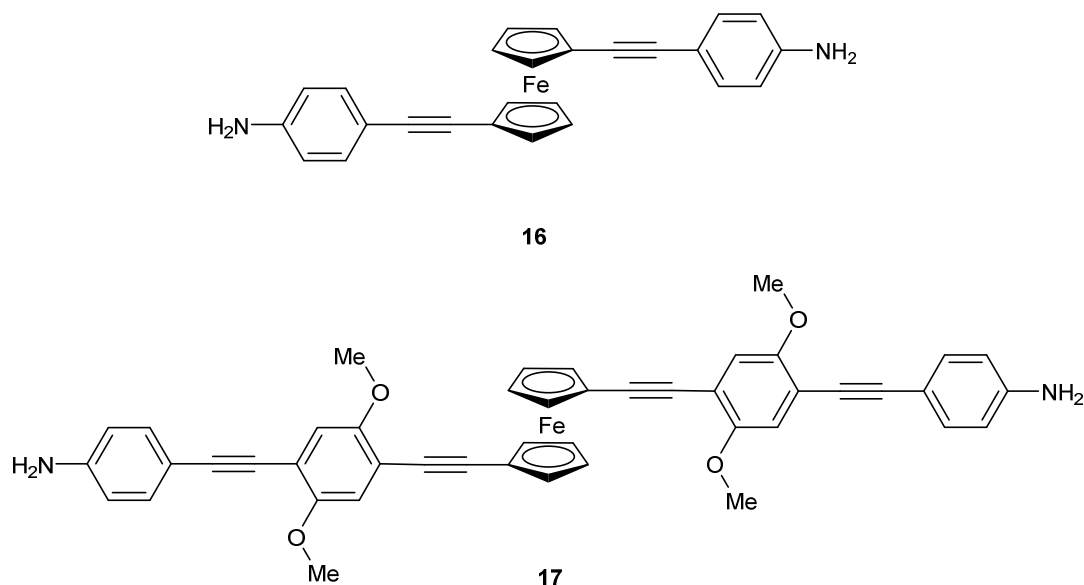


Beeinflussung von Redox-Eigenschaften). Zudem wurde berichtet, dass der Ersatz einer 1,4-Phenylen-Einheit im molekularen Draht **14** durch eine Ferrocenylen-Einheit eine über 100-mal höhere Leitfähigkeit von **15** mit sich brachte.<sup>[13]</sup> Es wird beschrieben, dass die genaue Rolle des Ferrocens in diesem Fall nicht klar sei. Als mögliche Erklärung wird die Verbesserung der Coplanarität der Ringe genannt, da die Leitfähigkeit in einem OPE mit nichtcoplanarer Konfiguration durch die gebrochene Konjugation sehr gering ist. Es wird auch erwähnt, dass die Ursachen der relativ niedrigen Leitfähigkeit von **14** im Vergleich zu **15** sterische Abstoßungen oder die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die Methoxygruppen in **14** sein könnten.<sup>[13]</sup>



In makroskopischen, metallischen Leitern steigt der Widerstand linear mit der Länge an, was bei organischen Molekülen mit einer Länge weniger Nanometer nicht der Fall ist. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Mechanismen für den Ladungstransport in molekularen Drähten vorgeschlagen: Der Tunnel-Mechanismus und der Hopping-Mechanismus. Der Tunnel-Mechanismus überwiegt in kurzen molekularen Drähten bis 2.5 nm Länge. In diesem Fall tunneln die Elektronen direkt von einer Elektrode zur anderen (*Through-Space-Mechanismus*) oder unter Beteiligung der Orbitale des Moleküls (*Through-Bond-Mechanismus*). Bei längeren molekularen Drähten überwiegt der Hopping-Mechanismus, bei welchem der

Ladungstransport in mehreren diskreten Schritten erfolgt.<sup>[35, 36]</sup> Von Wang *et al.* wurde kürzlich beschrieben, dass **16** im Vergleich zum längeren molekularen Draht **17** eine geringere Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aufweist, was auf den deutlich verstärkten Anteil des Hopping-Mechanismus am Ladungstransport in **17** zurückgeführt wird.<sup>[36]</sup>

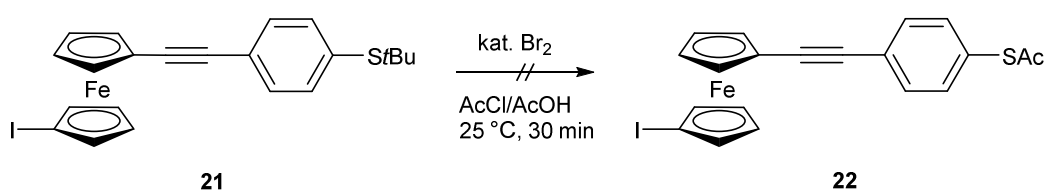


Oftmals dienen Thioacetylgruppen als *alligator clips*, jedoch hat sich gezeigt, dass diese Gruppe recht sensibel ist und oft die Synthese längerer molekularer Drähte erschwert. Kürzlich wurde von Long *et al.* berichtet, dass bei dem Versuch 1,1'-Diodferrocen (**18**) mit **19** in einer Sonogashira-Reaktion umzusetzen, keine Reaktion mit **18** beobachtet werden konnte, sondern ausschließlich **20** erhalten wurde (Abb. 7).<sup>[37]</sup> 1,1'-Diodferrocen (**18**) ist für den Ablauf dieser Reaktion nicht notwendig. Der Mechanismus wird als Cyclo-Oligomerisierung von **19** über intermolekulare *syn*-Addition von Acetyl- und Thiolat-Resten an C-C-Dreifachbindungen beschrieben (begleitet von Spaltung der S-Ac-Bindung und Reduktion zu einer C-C-Doppelbindung).<sup>[37]</sup>



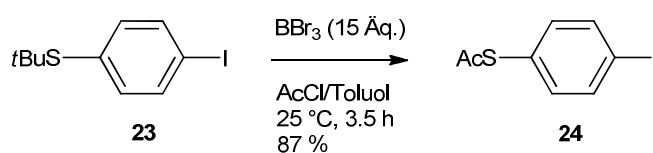
Triebkraft der Reaktion die Bildung von Isobuten ist, welches als flüchtiges Produkt entfernt wird. Nach dem Mechanismus besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Sulfenylbromid und Bromwasserstoff mit Brom (welches erneut katalytisch wirksam ist) und dem Thiol. Das Thiol kann dann mit Acetylchlorid zum Acetyl-geschützten Thiol und HCl weiterreagieren.<sup>[38]</sup>

Nach dieser Methode wurde **21** mit katalytischen Mengen Brom (5 mol %) in einem 1:1-Gemisch aus Acetylchlorid und Essigsäure umgesetzt.

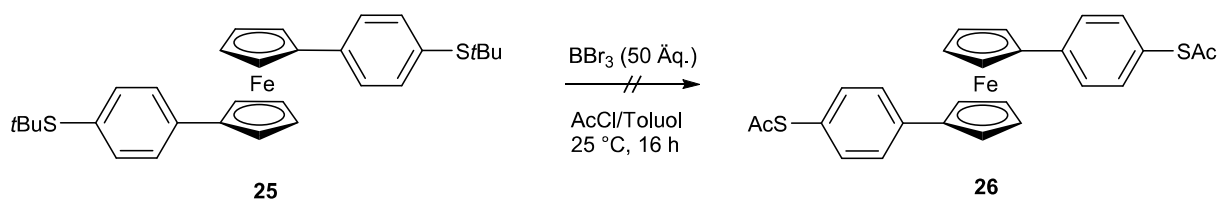


**22** konnte jedoch nicht erhalten werden. Da nach Durchführung der Reaktion keine Signale der Cp-Liganden mehr im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen waren, liegt die Vermutung nahe, dass **21** sich zersetzt hat. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Baumgardt beschrieben.<sup>[40]</sup> Eine andere Methode von Stuhr-Hansen wurde getestet.<sup>[41]</sup> Diese geht anstatt von Brom von der Lewisäure Bortribromid (1.1 Äq.) aus. Auch unter Verwendung dieser Methode entstand nicht das gewünschte Produkt **22**. Ein Austausch des Bortribromids gegen Aluminiumtrichlorid war ebenfalls nicht erfolgreich. Säulenchromatographische Trennungen erbrachten keine reinen Verbindungen. In allen Fällen erschienen in den gemessenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren Multipletts im Bereich von 1.33 und 1.73 ppm sowie bei 7.39 und 7.45 ppm.

Eine weitere Testreaktion von **23** zur literaturbekannten Verbindung **24**<sup>[42]</sup> lief hingegen problemlos ab.



Daher wurde **25** anstatt **21** als alternatives Edukt in dieser Reaktion getestet. Der Versuch zu **26** zu gelangen scheiterte allerdings, und erneut waren nach der Reaktion keine Signale der Cp-Liganden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen. Es erschienen Singulettts bei  $\delta = 2.41$  und  $2.59$  ppm sowie Multipletts bei  $\delta = 7.26$  und  $7.86$  ppm, wobei keine reine Verbindung erhalten werden konnte.



Unter Einsatz von Bortrifluorid-Etherat (2.2 Äq.) war es möglich **25** zu **26** in ca. 20 % Ausbeute umzusetzen. Die erhaltenen massenspektrometrischen Daten stehen in Einklang mit **26**. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **26** zeigt neben den beiden Multipletts der Cp-Protonen bei  $\delta = 4.26$  und  $4.50$  ppm und einem Multiplett der Phenylen-Einheiten bei  $\delta = 7.23$  ppm außerdem ein Singulett bei  $\delta = 2.42$  ppm, welches den Thioacetylgruppen zugeordnet werden kann. **26** lag jedoch nach mehrfachen säulenchromatographischen Reinigungen nicht in reiner Form vor und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren nicht zuzuordnende Verunreinigungen im Bereich  $\delta = 1.30, 2.13 - 2.22$  sowie  $7.43$  ppm zu erkennen.

Die Umwandlung der *tert*-Butylsulfanylgruppe in die Thioacetylgruppe ist demnach an einem Ferrocen-Derivat herausfordernder und bedarf weiterer Untersuchungen. Beispielsweise könnte *N*-Bromsuccinimid an Stelle von Brom als schonenderes Reagenz eingesetzt werden.<sup>[40]</sup> Da unter Verwendung von Bortrifluorid-Etherat die gewünschte Umwandlung anscheinend stattgefunden hat, könnte eine Modifizierung der Reaktionsbedingungen zur Optimierung dieser Reaktion führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen jedoch auf die Nitrilgruppe als Ankergruppe in molekularen Drähten gelegt.

Die Nitrilgruppe wurde als alternative Ankergruppe in Betracht gezogen, worüber Wandlowski *et al.* berichteten.<sup>[43]</sup> Ein Vorteil im Vergleich zur sonst verwendeten

Thiol-Ankergruppe ist die Stabilität der Nitrilgruppe. Die SH-Gruppe an einem aromatischen Gerüst ist in Gegenwart von Sauerstoff nicht stabil, und es kann unter oxidativer Dimerisierung zur Bildung von Disulfiden kommen, weshalb eine Schutzgruppe erforderlich ist, die vor Beginn der Leitfähigkeitsmessungen *in situ* entfernt werden muss. Daher wurden einige Ferrocen-basierte molekulare Drähte mit Nitril-Endgruppen synthetisiert, wobei häufig Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen wie die Sonogashira- oder die Negishi-Kupplung zum Einsatz kamen.

### 3.2 Sonogashira-Kupplung

Die Sonogashira-Kupplung (auch Sonogashira-Hagihara-Kupplung genannt) wurde 1975 veröffentlicht und ist im Prinzip die Weiterentwicklung der Stephens-Castro-Kupplung,<sup>[44]</sup> da hier auf die Isolierung des Kupferalkynyls verzichtet wird. Die Reaktion stellt eine Palladium- sowie Kupfer-katalysierte Kreuzkupplung zwischen einem terminalen Alkin und einem Arylhalogenid dar, wobei auch die in Abb. 9 gezeigten Verbindungen eingesetzt werden können.<sup>[45]</sup>

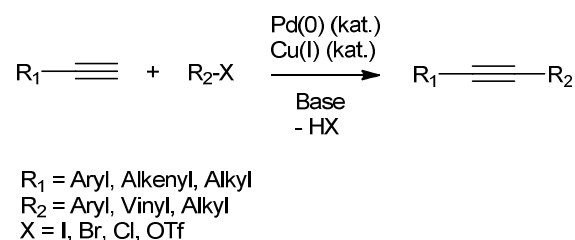


Abb. 9: Schematische Darstellung der Sonogashira-Kupplung<sup>[45]</sup>

Als Halogenide werden oft Iodide und Bromide verwendet, und auch Triflate sind geeignet; Chloride werden seltener verwendet, da sie durch die starke C-Cl-Bindung weniger reaktiv sind (Bindungsdissoziationsenergie für Ph-X: Cl: 402 kJ/mol;

Br: 339 kJ/mol; I: 272 kJ/mol).<sup>[46]</sup> Der Katalysecyclus der Sonogashira-Kupplung ist in Abb. 10 dargestellt.

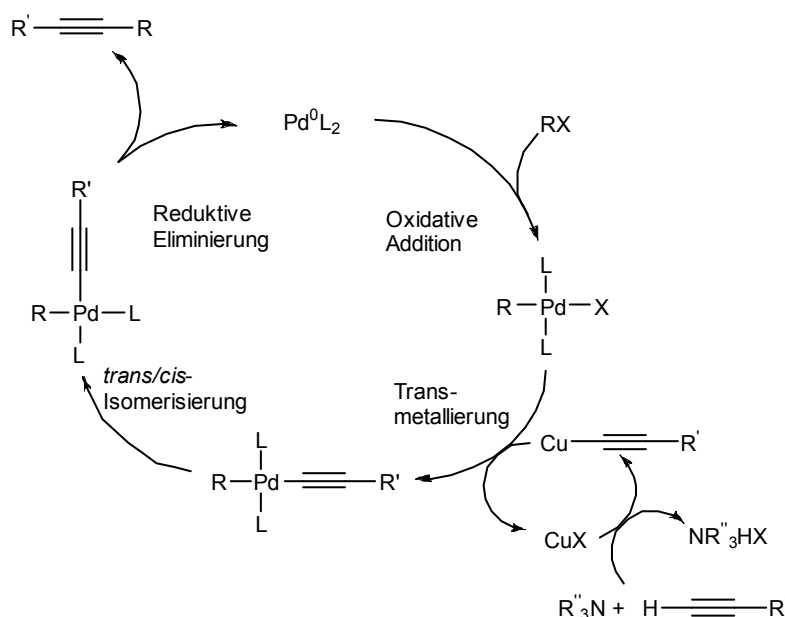


Abb. 10: Katalysecyclus der Sonogashira-Kupplung<sup>[45]</sup>

Der Katalysecyclus der Sonogashira-Reaktion lässt sich in einen Palladium-Cyclus und in einen Kupfer-Cyclus unterteilen.

Der erste Schritt des Palladium-Cyclus (der zugleich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt) ist eine oxidative Addition des Pd(0)-Komplexes mit dem Arylhalogenid, wobei ein Pd(II)-Komplex entsteht. Dann findet eine Transmetallierung mit dem im Kupfercyclus *in situ* gebildeten Kupferalkinyl statt, gefolgt von einer *trans/cis*-Isomerisierung, was die organischen Liganden in *cis*-Position zueinander bringt. Zuletzt erfolgt eine reductive Eliminierung zum Produkt (einem unsymmetrisch substituierten Alkin) unter Regeneration der Pd(0)-Spezies. Im Kupfercyclus entsteht nach Deprotonierung eines terminalen Alkins durch ein Amin und anschließender Reaktion mit CuI ein Kupferalkinyl, welches sich durch erhöhte Nucleophilie im Vergleich zum terminalen Alkin auszeichnet.

Für den Einsatz als Palladium-Katalysatoren können Pd(0)- oder Pd(II)-Verbindungen verwendet werden, wobei letztere durch ihre bessere Luftstabilität leichter handhabbar sind. Als Ligand wird oft Triphenylphosphan verwendet, so dass ein häufig eingesetzter Katalysator Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid ist. Kommt eine Pd(II)-Verbindung zum Einsatz, so muss diese zur Pd(0)-Spezies



reduziert werden, was durch die Base (ein Amin; häufig Triethylamin oder Diisopropylamin), durch zugesetzte Liganden (z. B.  $\text{PPh}_3$ ) oder wie in Abb. 11 gezeigt durch das terminale Alkin geschehen kann.<sup>[45]</sup>

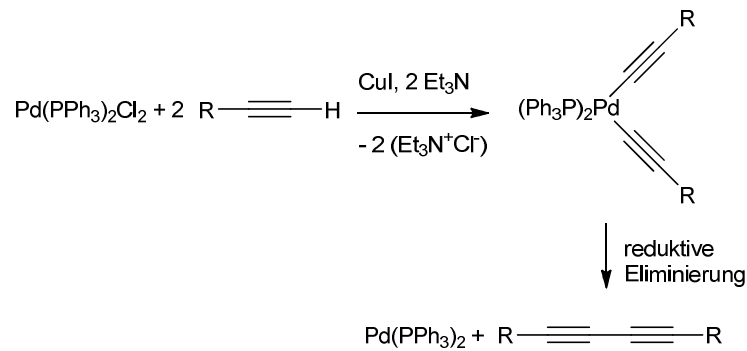


Abb. 11: Darstellung der reaktiven  $\text{Pd}(0)$ -Spezies<sup>[45]</sup>

Gemäß Abb. 11 wird von der Bildung eines dialkinylierten  $\text{PdL}_2$ -Komplexes mit Hilfe des Kupferalkynyls ausgegangen, welcher dann durch reduktive Eliminierung eine  $\text{Pd}(0)$ -Spezies sowie ein symmetrisches Diin freisetzt. Dieses Produkt einer Glaser-Kupplung kann demnach als Nebenprodukt bei Sonogashira-Kupplungen auftreten und wird durch Verwendung von Schutzgas sowie Einsatz des Arylhalogenids im Überschuss zurückgedrängt.<sup>[45]</sup>

### 3.3 Negishi-Kupplung

Als Negishi-Kupplung wird im Allgemeinen die Nickel- oder Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Organozink-Verbindungen mit verschiedenen Arylhalogeniden bezeichnet, wobei auch andere Verbindungen zum Einsatz kommen können (Abb. 12).<sup>[47]</sup>

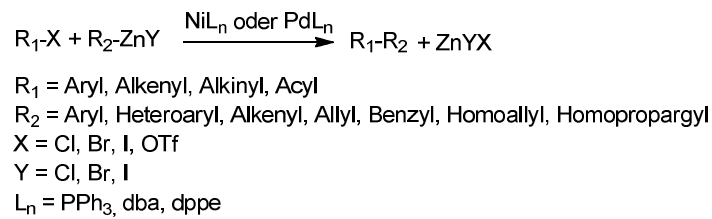


Abb. 12: Schematische Darstellung der Negishi-Kupplung<sup>[47]</sup>

Der Katalysezyklus entspricht dabei vom Prinzip her dem in Abb. 10 gezeigten, wobei die Transmetallierung mit einer Organozink-Verbindung erfolgt und das Produkt einer Aryl-Aryl-Kupplung erhalten wird (Alternativen sind in Abb. 12 gezeigt).

### 3.4 Ferrocen-basierte molekulare Drähte mit Nitril-Endgruppen

Ein häufig verwendeter Baustein in der Synthese molekularer Drähte auf Ferrocen-Basis ist 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**).<sup>[33]</sup> Die Synthese von **30** ist in Abb. 13 dargestellt.

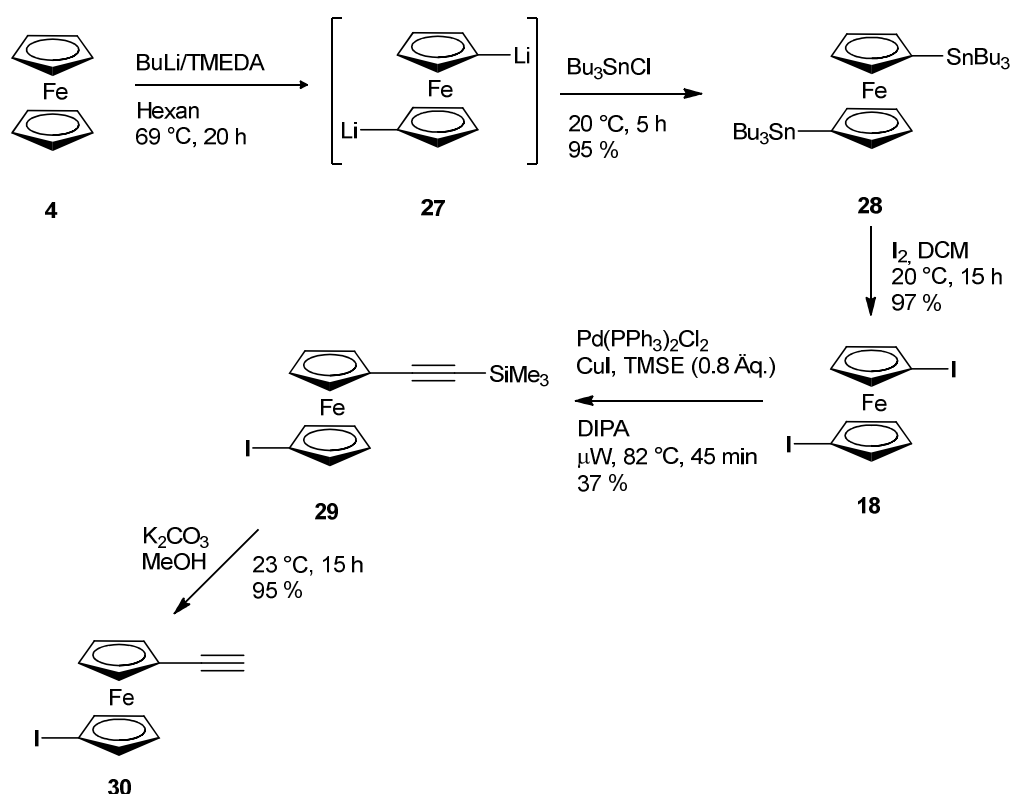


Abb. 13: Synthese von **30**<sup>[33]</sup>

Dieser Syntheseweg beginnt mit der Reaktion von Ferrocen (**4**) zu 1,1'-Dilithioferrocen (**27**) unter Verwendung von Butyllithium. TMEDA wird hinzugefügt, um den Assoziationsgrad des Butyllithiums, welches in Hexan als Hexamer vorliegt, zu senken, indem es Koordinationsstellen des Lithiums einnimmt. Das Hinzufügen des Butyllithiums zum Reaktionsgemisch geschieht bei  $-78\text{ °C}$ , da diese niedrige Temperatur ebenso einen günstigen Einfluss auf die Deaggregation von Organolithiumverbindungen hat.<sup>[48]</sup> Anschließend erfolgt die Zugabe von Tributylstannylchlorid, wodurch 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**28**) in

ausgezeichneten Ausbeuten entsteht, welches durch säulenchromatographische Reinigung vom einfach substituierten Tributylstannylderrocen sowie von **4** getrennt werden muss. Ebenso erfolgt in nahezu quantitativer Ausbeute die Synthese von 1,1'-Diiodferrocen (**18**) mit elementarem Iod. Nachfolgende Sonogashira-Reaktion, die in 45 min in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt werden kann, liefert 1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**29**) in 37 % Ausbeute. 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**7**) wird als Nebenprodukt in 17 % Ausbeute gebildet. Zuletzt erfolgt die Entschützung von **29** zum gewünschten Produkt **30**.

Kürzlich wurde von Long *et al.* über einen neuen Syntheseweg von **18** berichtet (Abb. 14).<sup>[49]</sup> Bei dieser Syntheseroute zu **18** werden **4** und Iodferrocen (**31**) mit Hilfe einer wässrigen 0.5 M FeCl<sub>3</sub>-Lösung oxidiert und ausgewaschen, während **18** unter diesen Bedingungen nicht oxidiert wird und mit Hexan extrahiert werden kann. Dadurch wird das Problem umgangen, dass **18** von **4** und **31** säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden kann. Die von Long *et al.* publizierte Ausbeute von **18** (19 %) konnte im Prinzip bestätigt werden (17 %). Indem die Reaktionsmischung nach Zugabe von BuLi und TMEDA nicht bei 20 °C 15 h gerührt, sondern bei 80 °C 15 h unter Rühren erhitzt wurde, konnte die Ausbeute auf 23 % gesteigert werden.

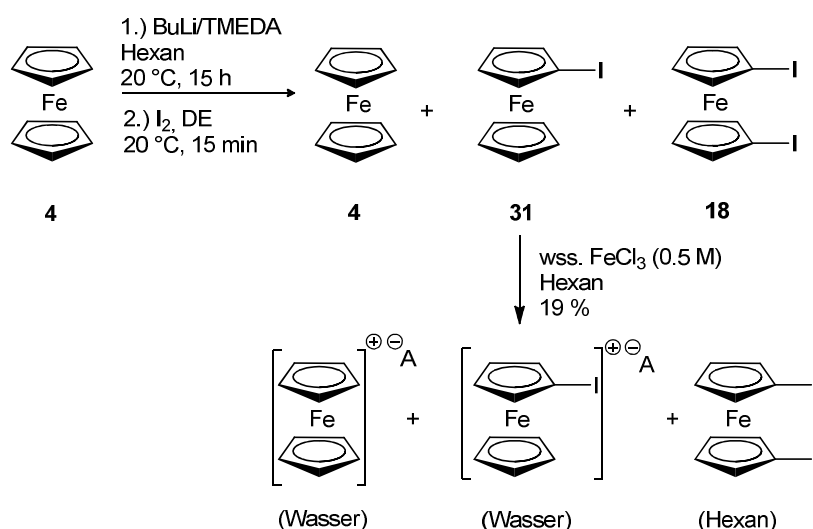
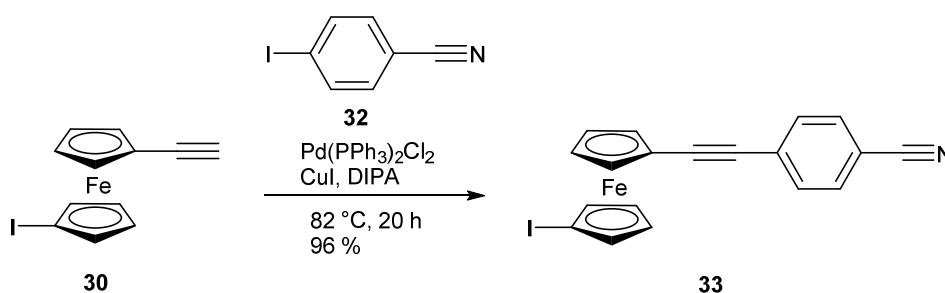


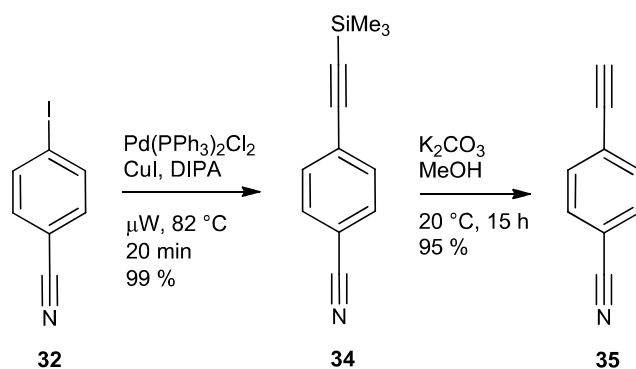
Abb. 14: Synthese von **18** nach Long *et al.*<sup>[49]</sup>

Die Synthese von Long *et al.* stellt eine Verbesserung der Synthese von **18** dar, da es nun innerhalb von zwei Tagen möglich ist **18** zu isolieren. Der in Abb. 13 gezeigte Weg nimmt mindestens drei Tage in Anspruch. Weiterhin wird im neuen Syntheseweg auf den Einsatz des giftigen Tributylstannylchlorids verzichtet. Die Aufarbeitung erfordert wiederholtes Waschen mit der FeCl<sub>3</sub>-Lösung (ca. 20 mal) und anschließend mit Wasser (ca. 10 mal), um **18** von **4** und **31** zu trennen. Es wird beschrieben, dass die Synthese von **18** gemäß Abb. 14 außerdem in großem Maßstab möglich sein soll. Es wird von einem Ansatz berichtet, bei dem 21.1 g von **4** eingesetzt und 9.5 g von **18** erhalten wurden.<sup>[49]</sup>

Zur Erzeugung neuer molekularer Drähte mit Nitril-Endgruppen wurde zunächst **30** mit kommerziell erhältlichem 4-Iodobenzonitril (**32**) in einer Sonogashira-Reaktion in ausgezeichneter Ausbeute zu **33** umgesetzt. **33** kann als Baustein für weitere molekulare Drähte eingesetzt werden.



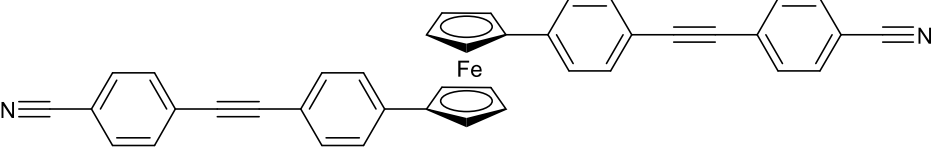
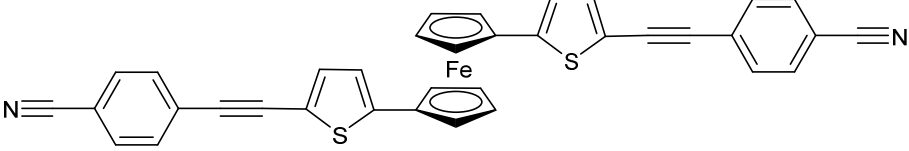
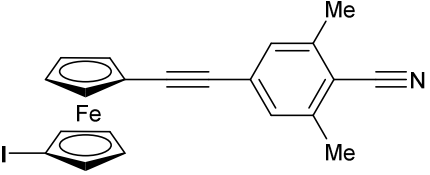
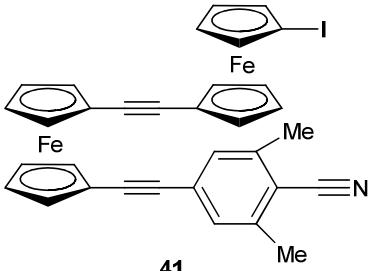
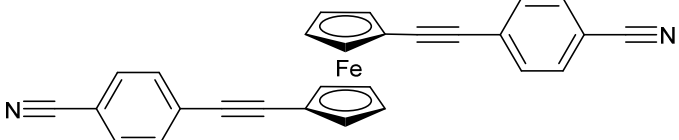
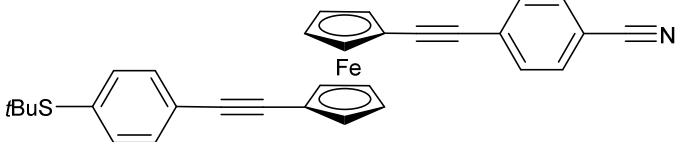
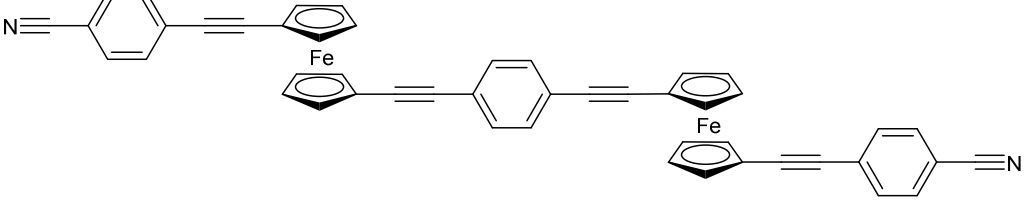
Wird **32** einer Sonogashira-Reaktion mit TMSE als Reaktionspartner unterzogen, so wird 4-(Trimethylsilylethynyl)benzonitril (**34**) erhalten,<sup>[50]</sup> welches ebenfalls einen wichtigen Baustein für weitere Sonogashira-Kupplungen zur Einführung der Nitrilgruppe darstellt. Durch Verwendung eines Mikrowellenreaktors war es möglich, **34** in kurzer Reaktionszeit (20 min) in quantitativer Ausbeute (99 %) zu erhalten. Es wird beschrieben, dass **34** unter vergleichbaren Bedingungen (jedoch ohne die Verwendung eines Mikrowellenreaktors) durch dreistündiges Rühren bei 23 °C in 78 % Ausbeute erhalten wurde.<sup>[50]</sup> Die Entschützung von **34** mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Methanol zu **35** ist in nahezu quantitativer Ausbeute möglich.<sup>[51]</sup>



Durch Sonogashira-Kreuzkupplungen konnten die in Tab. 1 dargestellten molekularen Drähte mit Nitril-Endgruppen synthetisiert werden. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf den jeweils letzten Reaktionsschritt (Sonogashira-Reaktion).

Tab. 1: Ferrocen-basierte molekulare Drähte mit Nitril-Endgruppen

Verbindung	Ausbeute
<p>33</p>	96 %
<p>36</p>	98 %
<p>37</p>	100 %

 <p style="text-align: center;"><b>38</b></p>	52 %
 <p style="text-align: center;"><b>39</b></p>	79 %
 <p style="text-align: center;"><b>40</b></p>	50 %
 <p style="text-align: center;"><b>41</b></p>	8 % (Nebenprod ukt, s. u.)
 <p style="text-align: center;"><b>42</b></p>	26 %
 <p style="text-align: center;"><b>43</b></p>	18 %
 <p style="text-align: center;"><b>44</b></p>	8 %

<p style="text-align: center;">45</p>	15 %
<p style="text-align: center;">46</p>	8 %

**36** wurde bereits ohne die Verwendung eines Mikrowellenreaktors und mit 4-Brombenzonnitril als Edukt in 84 % Ausbeute dargestellt.<sup>[52]</sup> Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen **36** sowie **37** ein typisches Muster monosubstituierter Ferrocen-Verbindungen. Das Intensitätsverhältnis der Signale der Cp-Liganden beträgt 5:2:2. Die Signale der Protonen der Phenylen-Substituenten erscheinen für **36** bei  $\delta = 7.52 - 7.63$  ppm (4 H) und für **37** bei  $\delta = 7.46 - 7.62$  ppm (8 H). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind für **37** wie erwartet 15 Signale zu erkennen. IR- und HRMS-Daten sprechen ebenfalls für diese Struktur.

**33** und **40** zeigen das typische Muster unsymmetrisch disubstituierter Ferrocen-Verbindungen mit einem Intensitätsverhältnis der Signale der Cp-Liganden von 1:1:1:1. <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten sowie IR- und HRMS-Daten stehen in Einklang mit diesen Strukturen.

Für **38** und **39** beträgt das Intensitätsverhältnis der Signale der Cp-Liganden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 1:1. Dies ist charakteristisch für 1,1'-disubstituierte Ferrocen-Verbindungen mit symmetrischen Substituenten. Für **39** erscheinen die Signale der Protonen des Thienyl-Substituenten in Form eines AB-Systems bei  $\delta = 6.75$  sowie 7.09 ppm (jeweils 2 H,  $J = 3.8$  Hz). Das Signal bei  $\delta = 6.75$  ppm kann den Protonen des Thienyl-Substituenten zugeordnet werden, die dem Ferrocenyl-Substituenten näher stehen. Das Signal bei  $\delta = 7.09$  ppm entspricht den Protonen des Thienyl-Substituenten, welche der Dreifachbindung näher stehen.



**41** enthält zwei Ferrocenyl-Substituenten, die jeweils unterschiedlich substituiert sind. Das erwartete Intensitätsverhältnis der Signale der Cp-Liganden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1:1:1:1:1:1:1:1 konnte beobachtet werden, wobei bei  $\delta = 4.19$  ppm eine Überlagerung der Signale von vier Protonen der Cp-Liganden erscheint. Die Kristallstrukturanalyse von **41** ist in Abb. 15 und Abb. 16 dargestellt. Tab. 2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **41**.

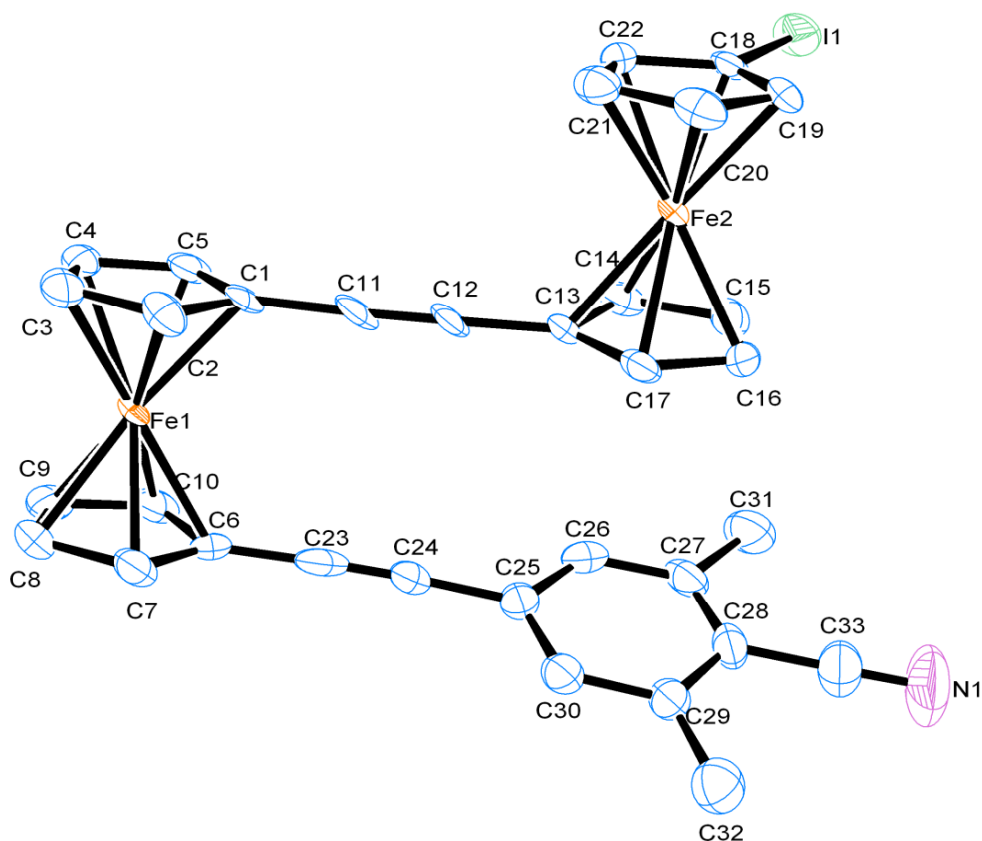


Abb. 15: ORTEP-Zeichnung von **41** im Kristall. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

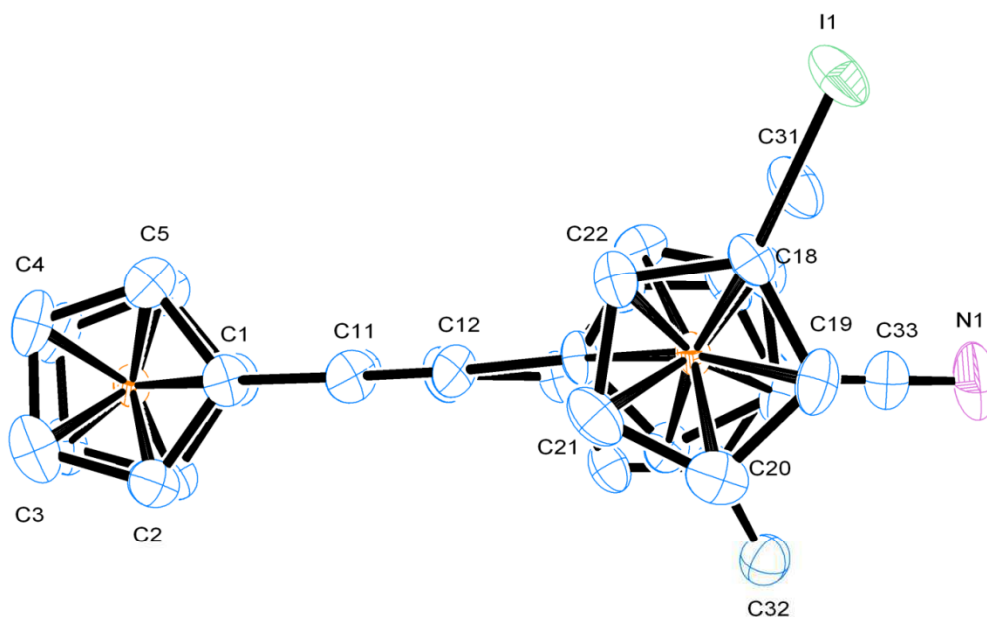


Abb. 16: ORTEP-Zeichnung von **41** im Kristall (nicht alle Atome nummeriert). Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **41** [Cp1 = (C1-C5); Cp2 = (C6-C10); Cp3 = (C13-C17); Cp4 = (C18-C22)]:

	Atom	Atom	Länge	Abstand	Atom	Atom	Atom	Winkel
	1	2	[Å]	[Å]	1	2	3	[°]
Cp-Ringe	C1	C2	1.428(7)		C1	C2	C3	108.8(5)
	C2	C3	1.400(8)		C2	C3	C4	107.5(5)
	C3	C4	1.426(8)		C3	C4	C5	108.1(5)
	C4	C5	1.403(8)		C4	C5	C1	108.6(5)
	C5	C1	1.414(7)		C5	C1	C2	107.0(5)
	C6	C7	1.437(7)		C6	C7	C8	107.5(5)
	C7	C8	1.404(8)		C7	C8	C9	109.1(5)
	C8	C9	1.416(8)		C8	C9	C10	108.0(5)
	C9	C10	1.415(9)		C9	C10	C6	107.9(5)
	C10	C6	1.429(8)		C10	C6	C7	107.5(5)
	Cp1	Cp2		3.316				
	C13	C14	1.440(7)		C13	C14	C15	107.8(4)
	C14	C15	1.423(8)		C14	C15	C16	107.8(5)

	C15	C16	1.419(7)		C15	C16	C17	108.8(5)
	C16	C17	1.405(7)		C16	C17	C13	108.4(5)
	C17	C13	1.426(7)		C17	C13	C14	107.2(5)
	C18	C19	1.426(7)		C18	C19	C20	105.8(5)
	C19	C20	1.420(8)		C19	C20	C21	109.4(5)
	C20	C21	1.403(8)		C20	C21	C22	108.2(5)
	C21	C22	1.426(7)		C21	C22	C18	106.8(5)
	C22	C18	1.408(7)		C22	C18	C19	109.9(4)
	Cp3	Cp4		3.299				
	C1	C11	1.429(8)					
	C6	C23	1.444(9)					
	C12	C13	1.446(8)					
	C18	I1	2.083(5)					
Phenylenring	C25	C26	1.412(8)		C25	C26	C27	121.7(6)
	C26	C27	1.367(9)		C26	C27	C28	118.4(5)
	C27	C28	1.393(8)		C27	C28	C29	122.1(5)
	C28	C29	1.405(7)		C28	C29	C30	118.3(5)
	C29	C30	1.381(8)		C29	C30	C25	120.9(5)
	C30	C25	1.409(8)		C30	C25	C26	118.4(5)
	C24	C25	1.441(8)					
	C27	C31	1.502(7)					
	C29	C32	1.497(8)					
	C28	C33	1.443(9)					
Alkinyl- gruppen	C11	C12	1.176(8)		C1	C11	C12	178.1(6)
					C13	C12	C11	177.2(6)
	C23	C24	1.160(8)		C6	C23	C24	176.9(6)
					C25	C24	C23	177.6(6)
Nitrilgruppe	C33	N1	1.142(8)		C28	C33	N1	179.2(8)

**41** zeigt eine Konformation, in welcher beide Substituenten des 1,1'-dialkinylierten Ferrocens übereinander stehen. Zum Vergleich werden die Kristallstrukturen einiger literaturbekannter Verbindungen herangezogen.

Von Butenschön *et al.* wurde für 1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen (**47**) eine Konformation mit übereinander stehenden Substituenten dieses 1,1'-dialkinylierten Ferrocens veröffentlicht. Es wird beschrieben, dies könne durch interannulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen erklärbar sein, wobei im festen Zustand auch Packungseffekte berücksichtigt werden müssten (Abb. 17).<sup>[34, 40]</sup>

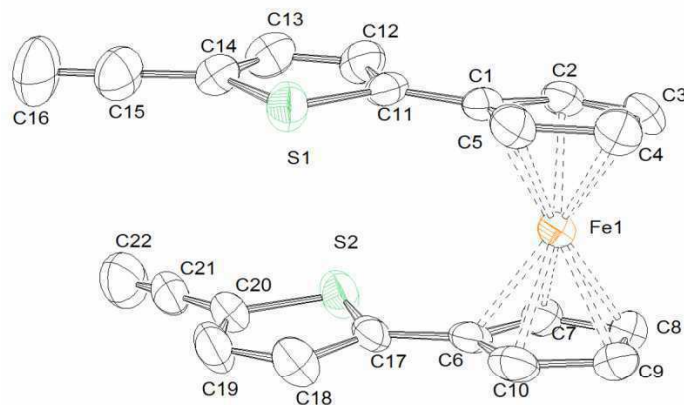


Abb. 17: ORTEP-Zeichnung von **47** im Kristall. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.<sup>[40]</sup>

Von Lesley *et al.* wurde beschrieben, dass die Kristallstrukturanalyse von 1,1'-Dibromferrocen (**48**) ebenso eine Konformation zeigt, in welcher beide Brom-Substituenten verdeckt zueinander stehen (Abb. 18).<sup>[53]</sup>

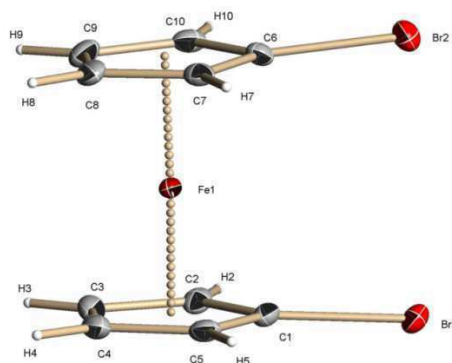


Abb. 18: Struktur von **48** im Kristall.<sup>[53]</sup>

Es wird erwähnt, dass die Kristallstrukturanalysen von zwei anderen 1,1'-Dibromferrocenen mit zusätzlichen Phosphin-Liganden Konformationen aufweisen, bei denen ein Brom-Substituent jeweils mit einem Wasserstoff-Substituenten des zweiten Cp-Rings verdeckt steht. Daraus wird geschlossen, die Konformation in **48** sei nicht das Resultat einer generellen elektronischen Bevorzugung innerhalb dieser Art von Verbindungen, sondern müsse auf Packungseffekte im festen Zustand zurückgeführt werden.<sup>[53]</sup>

Die Kristallstruktur von 1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**) wurde von Raithby et al. publiziert (Abb. 19).<sup>[54]</sup>

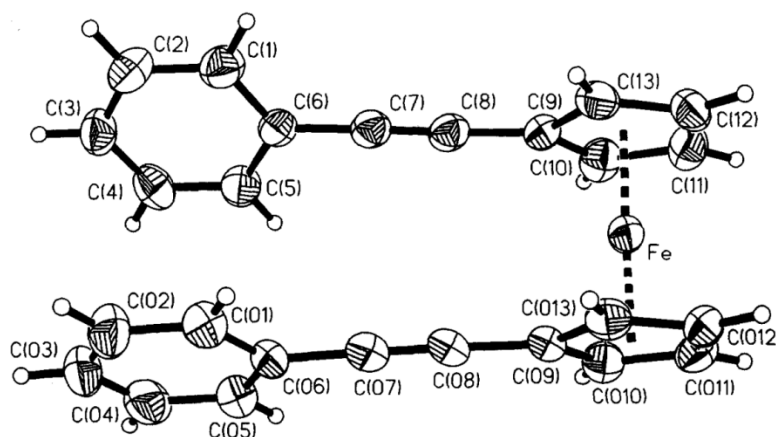


Abb. 19: Struktur von **49** im Kristall.<sup>[54]</sup>

Die *cis*-Orientierung beider Phenylethynylgruppen in **49** wird von Raithby *et al.* als unerwartet beschrieben, da eine *trans*-Orientierung mit weniger Wechselwirkungen verbunden wäre und bevorzugt vorliegen sollte. Die Konformation von **49** wird auf Packungseffekte zurückgeführt.<sup>[54]</sup>

**41** kristallisiert in Form dunkelroter Nadeln in der Raumgruppe  $P2_1/n$  im monoklinen Kristallsystem. Die beiden Cp-Ringe (Cp1 und Cp2) stehen in einem Winkel von  $0.9^\circ$  beinahe coplanar zueinander. Der Winkel zwischen Cp3 und Cp4 beträgt  $2.3^\circ$ . Der Winkel zwischen den Cp-Ringen von **49** beträgt im Vergleich dazu  $2.0^\circ$ . Die Cp-Liganden des „oberen“ Ferrocenyl-Substituenten (Cp3) von **41** sind um  $6.6^\circ$  im Vergleich zu Cp2 nach „oben“ weggeneigt (Abb. 15). Der Phenylenring ist um  $19.0^\circ$  bzw.  $19.6^\circ$  aus der Ebene der Cp-Liganden (Cp2 bzw. Cp1) weggedreht. In **49**

beträgt der Winkel zwischen dem Phenylring C(1)-C(6) und dem Cp-Ring C(9)-C(13)  $26.6^\circ$ , während er zwischen dem Phenylring C(01)-C(06) und dem Cp-Ring C(09)-C(013)  $11.2^\circ$  beträgt (Abb. 19).<sup>[54]</sup> Eine Methylgruppe (C31) des Phenylrings in **41** befindet sich oberhalb der Ebene der Cp-Liganden (Cp2), die andere Methylgruppe (C32) befindet sich zusammen mit der Nitrilgruppe unterhalb dieser Ebene (Abb. 15). Die geometrischen Schwerpunkte des Phenylrings und des Cp-Liganden (Cp3) sind somit mit  $3.828 \text{ \AA}$  weiter voneinander entfernt als die geometrischen Schwerpunkte von Cp1 und Cp2 ( $3.316 \text{ \AA}$ ). Im Fall von **47** sind die geometrischen Schwerpunkte der beiden Thiophenringe mit  $3.746 \text{ \AA}$  ebenfalls weiter voneinander entfernt als die der beiden Cp-Ringe ( $3.307 \text{ \AA}$ ) (Abb. 17).<sup>[40]</sup>

Die Konstitutionen von **42**, **44** und **45** konnten durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, IR-Spektroskopie sowie HRMS-Messungen bestätigt werden. Die drei Verbindungen zeigen in vielen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, DCM, 1,2-DCE, Benzol, Toluol, Benzonitril, Acetonitril, THF, Hexan, DIPA, DMF, Pyridin sowie Chlorbenzol nur eine schlechte Löslichkeit. Dies war auch der Grund, weshalb kein geeignetes Lösungsmittel zur Aufnahme eines  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums dieser Verbindungen gefunden werden konnte.

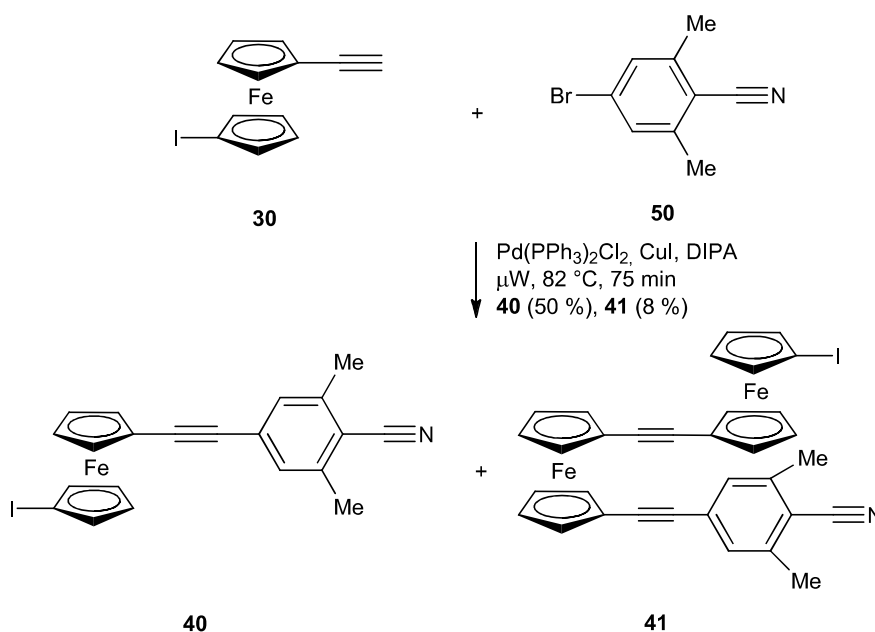
**45** könnte nach Spaltung des Ethers und Oxidation mit Cer(IV)-ammoniumnitrat zum entsprechenden Chinon oxidiert werden, was Einfluss auf die Redox-Aktivität hätte.<sup>[55]</sup>

Der formale Ersatz einer Nitril- durch eine *tert*-Butylsulfanylgruppe wirkte sich positiv auf das Löslichkeitsverhalten aus. Von **43** war es möglich,  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten in  $\text{CDCl}_3$  zu erhalten, welche die Struktur bestätigen. **43** stellt einen molekularen Draht basierend auf einem 1,1'-dialkinylierten Ferrocen mit zwei unterschiedlichen Ankergruppen dar, wobei die *tert*-Butylsulfanylgruppe wie oben erwähnt in die Thioacetylgruppe bzw. in die Thiolgruppe umgewandelt werden müsste.

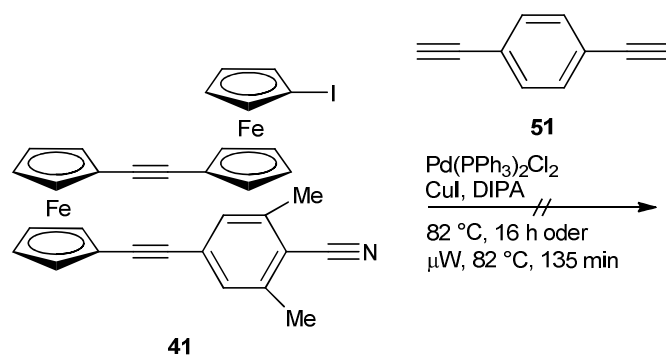
Durch Einführung von Methylgruppen in einen der beiden Phenylen-Substituenten war es ebenfalls möglich, die Löslichkeit der erhaltenen Verbindung **46** im Vergleich zu **42** zu steigern, so dass  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **46** in  $\text{CDCl}_3$  erhalten werden konnten, die in Einklang mit dieser Struktur stehen.

Die Ausbeuten in Tab. 1 schwanken von schlechten Ausbeuten bis hin zu quantitativen Ausbeuten. Wurde eine Alkynyl-substituierte Ferrocen-Verbindung mit

**32** zur Reaktion gebracht, ergaben sich ausgezeichnete Ausbeuten (**33**, **36**, **37**) oder zumindest moderate Ausbeuten (**38**, **39**). **40** entstand bei der Reaktion von **30** mit 4-Brom-2,6-dimethylbenzonitril (**50**), wobei **41** als Nebenprodukt erhalten wurde.



Es ist bekannt, dass Aryliodide unter den "Standardbedingungen" der Sonogashira-Reaktion [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{DIPA}$ ] eine größere Reaktivität in Kreuzkupplungsreaktionen zeigen als die entsprechenden Arylbromide.<sup>[56]</sup> Für die Synthese der Verbindungen **42** – **46** wurde jeweils eine Iod-substituierte Ferrocen-Verbindung mit einem terminalen Alkin umgesetzt. Hier zeigten sich durchweg schlechte Ausbeuten. Der Ferrocenyl-Substituent erhöht die Elektronendichte der C-I-Bindung, und somit wird die oxidative Addition des Palladium-Katalysators erschwert. Diese verminderte Reaktivität des Iod-Substituenten von 1-Alkynyl-1'-iodferrocen-Verbindungen in Sonogashira-Reaktionen wurde bereits früher in der Literatur beschrieben.<sup>[57]</sup> Möglicherweise ist dies der Grund dafür, dass der Versuch, **41** mit 1,4-Diethynylbenzol (**51**) zur Reaktion zu bringen, erfolglos blieb und nur die Edukte zurückerhalten wurden. Als interessantes Produkt wäre der erste auf einem 1,1'-disubstituierten Ferrocen basierende molekulare Draht mit vier Ferrocenyl-Substituenten denkbar gewesen.



Die Sonogashira-Reaktion konnte unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht mit den in Abb. 20 gezeigten Verbindungen **52** – **55** durchgeführt werden. In allen Fällen wurden lediglich die Edukte zurückerhalten.

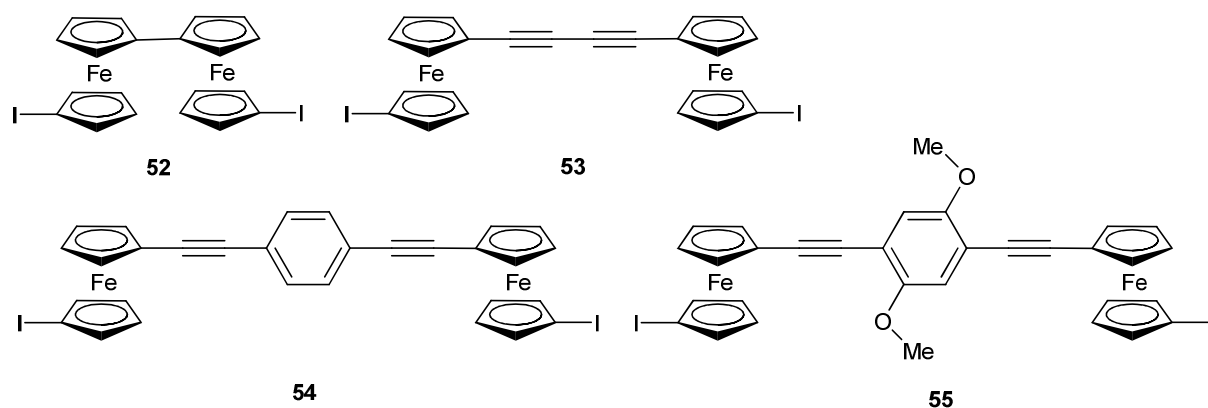


Abb. 20: Edukte in der Sonogashira-Reaktion mit 1,4-Diethynylbenzol (**51**)

Von Entrakul und Sita wurde in Einklang damit berichtet, dass die Reaktion von **56** mit **51** unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$  und  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  in  $\text{DIPA}$  und  $\text{THF}$  als Lösungsmittel unter 25-stündigem Rühren bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  nur Spuren des gewünschten Produktes **57** ergab (Abb. 21).<sup>[57]</sup>



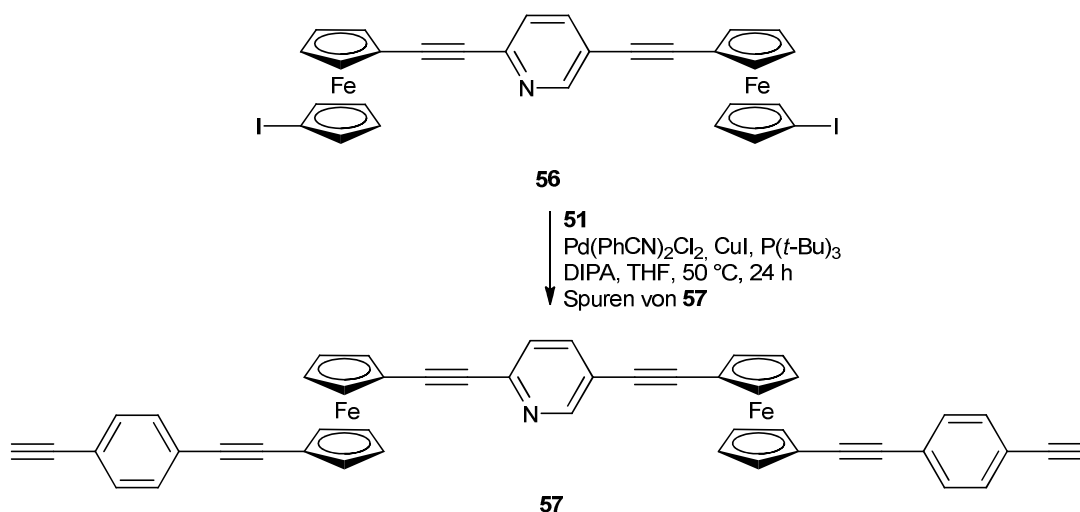
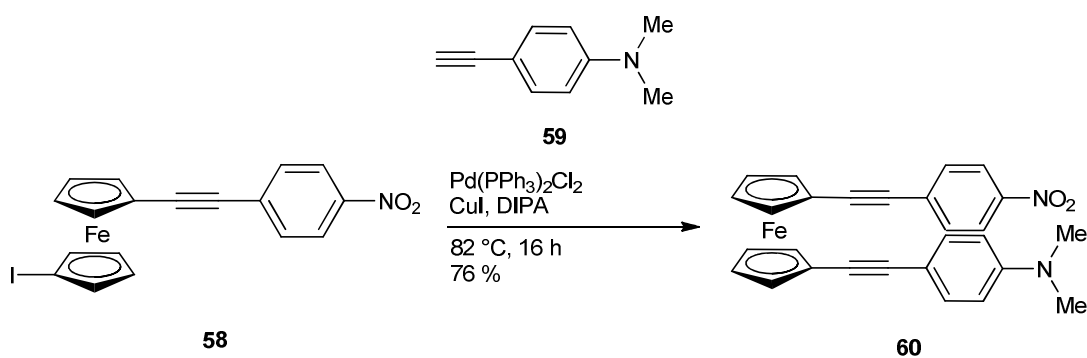


Abb. 21: Sonogashira-Reaktion von **56** mit 1,4-Diethynylbenzol (**51**)<sup>[57]</sup>

Bei der Reaktion von 1-(4-Nitrophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**58**) mit 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin (**59**) konnte hingegen in guter Ausbeute das gewünschte Produkt **60** erhalten werden.



Die im Vergleich zu **42** – **46** deutlich höhere Ausbeute von **60** ist durch die elektronenziehende Nitrogruppe in **58** zu erklären, welche bewirkt, dass die oxidative Addition des Palladium-Katalysators in der Sonogashira-Reaktion erleichtert wird.

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der angegebenen synthetisierten Verbindungen dargestellt. Durch die oben erwähnte sehr schlechte Löslichkeit von **42**, **44** und **45** in vielen organischen Lösungsmitteln

konnten von diesen Verbindungen keine brauchbaren cyclovoltammetrischen Daten erhalten werden.

Tab. 3: Cyclovoltammetrische Untersuchungen der angegebenen molekularen Drähte.  $E_{pa}$  = anodisches Spitzenpotential,  $E_{pc}$  = kathodisches Spitzenpotential,  $E_{1/2}$  = Halbstufenpotential  $[(E_{pa} + E_{pc}) / 2]$ . **36** wurde laut Literatur<sup>[52]</sup> in THF bei 25 °C gemessen, die restlichen Verbindungen wurden in DCM bei 20 °C gemessen (genaue Bedingungen siehe Experimenteller Teil).

Verbindung	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E$ [V]	$E_{1/2}$ [V]
<b>33</b>	0.493	0.325	0.168	0.409
<b>36</b> <sup>[52]</sup>	0.330	0.180	0.15	0.255
<b>37</b>	0.127	-0.055	0.182	0.036
<b>38</b>	0.064	-0.029	0.093	0.018
<b>39</b>	0.481	0.337	0.144	0.409
<b>40</b>	0.558	0.417	0.141	0.488
<b>41</b>	0.276	0.090	0.186	0.183
	0.447	0.330	0.117	0.389
<b>43</b>	0.283	0.088	0.195	0.186
<b>46</b>	0.178	-0.013	0.191	0.083
<b>58</b>	0.394	0.241	0.153	0.318
<b>60</b>	0.006	-0.167	0.173	-0.081
	0.355	0.187	0.168	0.271

Eine allgemeine Bedingung für reversible Prozesse in der Cyclovoltammetrie ist, dass die Differenz zwischen  $E_{pa}$  und  $E_{pc}$  0.057 V betragen soll. In der Praxis wird diese Bedingung jedoch nur selten erfüllt und dieser Wert weicht oft nach oben hin ab.<sup>[58]</sup>

Wie erwartet zeigen die in Tab. 3 angegebenen Verbindungen mit Ausnahme von **41** und **60** jeweils einen reversiblen Redoxprozess für das Redoxpaar  $Fc^*/Fc^{*+}$ . **41** und **60** zeigen zwei reversible Redoxprozesse (s. u.).

**33**, **39** und **40** zeigen mit  $E_{1/2} = 0.409$ ,  $0.409$  bzw.  $0.488$  V ähnliche Halbstufenpotentiale, bei **58** ist es mit  $E_{1/2} = 0.318$  V etwas geringer und bei **36** mit  $0.255$  V<sup>[52]</sup> noch niedriger, wobei zu berücksichtigen ist, dass diese Messung in THF stattgefunden hat. Das Halbstufenpotential von **37** liegt mit  $0.036$  V deutlich niedriger. **37** sollte demnach leichter oxidierbar sein als **33** und **40**.

$E_{1/2}$  von **38** (welches im Vergleich zu **37** einen weiteren [4-(4-Cyanophenyl)-ethinylphenyl]-Substituenten trägt) ist mit  $0.018$  V halb so gering wie  $E_{1/2}$  von **37**.

**43** und **46** unterscheiden sich nur durch einen Substituenten: Im Fall von **43** handelt es sich um einen 4-(*tert*-Butylsulfanyl)phenylethinyl-Substituenten und bei **46** ist es ein (3,5-Dimethyl-4-cyanophenyl)ethinyl-Substituent. Entsprechend ähnlich sind die Halbstufenpotentiale  $E_{1/2} = 0.186$  bzw.  $0.083$  V.

Im Fall von **41** entspricht der reversible Redoxprozess, welchem  $E_{1/2} = 0.183$  V zugeordnet werden kann, dem Redoxpaar  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ , welches an den elektronenliefernden, aromatischen Ring gebunden ist. Das Halbstufenpotential des zweiten Redoxpaares  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$  liegt deutlich höher bei  $E_{1/2} = 0.389$  V. **60** weist einen reversiblen Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.081$  V auf, welcher der reversiblen Reduktion der Dimethylaminogruppe entspricht sowie einen weiteren bei  $E_{1/2} = 0.271$  V für das  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ -Redoxpaar.

Die Cyclovoltammogramme von **41** bzw. **60** sind in Abb. 22 bzw. Abb. 23 gezeigt. Im Cyclovoltammogramm von **41** sind zwei reversible Redoxprozesse zu erkennen, die für die beiden Ferrocen/Ferrocenium-Einheiten stehen und nicht eindeutig unterscheidbar sind, da sie recht nahe beieinander liegen. Die beiden reversiblen Redoxprozesse von **60** sind hingegen gut unterscheidbar.

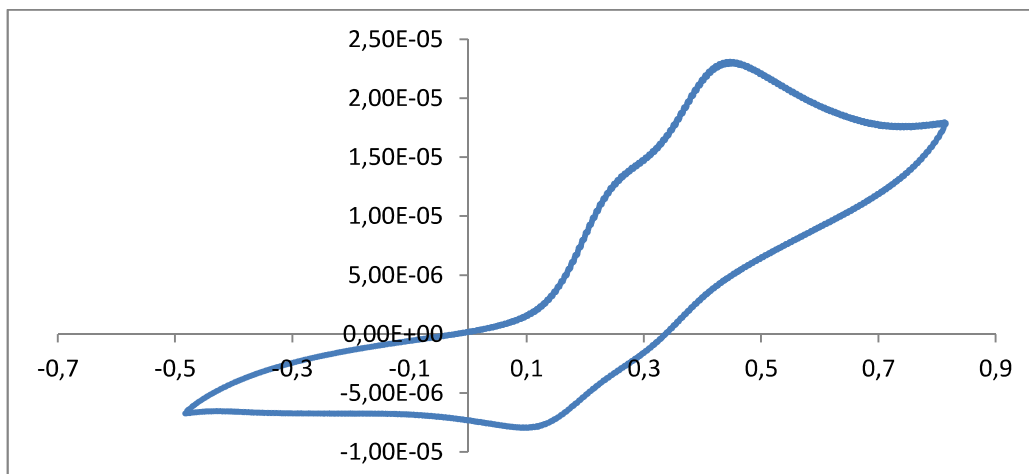


Abb. 22: Cyclovoltammogramm von **41** ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAF}) = 10^{-1} \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\mathbf{41}) = 2 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen das Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ); Abszisse:  $U \text{ [V]}$ ; Ordinate:  $I \text{ [mA]}$

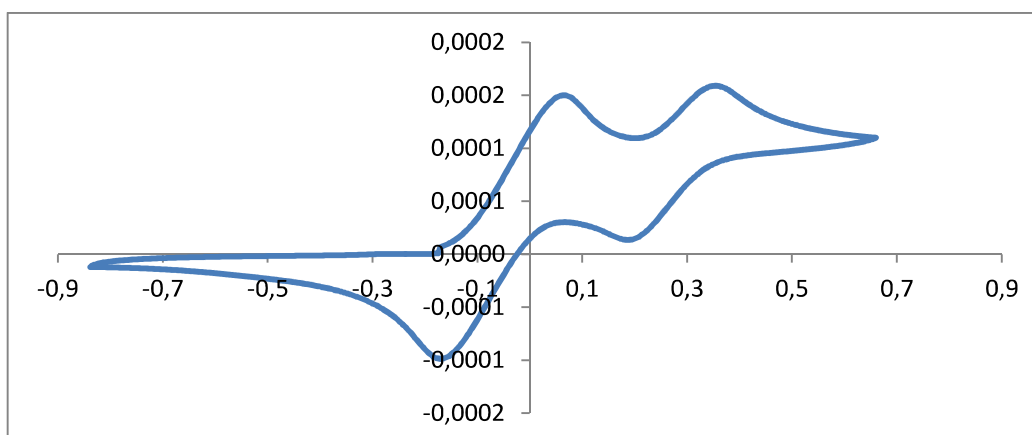


Abb. 23: Cyclovoltammogramm von **60** ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ,  $c(\text{TBAF}) = 10^{-1} \text{ mol/L}$  in DCM,  $c(\mathbf{60}) = 2 \text{ mmol/L}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , Messung gegen das Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$ ); Abszisse:  $U \text{ [V]}$ ; Ordinate:  $I \text{ [mA]}$

Zwischenzeitlich wurde von Wandlowski *et al.* beschrieben, dass die Nitril-Ankergruppe im Vergleich zur Pyridyl-, oder Thiolgruppe nur eine recht niedrige Bindungsstärke zu Gold aufweist, leicht bricht und Verbindungen mit dieser Ankergruppe nur eine geringe Leitfähigkeit aufweisen.<sup>[59]</sup> Die in Tab. 1 dargestellten Verbindungen kamen somit für Leitfähigkeitsmessungen nicht mehr in Frage.

Weitere Versuche, die Nitril-Endgruppe gemäß einer Vorschrift von Dixon und Whitby<sup>[60]</sup> mit Hilfe einer wässrigen Ammoniumsulfid-Lösung in eine Thioamidgruppe umzuwandeln, scheiterten und es wurden nur die Edukte zurückerhalten.

### 3.5 Tetracyanobutadiene aus Alkynyl- und 1,1'-Dialkynylferrocenen

Ferrocen-haltige Verbindungen mit elektronenziehenden Gruppen haben in den letzten Jahren in Bezug auf funktionelle Farbstoffe sowie nichtlineare Optik an Bedeutung gewonnen.<sup>[28, 61]</sup>

Die Reaktion zwischen TCNE und Alkinen, welche durch elektronenliefernde Gruppen aktiviert sind, wird von Michinobu *et al.* als Click-Reaktion beschrieben.<sup>[61]</sup> Zunächst findet eine [2+2]-Cycloaddition statt, die zur Bildung eines intermediären Cyclobutens führt, welches eine spontane Ringöffnung zu einem Donor-substituierten 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-dien (TCBD) durchläuft (Abb. 24).<sup>[61]</sup>

Die Produkte werden oftmals unter milden Bedingungen in quantitativen Ausbeuten in leicht zu entfernenden Lösungsmitteln erhalten und säulenchromatographische Trennungen sind oft nicht nötig, um reine Produkte zu erhalten. Somit werden die meisten der Anforderungen erfüllt, die im Übersichtsartikel von Sharpless *et al.* für die Bezeichnung „Click-Reaktion“ gefordert werden.<sup>[61, 62]</sup> Die Reaktion wurde erstmals 1981 von Bruce *et al.* für Metallacetylide beschrieben.<sup>[63]</sup>

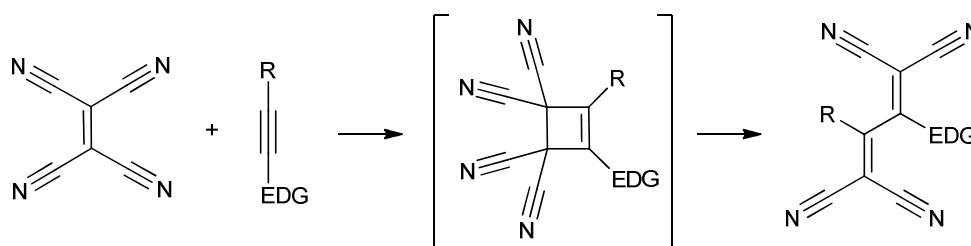
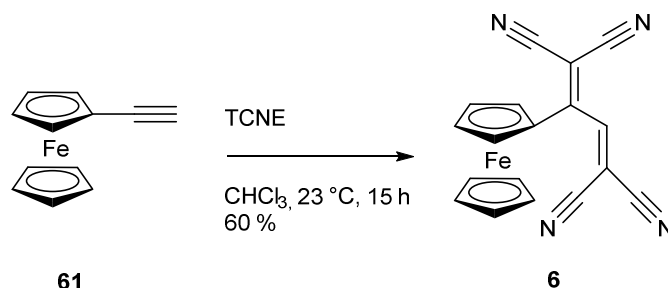


Abb. 24: Click-Reaktion zwischen TCNE und einem durch eine elektronenliefernde Gruppe (EDG = electron donating group) aktivierten Alkin<sup>[61]</sup>

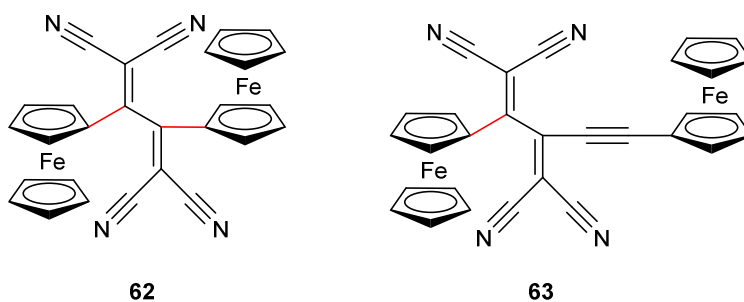
Von Mochida *et al.* wurde die Reaktion von TCNE mit Ethynylferrocen (**61**) beschrieben, die zu dem Tetracyanobutadien **6** führt.<sup>[28]</sup>



Es wird berichtet, dass die Reaktion in Chloroform bei 25 °C mit einer Ausbeute von 60 % durchgeführt wurde. Alternativ war es auch möglich, die Reaktion durch 30-minütiges Verreiben beider Edukte in einem Mörser auszulösen, wobei keine Ausbeute angegeben wurde.<sup>[28]</sup>

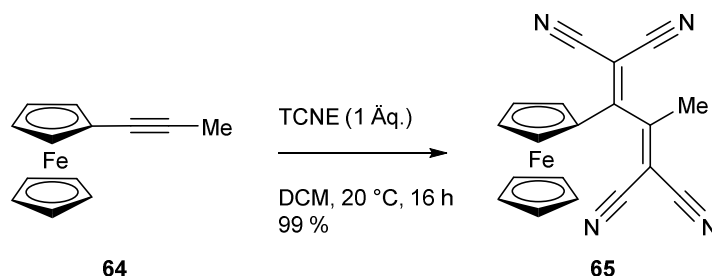
In der vorliegenden Arbeit wurde diese Reaktion an Stelle von Chloroform in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt, und es war möglich, durch 22-stündiges Rühren bei 23 °C eine ausgezeichnete Ausbeute von 97 % zu erreichen. **6** zeigt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum drei Signale für den substituierten Cp-Ring, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jedoch nur ein einziges Signal für die substituierten Cp-Ring-Protonen; Mochida *et al.* vermuten den Grund dafür in zufälliger Überlagerung der Signale. Es wird berichtet, dass bei -50 °C eine leichte Aufspaltung der Signale beobachtet werden konnte.<sup>[28]</sup>

Mochida *et al.* synthetisierten auch die Tetracyanobutadiene **62** und **63**.<sup>[28]</sup>



Es wird berichtet, dass **61** und **62** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Gegensatz zu **6** vier einzelne Signale für die Protonen des substituierten Cp-Rings zeigen. Es wird vermutet, dass analog zu Platin-Komplexen des Buta-1,3-dien-2-yls<sup>[64]</sup> die interne Rotation um die  $\text{C-C}_{\text{Fc}}$ -Bindung zwischen dem TCBD-Substituenten und dem Ferrocenyl-Substituenten (in **62** und **63** rot dargestellt) auf Grund von starker sterischer Hinderung erschwert wird und dadurch diese Signalaufspaltung erscheint. Die Kristallstrukturanalysen von **62** und **63** zeigen eine deutlich stärkere Verdrillung der Dicyanoethen-Einheiten im Vergleich zu **6**. In **6** stehen der substituierte Cp-Ring und die angrenzende Dicyanoethen-Einheit mit einem Winkel von  $5.1(1)^\circ$  beinahe coplanar zueinander.<sup>[28]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob diese Signalaufspaltung auch dann auftritt, wenn die sterisch anspruchsvollen Ferrocenyl-Substituenten in **62** und **63** formal durch eine sterisch wenig anspruchsvolle Methylgruppe ausgetauscht werden. Tatsächlich konnte bei der Reaktion von Propinylferrocen (**64**) mit TCNE im erhaltenen 2,5-Dicyano-3-ferrocenyl-4-methyl-hexa-2,4-diendinitril (**65**) dieser Effekt beobachtet werden.



Von **65** wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Hochtemperatur-Messungen durchgeführt. Die Messung in  $\text{CDCl}_3$  bei  $55^\circ\text{C}$  zeigte keine Veränderung der Signale im Vergleich zur Messung bei  $23^\circ\text{C}$ , und auch in  $\text{CDBr}_3$  erschienen bei  $127^\circ\text{C}$  noch unverändert vier Signale der substituierten Cp-Ring-Protonen.

Von Michinobu wurde berichtet, dass die Reaktion an einem 1,1'-dialkinylierten Ferrocen nur zu einer einfachen Addition von TCNE führte.<sup>[29]</sup> Im beschriebenen Fall wurde 1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**) mit TCNE in DCM oder 1,2-DCE umgesetzt, wobei ein (nicht näher definierter) Überschuss TCNE auch unter Erhitzen

nicht die Reaktion zum doppelt substituierten Addukt **67** zur Folge hatte. Es wurde ausschließlich das einfach substituierte TCBD **66** erhalten (Abb. 25).<sup>[61]</sup> Es wird beschrieben, der Ferrocenyl-Substituent könne durch seine elektronenliefernden Eigenschaften nur eine Alkynylgruppe für die Reaktion mit TCNE aktivieren. Nach Einführung der TCBD-Einheit und dem damit verbundenen Elektronenzug ist die verbliebene Dreifachbindung nicht mehr ausreichend elektronenreich, um eine weitere Reaktion mit TCNE einzugehen.

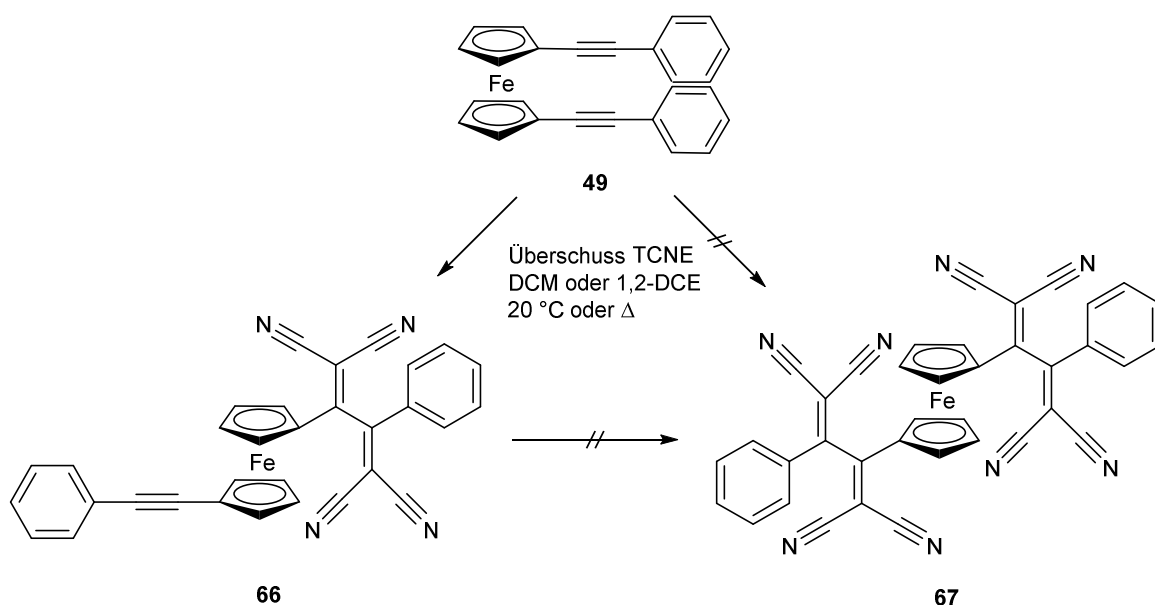


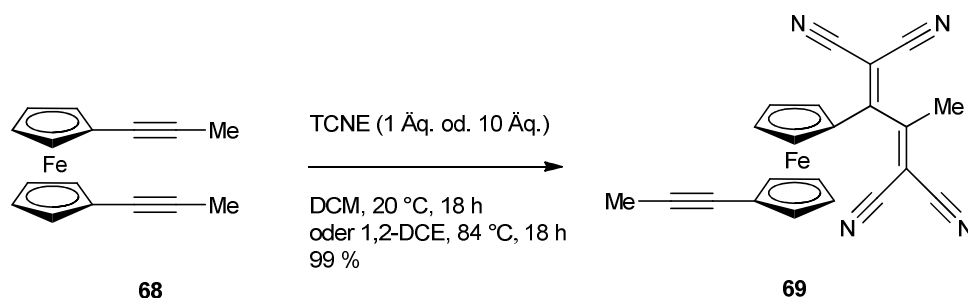
Abb. 25: Reaktion von TCNE mit **49**<sup>[61]</sup>

In der vorliegenden Arbeit konnte bei der Reaktion von **49** mit TCNE (10 Äq.) ebenfalls nur das Produkt der einfachen Addition **66** beobachtet werden, wenn die Reaktion unter den in Abb. 25 angegebenen Bedingungen oder unter 135 minütigem Erhitzen in 1,2-DCE bei 84 °C in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt wurde.

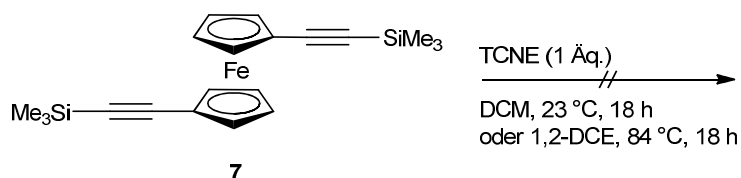
Weiterhin wurde untersucht, ob das Reaktionsverhalten von TCNE auch auf andere 1,1'-disubstituierte Ferrocene zutrifft. Zu diesem Zweck wurde 1,1'-Di(1-propinyl)-ferrocen (**68**) in einem Ansatz mit äquimolarer Menge TCNE und in einem weiteren Ansatz mit zehn Äquivalenten TCNE zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen konnte nur das einfache Additionsprodukt **69** in jeweils quantitativer Ausbeute erhalten werden, und zwar unabhängig davon, ob die Reaktion in Dichlormethan bei 23 °C



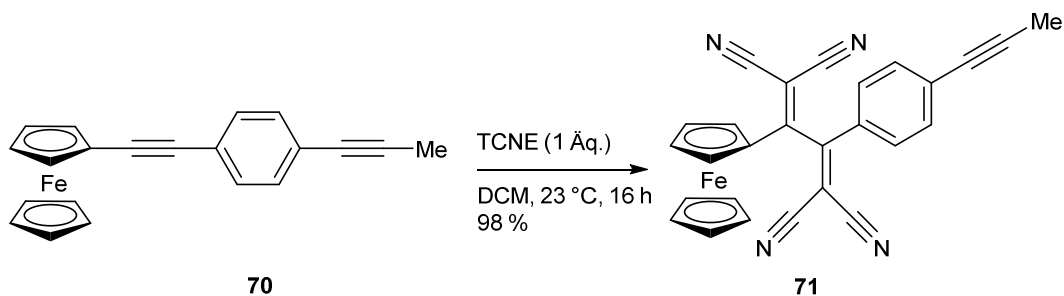
oder in 1,2-Dichlorethan unter Rückfluss durchgeführt wurde. Wurde Chlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, so fand weder bei Rühren bei 23 °C, noch unter Erhitzen im Ölbad bei 131 °C oder im Mikrowellenreaktor bei 131 °C eine Reaktion statt.



1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**7**) konnte mit TCNE nicht zur Reaktion gebracht werden, und die Edukte wurden unverändert zurückerhalten. Möglicherweise erschwert die im Vergleich zur Methylgruppe sterisch anspruchsvollere TMS-Gruppe die Addition von TCNE an die Dreifachbindung.

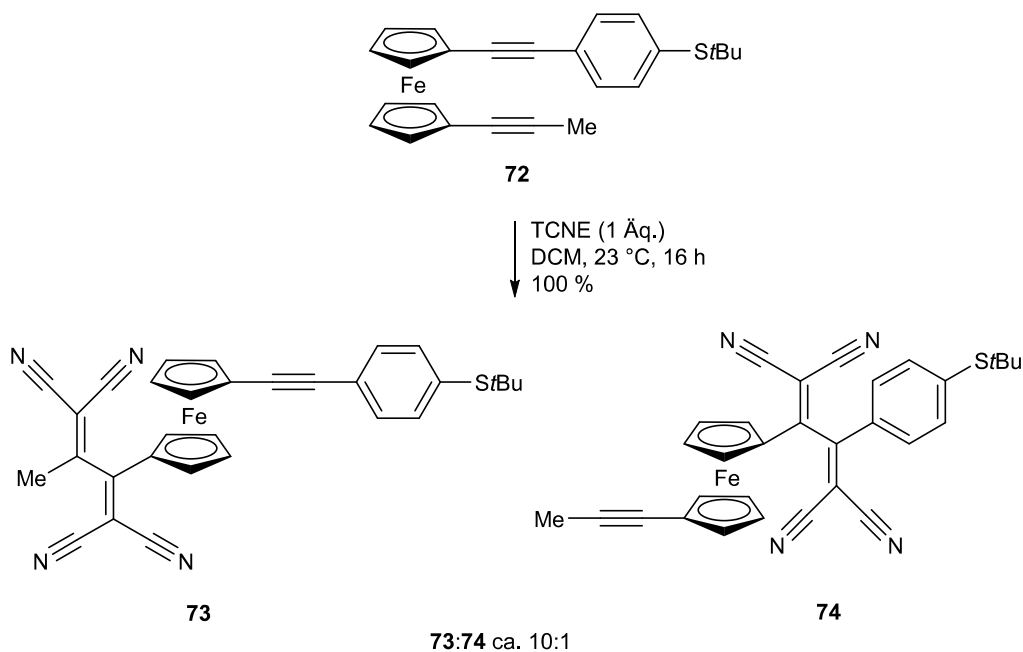


Die Reaktion von (4-Propinylphenyl)ethynylferrocen (**70**) mit TCNE (1 Äq.) lieferte ausschließlich das Produkt **71**, bei welchem die Addition von TCNE an der elektronenreicheren, d. h. direkt am Ferrocenyl-Substituenten gebundenen Dreifachbindung stattfindet. In der Literatur ist bekannt, dass derartige Reaktionen mit TCNE bevorzugt an der elektronenreicheren Dreifachbindung stattfinden.<sup>[65]</sup>

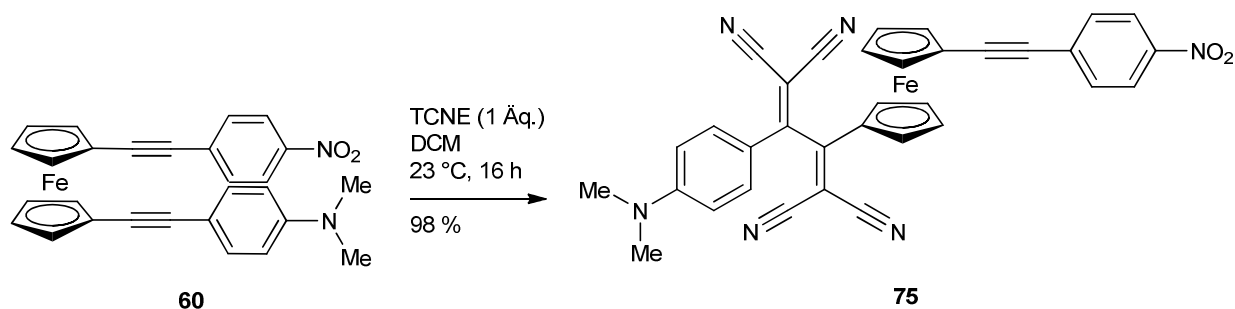


Weiterhin wurde die Reaktivität eines unterschiedlich substituierten 1,1'-Dialkynylferrocens untersucht. Dazu wurde 1-[4-(*tert*-Butylsulfanyl)phenylethynyl]-1'-(1-propinyl)ferrocen (**72**) mit einem Äquivalent TCNE zur Reaktion gebracht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produktes zeigte sich, dass hauptsächlich **73** entstanden war, jedoch waren im Spektrum auch Signale zu erkennen, die auf das Vorhandensein von **74** schließen lassen. Im Edukt **72** treten die Signale der Cp-Protonen bei  $\delta = 4.21, 4.28, 4.39$  und  $4.50$  ppm als Multipletts in Erscheinung. Diese Signale sind im Spektrum des erhaltenen Produktes nicht mehr zu erkennen, sondern es erscheinen neue Signale im Bereich von  $\delta = 4.46 - 5.12$  ppm, von denen die Signale der größten Intensität zusammen 10 Protonen ausmachen. Die zusätzlichen Signale in diesem Bereich sprechen für das Vorhandensein einer weiteren Ferrocen-basierten Verbindung. Das Verhältnis von **73** zu **74** konnte aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf etwa 10:1 bestimmt werden. Dies war durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse der Signale der Methylgruppen möglich. Im Spektrum von **72** erscheinen die Signale der Methylgruppe bei  $\delta = 1.83$  ppm. Diese sind im Spektrum des erhaltenen Produktes nicht mehr vorhanden und stattdessen erscheinen Signale bei  $\delta = 1.96$  sowie  $2.56$  ppm in einem Verhältnis von etwa 1:10. In **65** ist die Methylgruppe (wie in **73**) der TCBD-Einheit benachbart und in diesem Fall kann  $\delta = 2.50$  ppm den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden.  $\delta = 2.56$  ppm sollte demnach den Protonen der Methylgruppe in **73** entsprechen. Das Integral entspricht dabei drei Protonen (im Verhältnis zu den 10 Protonen der Cp-Liganden) und bei  $\delta = 7.45 - 7.58$  ppm erscheinen Signale, die den vier aromatischen Protonen des Phenylrings in **73** zugeordnet werden können. Das Signal bei  $\delta = 1.96$  ppm, welches nicht so stark im Vergleich zu den Signalen der Methylgruppe von **72** verschoben ist, sollte Verbindung **74** zuzuordnen sein. Eine

säulenchromatographische Trennung von **73** und **74** war jedoch nicht möglich, da beide Verbindungen sehr ähnliche  $R_f$ -Werte besitzen.



**60** ist ein 1,1'-dialkinyliertes Ferrocen, in welchem die Alkinylgruppen eine vergleichbare sterische Umgebung, jedoch durch die unterschiedlichen Substituenten eine völlig voneinander verschiedene elektronische Umgebung aufweisen. Die Reaktion von **60** mit TCNE (1 Äq.) lieferte ausschließlich **75** in quantitativer Ausbeute. Wie bei der Reaktion von **70** zu **71** fand die Reaktion nur an der elektronenreicheren Dreifachbindung statt.



Die Kristallstrukturanalyse von **75** ist in Abb. 26 und Abb. 27 dargestellt. Tab. 4 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **75**.

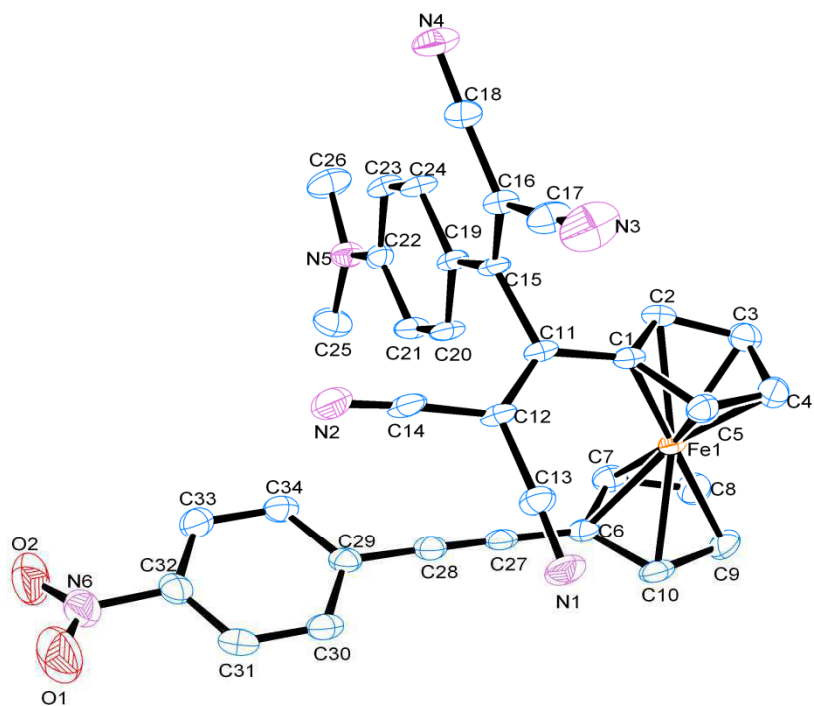


Abb. 26: ORTEP-Zeichnung von **75** im Kristall. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

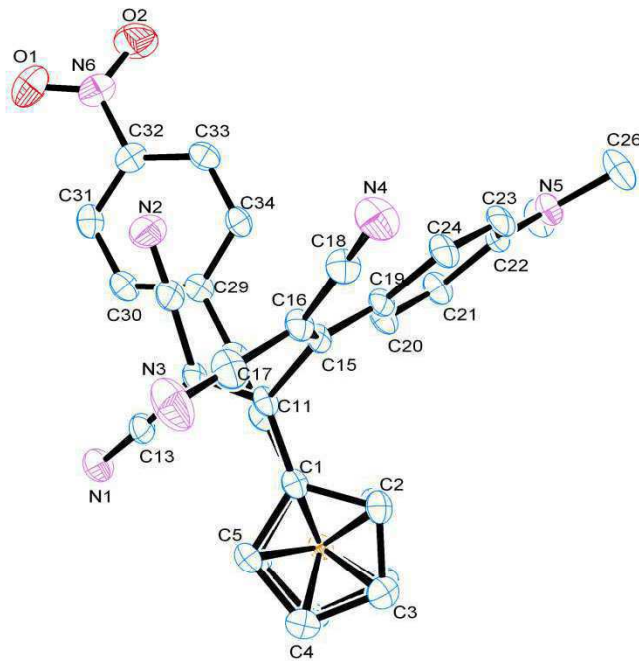


Abb. 27: ORTEP-Zeichnung von **75** im Kristall (nicht alle Atome nummeriert). Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **75** [Cp1 = (C1-C5); Cp2 = (C6-C10)]:

	Atom 1	Atom 2	Länge [Å]	Abstand [Å]	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
Cp-Ringe	C1	C2	1.440(3)		C1	C2	C3	108.2(1)
	C2	C3	1.417(3)		C2	C3	C4	108.5(2)
	C3	C4	1.415(3)		C3	C4	C5	108.5(1)
	C4	C5	1.412(3)		C4	C5	C1	108.1(1)
	C5	C1	1.449(3)		C5	C1	C2	106.4(1)
	C6	C7	1.438(3)		C6	C7	C8	107.6(1)
	C7	C8	1.417(3)		C7	C8	C9	108.8(2)
	C8	C9	1.413(3)		C8	C9	C10	108.3(2)
	C9	C10	1.423(3)		C9	C10	C6	107.8(2)
	C10	C6	1.432(3)		C10	C6	C7	107.4(1)
	Cp1	Cp2		3.312				
	C1	C11	1.447(3)		C1	C11	C15	116.4(1)

					C1	C11	C12	124.8(1)
	C6	C27	1.416(3)					
Phenylen- ringe	C19	C20	1.410(3)		C19	C20	C21	123.1(1)
	C20	C21	1.364(3)		C20	C21	C22	120.7(1)
	C21	C22	1.419(3)		C21	C22	C23	116.5(1)
	C22	C23	1.416(3)		C22	C23	C24	121.9(1)
	C23	C24	1.363(3)		C23	C24	C19	121.8(2)
	C24	C19	1.417(3)		C24	C19	C20	115.7(1)
	C29	C30	1.400(3)		C29	C30	C31	120.6(2)
	C30	C31	1.378(3)		C30	C31	C32	118.3(2)
	C31	C32	1.384(3)		C31	C32	C33	122.9(2)
	C32	C33	1.381(3)		C32	C33	C34	118.4(2)
	C33	C34	1.379(3)		C33	C34	C29	120.4(2)
	C34	C29	1.402(3)		C34	C29	C30	119.4(2)
	C19	C15	1.428(3)		C19	C15	C16	128.2(1)
					C19	C15	C11	117.80
	C22	N5	1.344(3)					
	C29	C28	1.424(3)					
	C32	N6	1.465(3)					
Alkynyl- gruppen	C27	C28	1.202(3)		C6	C27	C28	178.8(1)
					C29	C28	C27	178.5(2)
Doppelbin- dungen	C11	C12	1.355(3)		C11	C12	C13	124.0(1)
					C11	C12	C14	122.4(1)
	C15	C16	1.380(3)		C15	C16	C17	121.5(1)
					C15	C16	C18	125.7(2)
Nitrilgrup- pen	C13	N1	1.141(3)		C12	C13	N1	176.5(2)
	C14	N2	1.150(3)		C12	C14	N2	176.2(2)
	C17	N3	1.148(3)		C16	C17	N3	177.2(2)
	C18	N4	1.147(3)		C16	C18	N4	176.2(3)
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - Gruppe	N5	C25	1.448(3)		C22	N5	C25	122.1(1)
	N5	C26	1.445(3)		C22	N5	C26	122.2(1)

NO-Gruppe	N6	O1	1.224(3)		C32	N6	O1	118.4(2)
	N6	O2	1.223(3)		C32	N6	O2	118.2(2)
C-C-Einfachbindungen	C11	C15	1.519(2)					
	C12	C13	1.439(3)					
	C12	C14	1.432(3)					
	C16	C17	1.429(3)					
	C16	C18	1.434(3)					

**75** kristallisiert in Form dunkelroter Nadeln in der Raumgruppe  $P2_1/c$  im monoklinen Kristallsystem. Die Ebenen der beiden Cp-Liganden zeigen in einem Winkel von  $6.6^\circ$  voneinander weg. Dies ist mehr als im Fall von 1,1'-Dibromferrocen (**48**), in welchem der Winkel  $2.1^\circ$  beträgt.<sup>[53]</sup> Der Winkel zwischen Cp2 und dem Phenylenring (C29 bis C34) beträgt  $8.7^\circ$ . Der „obere“ Phenylenring (C19 bis C24) bildet mit dem „oberen“ Cp-Liganden (Cp1) einen Winkel von  $81.1^\circ$ . Bemerkenswerterweise stehen beide Phenylenringe exakt im rechten Winkel zueinander ( $90.0^\circ$ ). Die Entfernung der geometrischen Schwerpunkte von Cp1 und Cp2 liegt mit  $3.312 \text{ \AA}$  im Bereich des unsubstituierten Ferrocens ( $3.32 \text{ \AA}$ ). Die Bindungslängen von C1-C2 [ $1.440(3) \text{ \AA}$ ] und von C5-C1 [ $1.449(3) \text{ \AA}$ ] sind deutlich länger als die von C2-C3 [ $1.417(3) \text{ \AA}$ ], C3-C4 [ $1.415(3) \text{ \AA}$ ] und C4-C5 [ $1.412(3) \text{ \AA}$ ]. Zwischen C1-C11 beträgt die Bindungslänge  $1.447(3) \text{ \AA}$  und liegt damit im Bereich von C1-C2 und C5-C1. Diese Beobachtung wurde bereits bei den literaturbekannten Verbindungen **6**<sup>[28]</sup> sowie **66**<sup>[61]</sup> gemacht und wird dem Fulven-artigen Resonanzbeitrag zugeschrieben.<sup>[28, 61]</sup> Wie für **6**,<sup>[28]</sup> **62**,<sup>[28]</sup> **63**<sup>[28]</sup> und **66**<sup>[61]</sup> beschrieben, ist auch in **76** die nicht planare Struktur der TCBD-Einheit zu erkennen. Die beiden Dicyanovinyl-Einheiten sind deutlich gegeneinander verdrillt und weisen eine *s-cis*-Konformation der Butadien-2,3-diyl-Einheit auf. Der Torsionswinkel zwischen C16-C15-C11-C12 beträgt  $85.0^\circ$  (**66**.<sup>[61]</sup>  $-122.8^\circ$ ).

Die je nach elektronischer Umgebung unterschiedliche Reaktivität der Alkynylgruppen wurde auch bei der Reaktion von **21** bzw. **58** mit TCNE zu **76** bzw. **77** deutlich (Abb. 28).

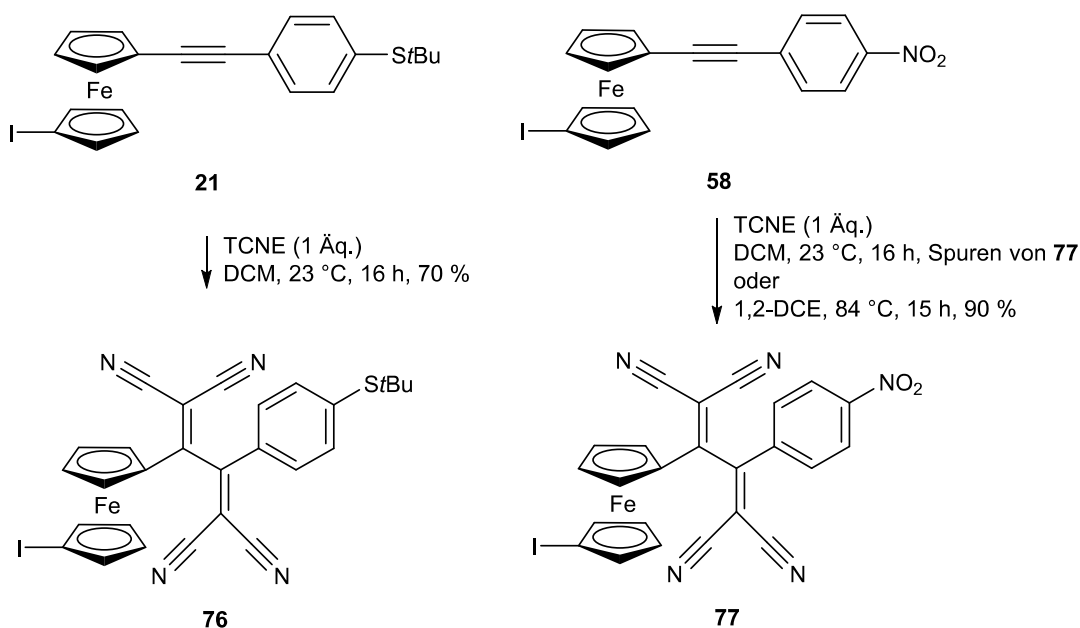


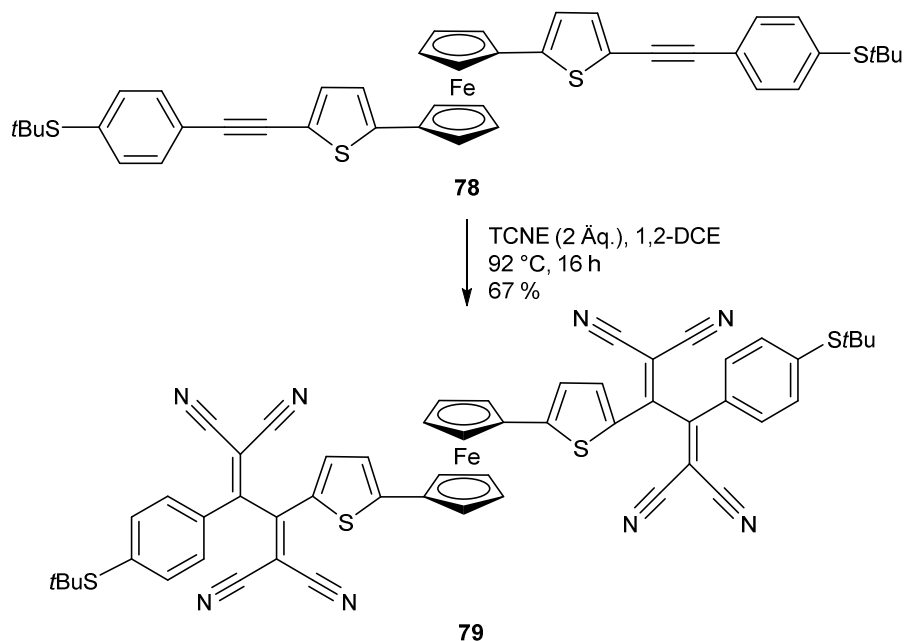
Abb. 28: Reaktivitätsunterschiede von **21** und **58** in der Reaktion mit TCNE

Während **76** durch 16-stündiges Rühren des entsprechenden Eduktes **21** in DCM bei 23 °C in 70 % Ausbeute erhalten wurde, führten diese Bedingungen nicht zum gewünschten Produkt **77**, wenn sich statt einer *tert*-Butylsulfanylgruppe eine Nitro-Funktion wie in **58** befand. In diesem Fall wurden nur Spuren von **77** erhalten und erst die Reaktion in 1,2-Dichlorethan unter 15-stündigem Erhitzen unter Rückfluss lieferte **77** in 90 % Ausbeute. Dies zeigt klar den Einfluss eines elektronenziehenden Substituenten auf diese Art von Reaktion: Eine Verringerung der Elektronendichte der Dreifachbindung erschwert die Addition von TCNE. **76** und **77** sind interessante Verbindungen, weil durch den Iod-Substituenten weitere Reaktionsmöglichkeiten (z. B. Kreuzkupplungen) eröffnet werden, und somit Wege zu neuartigen Verbindungen möglich sind.

Weiterhin wurde die Reaktivität von **78** bezüglich TCNE getestet. In **78** befinden sich die Alkynylgruppen nicht direkt am Ferrocenyl-Substituenten. In diesem Fall war es möglich, durch Einsatz von zwei äquivalenten TCNE das Produkt einer doppelten Addition **79** zu erhalten. Das Produkt der einfachen Addition wurde hingegen nicht beobachtet. **79** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Multipletts bei 4.60 sowie bei 4.70 ppm, welche den Cp-Liganden zugeordnet werden können. Eine Signalaufspaltung wie bei **65** sowie allen anderen oben erwähnten Verbindungen, bei welchen die TCBD-



Einheit direkt an einen Cp-Liganden des Ferrocens gebunden ist (mit Ausnahme von **6**), konnte nicht beobachtet werden.



Demzufolge ist die mehrfache Reaktion von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten mit TCNE nur dann nicht möglich, wenn beide Alkynylgruppen direkt an das Ferrocen gebunden sind wie im Fall von **49** oder **68**. Die Einführung einer TCBD-Einheit in **78** an Stelle einer Dreifachbindung sollte in der erhaltenen Verbindung keinen so großen elektronischen Einfluss auf die verbliebene Dreifachbindung wie bei **66** und **69** haben. Denn in **78** sind beide Dreifachbindungen weiter voneinander entfernt und befinden sich jeweils in der Umgebung elektronenliefernder Substituenten. Dies erklärt das Gelingen der doppelten Addition von TCNE zu **79**.

Von Diederich *et al.* wurde berichtet, dass die Cycloaddition/Retro-Elektrocyclisierung einer Dreifachbindung mit TCNE die benachbarte Dreifachbindung für die Reaktion mit dem starken Elektronendonator Tetrathiafulvalen (TTF) aktiviert (Abb. 29).<sup>[66]</sup> Somit war es möglich durch eine Kaskade alternierender [2+2]-Cycloadditionen/Retro-Elektrocyclisierungen von TCNE/TTF am Octatetraen **80** zu **82** zu gelangen. **82** konnte sogar erneut erst mit TCNE und dann mit TTF zur Reaktion gebracht werden, was zum Chromophor **83** führte. Derartige Reaktionswege wurden zur Synthese Dendrimer-ähnlicher Charge-Transfer-Chromophore verwendet, die eine hohe Zahl

Elektronen elektrochemisch aufnehmen können und somit als molekulare Batterien agieren.<sup>[66]</sup>

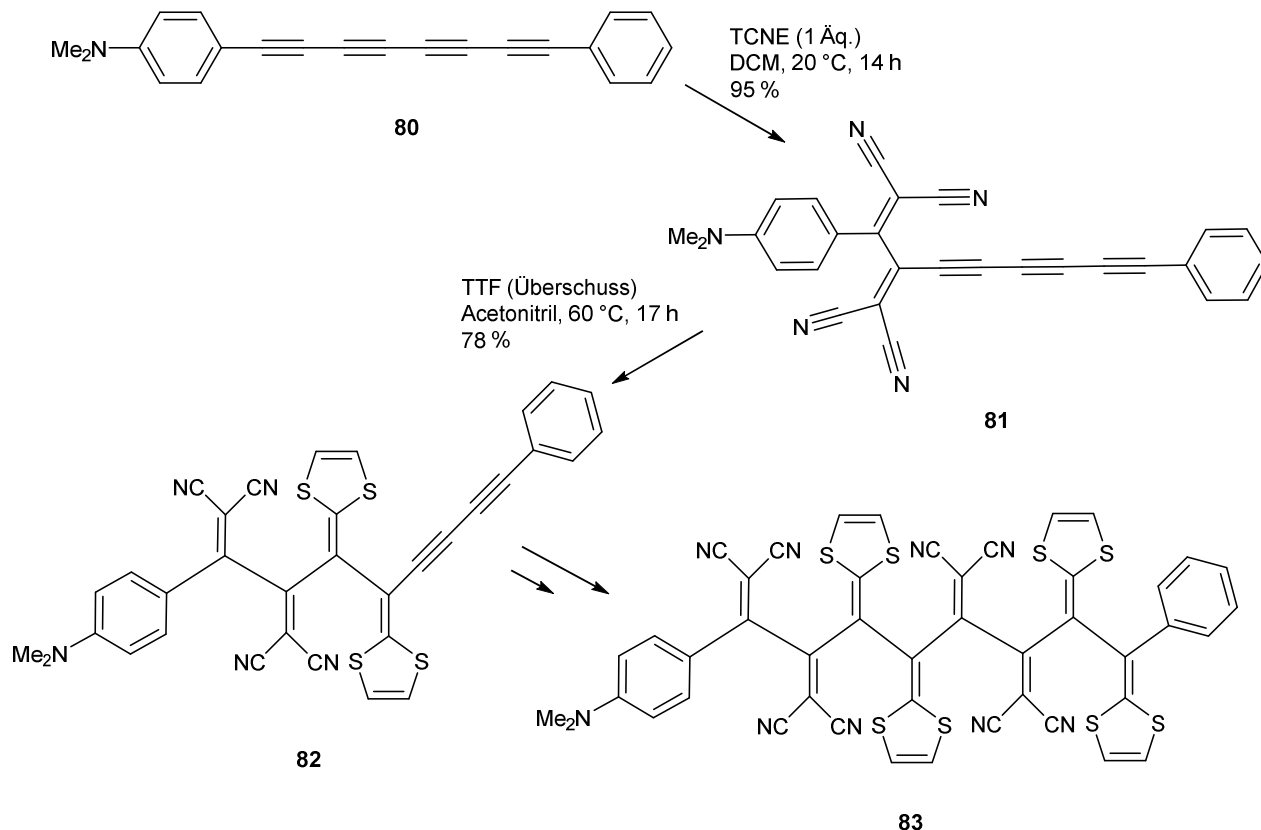


Abb. 29: Kaskade alternierender [2+2]-Cycloadditionen/Retro-Elektrocyclisierungen von TCNE/TTF am Octatetraen **80**<sup>[66]</sup>

Daher wurde versucht, Tetrathiafulvalen in verschiedenen Ansätzen mit **66** bzw. **60** oder mit **75** reagieren zu lassen, wobei als Lösungsmittel Dichlormethan, Acetonitril, 1,2-Dichlorethan oder Chlorbenzol verwendet und die Reaktionen jeweils 15 h unter Rückfluss erhitzt wurden. Reaktionen mit Chlorbenzol als Lösungsmittel wurden zusätzlich in einem Mikrowellenreaktor für 120 min unter Rückfluss erhitzt. In keinem der Fälle zeigte sich jedoch eine Reaktion, und die jeweiligen Edukte wurden zurückerhalten. Möglicherweise ist diese Art von Reaktion nur dann möglich, wenn sich die TCBD-Einheit direkt neben einer Dreifachbindung befindet, was in Einklang mit den in Abb. 29 beschriebenen Beobachtungen stünde.

Tab. 5 zeigt die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der in diesem Kapitel hergestellten Verbindungen.

Tab. 5: Cyclovoltammetrische Untersuchungen ausgewählter Verbindungen.  $E_{pa}$  = anodisches Spitzenpotential,  $E_{pc}$  = kathodisches Spitzenpotential,  $E_{1/2}$  = Halbstufenpotential  $[(E_{pa} + E_{pc}) / 2]$ . Die angegebenen Verbindungen wurden in DCM bei 20 °C gemessen (genaue Bedingungen siehe Experimenteller Teil).

Verbindung	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E$ [V]	$E_{1/2}$ [V]
<b>6</b> <sup>[28]</sup>	n. a.	n. a.	n. a.	-0.78
	n. a.	n. a.	n. a.	0.42
<b>62</b> <sup>[28]</sup>	n. a.	n. a.	n. a.	-0.78
	n. a.	n. a.	n. a.	0.43
<b>63</b> <sup>[28]</sup>	n. a.	n. a.	n. a.	-1.05
	n. a.	n. a.	n. a.	0.33
	n. a.	n. a.	n. a.	0.41
<b>66</b> <sup>[29]</sup>	n. a.	n. a.	n. a.	-1.30
	n. a.	n. a.	n. a.	-0.93
	n. a.	n. a.	n. a.	0.53
<b>75</b>	-1.244	-1.564	0.320	-1.404
	-1.022	-1.232	0.210	-1.127
	0.598	0.475	0.123	0.537
	0.927	0.801	0.126	0.864
<b>76</b>	n. v.	-1.701		
	n. v.	-1.047		
	0.563	0.455	0.108	0.509
<b>77</b>	-1.785	-2.021	0.236	-1.903
	-1.341	-1.635	0.294	-1.488
	-1.074	-1.251	0.177	-1.163
	-0.705	-0.867	0.162	-0.786
	0.653	0.500	0.153	0.577
<b>79</b>	-1.575	-1.883	0.308	-1.729
	-1.080	-1.338	0.258	-1.209
	-0.714	-0.948	0.234	-0.831
	0.434	0.282	0.152	0.358

**6** weist laut Literatur<sup>[28]</sup> zwei reversible Redoxprozesse auf. Das Halbstufenpotential für das Redoxpaar  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$  liegt bei 0.42 V und damit deutlich höher als das von Ethynylferrocen (**61**, 0.15 V), was auf den Einfluss der starken elektronenziehenden Gruppen in **6** zurückgeführt wird. Ein weiterer reversibler Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.78$  V ist der TCBD-Einheit zuzuordnen.<sup>[28]</sup>

Im Fall von **62** konnte trotz eines weiteren Ferrocenyl-Substituenten kein zusätzlicher Redoxprozess beobachtet werden, was mit der stark verdrillten Struktur von **62** und der damit verbundenen Verhinderung von intramolekularen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen erklärt wird.<sup>[28]</sup> Die Beobachtung nur eines Redoxprozesses deutet darauf hin, dass zwei äquivalente  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ -Redoxpaare vorliegen, da ansonsten zwei unterscheidbare Redoxprozesse zu erwarten gewesen wären.

Für **63** wurde ein zusätzlicher Redoxprozess beobachtet, welcher dem zweiten Ferrocenyl-Substituenten zugeschrieben wird.  $E_{1/2} = 0.41$  V sollte hierbei dem Ferrocenyl-Substituenten zugeordnet werden können, welcher der TCBD-Einheit näher steht, während  $E_{1/2} = 0.33$  V dem anderen Ferrocenyl-Substituenten entspricht, der sich weiter von der elektronenziehenden TCBD-Einheit entfernt befindet. Die Redoxprozesse der TCBD-Einheit sind im Fall von **62** und **63** irreversibel.<sup>[28]</sup>

Für **65** wurden drei Redoxprozesse beobachtet.<sup>[29]</sup> Das Halbstufenpotential für das Redoxpaar  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$  liegt bei 0.53 V, die reversiblen Redoxprozesse mit  $E_{1/2} = 0.93$  und  $-1.30$  V werden der TCBD-Einheit zugeschrieben. Außerdem wird ein weiterer irreversibler Reduktionsschritt beschrieben, der am Phenylethynylzentrum auftritt.<sup>[29]</sup>

Im Cyclovoltammogramm von **75** erscheinen vier reversible Redoxprozesse.  $E_{1/2} = -1.127$  und  $-1.404$  V entsprechen der TCBD-Einheit,  $E_{1/2} = 0.537$  bzw.  $0.864$  V sind dem Ferrocenyl-Substituenten bzw. der Dimethylaminogruppe zuzuordnen.

**76** und **77** unterscheiden sich nur durch eine *tert*-Butylsulfanyl- bzw. eine Nitrogruppe voneinander. Im Cyclovoltammogramm von **76** ist ein reversibler Redoxprozess mit  $E_{1/2} = 0.509$  V für den Ferrocenyl-Substituenten zu erkennen.  $E_{pc} = -1.047$  V kann der TCBD-Einheit zugeordnet werden und  $E_{pc} = -1.701$  V ist Rückständen von TCNE zuzuordnen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits bei der Reaktion von Ferrocen-basierten Polymeren mit TCNE beschrieben.<sup>[29]</sup> **77** zeigt dagegen fünf reversible Redox-Prozesse. Das Halbstufenpotential des Redoxpaares  $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$  liegt bei

$E_{1/2} = 0.577$  V, die zur TCBD-Einheit gehörigen Halbstufenpotentiale sind  $E_{1/2} = -1.163$  sowie  $-1.488$  V. Der Redoxprozess mit dem Halbstufenpotential  $E_{1/2} = -1.903$  V ist Rückständen von TCNE zuzuordnen. Bei  $E_{1/2} = -0.786$  V ist ein weiterer reversibler Redox-Prozess zu erkennen, der nicht zugeordnet werden kann.

Das Cyclovoltammogramm von **79** zeigt vier reversible Redox-Prozesse, von denen das Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0.358$  V dem Ferrocenyl-Substituenten zugeordnet werden kann. Dieser Wert liegt niedriger als die Halbstufenpotentiale der Redoxpaare  $Fc^*/Fc^{*+}$  der anderen in Tab. 5 angegebenen Verbindungen (mit Ausnahme des Ferrocenyl-Substituenten in **63** mit  $E_{1/2} = 0.33$  V) und ist darauf zurückzuführen, dass die elektronenziehenden TCBD-Einheiten in **79** nicht direkt an den Ferrocenyl-Substituenten gebunden sind. **79** sollte demnach leichter oxidierbar sein als die anderen Verbindungen mit höherem Halbstufenpotential. Die Halbstufenpotentiale  $E_{1/2} = -1.209$  und  $-0.831$  V von **79** entsprechen der TCBD-Einheit.  $E_{1/2} = -1.729$  V ist durch die unvollständige Reaktion mit TCNE zu erklären. Höhere Scanraten führten nicht zum Auftreten irreversibler Prozesse. Das Cyclovoltammogramm von **79** ist in Abb. 30 dargestellt.

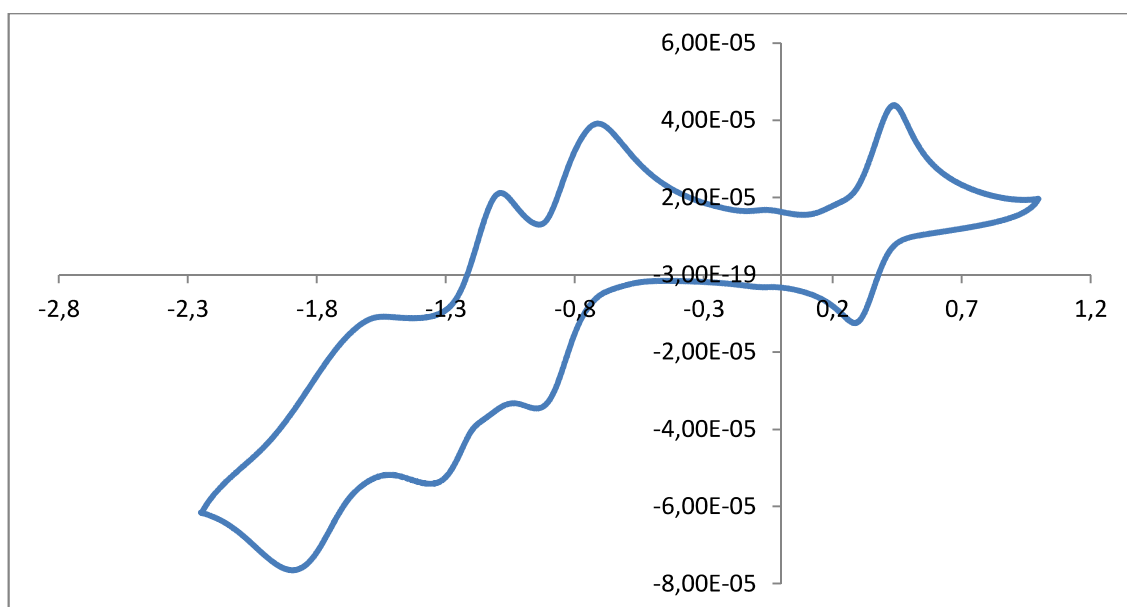


Abb. 30: Cyclovoltammogramm von **79** ( $\nu = 100$  mV/s,  $c$  (TBAF) =  $10^{-1}$  mol/L in DCM,  $c$  (**79**) = 2 mmol/L,  $T = 293$  K, Messung gegen das Redoxpaar  $FcH/FcH^+$ ); Abszisse:  $U$  [V]; Ordinate:  $I$  [mA]

Abb. 31 – 33 zeigen die Ergebnisse der UV/VIS-spektroskopischen Messungen der angegebenen Verbindungen (genaue Bedingungen siehe Experimenteller Teil). Es handelt sich um Absorptionsspektren. Das UV/VIS-Spektrum von **6** wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[28]</sup> Es werden starke Absorptionen im Bereich von 350 nm sowie breite Absorptionen im Bereich von 630 nm angegeben. Die erstgenannten werden den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen zugeordnet, letztgenannte stehen für intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge zwischen dem Ferrocenyl-Substituenten und der TCBD-Einheit.<sup>[28]</sup> Diese Ergebnisse konnten bestätigt werden. Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene UV/VIS-Spektrum von **6** zeigt starke Absorptionen im Bereich um 351 nm und breite Absorptionen, die bei 624 nm ihren Maximalwert erreichen (Abb. 31). Die UV/VIS-Spektren von **69** und **71** sind ähnlich (Absorptionsmaxima bei 346 und 605 nm bzw. 358 und 625 nm).

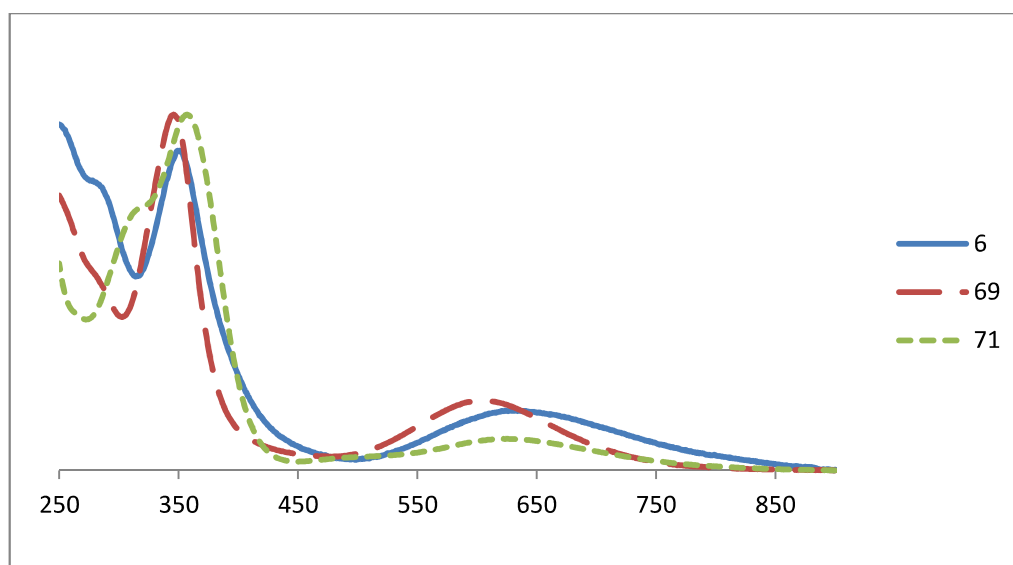


Abb. 31: UV/VIS-Spektren von **6**, **69** und **71**; Abszisse: Wellenlänge [nm]

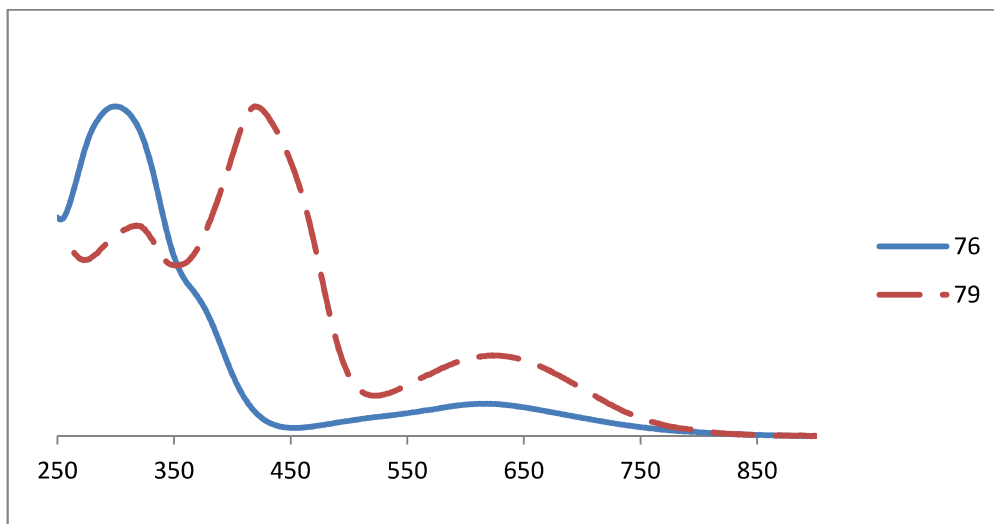


Abb. 32: UV/VIS-Spektren von **76** und **79**; Abszisse: Wellenlänge [nm]

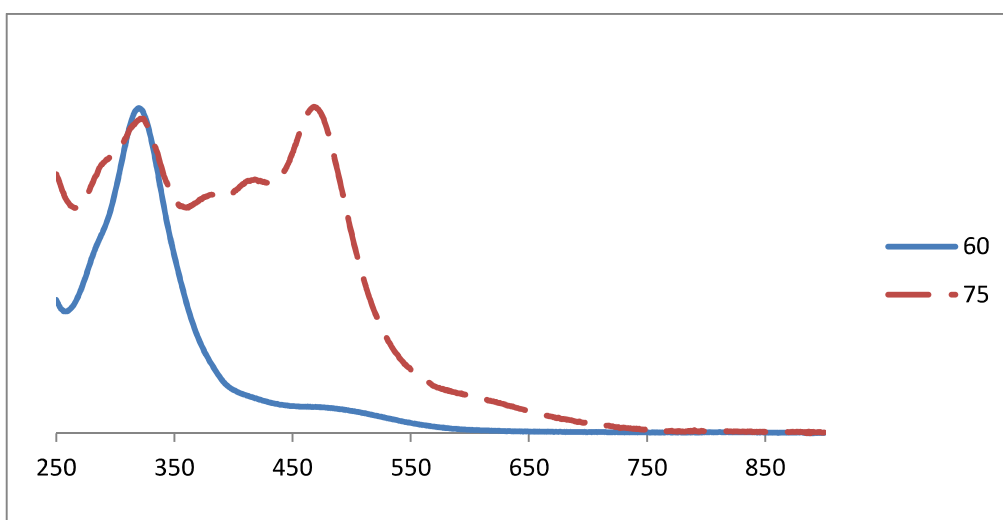


Abb. 33: UV/VIS-Spektren von **60** und **75**; Abszisse: Wellenlänge [nm]

Im UV/VIS-Spektrum von **76** erscheinen starke Absorptionen im Bereich von 301 nm sowie breite Absorption mit einem Maximalwert bei 622 nm (Abb. 32). Die Absorptionen, welche den  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden können, erscheinen in diesem Fall bei niedrigeren Wellenlängen im Vergleich zu **6**, **69** und **71**. **79** zeigt Absorptionen bei 317 nm für die  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge und weitere, vergleichsweise sehr starke Absorptionen im Bereich von 419 nm, welche  $d$ - $d$ -Übergängen zugeordnet werden können.<sup>[29]</sup> Die Absorptionen der intramolekularen Charge-Transfer-Übergänge treten als breites Signal im Bereich von 623 nm in Erscheinung.

**60** zeigt im UV/VIS-Spektrum ein starkes Signal mit einem Maximalwert von 320 nm, welches auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge zurückzuführen ist (Abb. 33). In einem breiten Bereich um 480 nm sind außerdem sehr schwache Absorptionen sichtbar, die für intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge stehen könnten. Im Spektrum von **75** treten außer starken Absorptionen um 321 nm Absorptionen bei 381 und 418 nm auf, die  $d$ - $d$ -Übergängen zuzuordnen sind. Weiterhin sind starke Absorptionen mit einem Maximum bei 468 nm zu erkennen. Dies könnte durch Überlagerung intramolekularer Charge-Transfer-Übergänge des Ferrocenyl-Substituenten und des Nitrophenyl- bzw. *N,N*-Dimethylaminophenyl-Substituenten mit der TCBD-Einheit zu erklären sein. Vergleichbare Beobachtungen wurden bereits beschrieben.<sup>[66]</sup> Im literaturbekannten Fall befindet sich im untersuchten Molekül außer einem Ferrocenyl-Substituenten und einer TCBD-Einheit ein Azulen-Rest. Das erhaltene UV/VIS-Spektrum dieser Verbindung zeigt breite und starke Absorptionen im Bereich von 492 nm, welche der Überlagerung zweier Typen intramolekularer Charge-Transfer-Übergänge zugeschrieben werden.<sup>[66]</sup>

### 3.6 Synthese von Phenoxy[4]ferrocenophandienen und nachfolgende Diels-Alder-Reaktion

Butenschön *et al.* berichteten kürzlich über die transannulare Addition von Phenolen an 1,1'-Dialkylferrocene. Bei Untersuchungen zur Alkin-Metathese von **68** wurde unerwarteterweise die Bildung von Phenoxy[4]ferrocenophandienen beobachtet (Abb. 34).<sup>[31]</sup> Die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion ist durch den Einsatz einer Reihe von Phenolen wie halogenierten Phenolen, 4-Nitrophenol, unsubstituiertem Phenol sowie elektronenreichen Phenolen bestätigt worden, wobei die Ausbeuten gut bis quantitativ waren. 2-Bromthiophenol wurde als Schwefelanalogon ebenfalls eingesetzt.



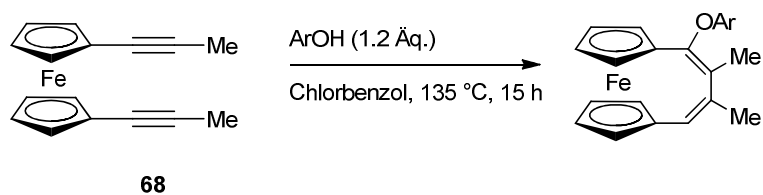
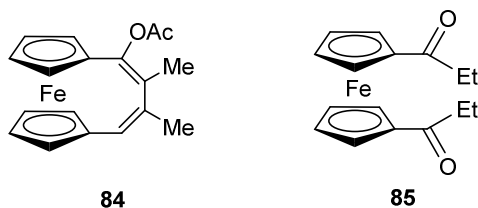


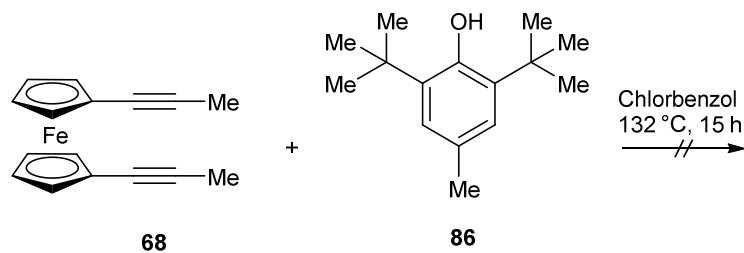
Abb. 34: Transannulare Addition von Phenolen an 1,1'-Dialkynylferrocene<sup>[31]</sup>

Während die Reaktion von 1,1'-Di(1-propynyl)ferrocen (**68**) mit Essigsäure zum Enolester **84** in 44 % Ausbeute führte, kam es mit der starken Carbonsäure Trifluoressigsäure zur Bildung von 1,1'-Dipropanoylferrocen (**85**) in 58 % Ausbeute.<sup>[31]</sup>

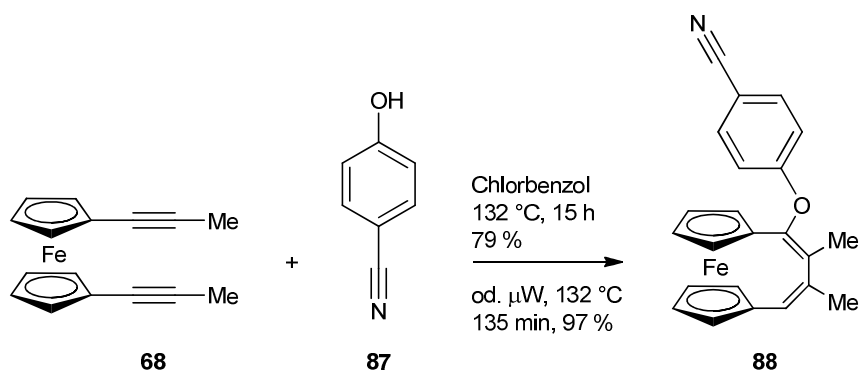


In dieser Arbeit wurden ergänzend zur Literatur<sup>[31]</sup> einige weitere Reaktionspartner eingesetzt, um die Reichweite dieser Reaktion zu erforschen.

15-stündiges Erhitzen von **68** mit dem sterisch anspruchsvollen Phenol **86** in Chlorbenzol bei 132 °C führte nicht zur gewünschten transannularen Addition, sondern es wurden lediglich die Edukte zurückerhalten. In der Publikation von Butenschön *et al.*<sup>[31]</sup> wurde berichtet, dass die Reaktion von **68** mit 2-Isopropoxyphenol nur moderate Ausbeuten des Produktes von 39 % ergab, was durch sterische Faktoren begründet wird. Da **86** sterisch anspruchsvoller als 2-Isopropoxyphenol ist, könnte dies der Grund für das Misslingen dieser Reaktion sein.



4-Cyanophenol (**87**) wurde unter den oben erwähnten publizierten Bedingungen zusammen mit **68** zur Reaktion gebracht, wobei das gewünschte Produkt **88** in 79 % Ausbeute erhalten wurde. Durch Verwendung eines Mikrowellenreaktors konnte die Reaktionszeit von 15 h auf 135 min verkürzt werden, und die Ausbeute erhöhte sich von 79 auf 97 %.



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **88** zeigt ein Singulett bei  $\delta = 1.83$  ppm und ein Dublett bei  $\delta = 1.950 - 1.954$  ppm. Diese Signale können den beiden Methylgruppen zugeordnet werden. Die Protonen der Cp-Liganden befinden sich im Bereich  $\delta = 4.15 - 4.42$  ppm. Bei  $\delta = 6.15$  ppm erscheint das Signal für das Proton, welches  $\text{CH}=\text{C}$  zugeordnet werden kann und die Protonen des Phenylen-Substituenten erscheinen als Dubletts im Bereich  $\delta = 6.83 - 6.85$  sowie  $7.46 - 7.48$  ppm. Die Signale sind gut vergleichbar mit bereits bekannten Verbindungen.<sup>[31, 39]</sup> Die erhaltenenen  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Daten, sowie IR- und HRMS-Messungen von **88** sind ebenfalls in gute Übereinstimmung mit dieser Struktur zu bringen. Im Massenspektrum von **88** weist der Peak für das Ferrocenyl-stabilisierte Vinyl-Kation (Abb. 6, c, s. o.) 62 % der

Intensität des Basispeaks auf. Dies spiegelt die Stabilität dieses Vinyl-Kations wider und wurde bereits für vergleichbare Verbindungen beschrieben.<sup>[31]</sup>

Die Kristallstrukturanalyse von **88** ist in Abb. 35 dargestellt. Tab. 6 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **88**.

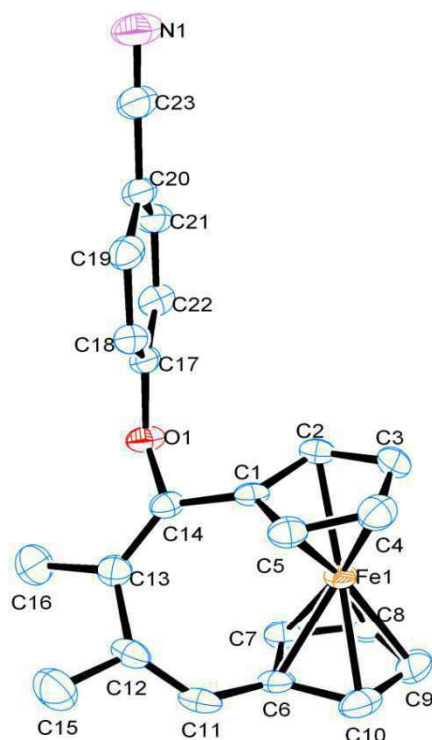


Abb. 35: ORTEP-Zeichnung von **88** im Kristall. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **88** [Cp1 = (C1-C5); Cp2 = (C6-C10)]:

	Atom	Atom	Länge	Abstand	Atom	Atom	Atom	Winkel
	1	2	[Å]	[Å]	1	2	3	[°]
Cp-Ringe	C1	C2	1.434(3)		C1	C2	C3	107.9(2)
	C2	C3	1.419(4)		C2	C3	C4	107.9(2)
	C3	C4	1.413(4)		C3	C4	C5	108.9(2)
	C4	C5	1.411(4)		C4	C5	C1	107.8(2)
	C5	C1	1.427(3)		C5	C1	C2	107.4(2)

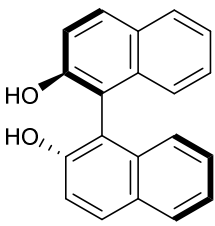
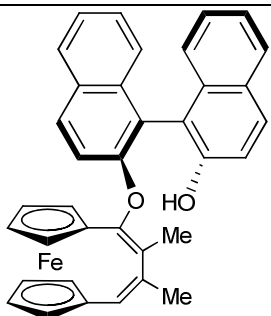
	C6	C7	1.431(4)		C6	C7	C8	108.4(3)
	C7	C8	1.420(4)		C7	C8	C9	108.2(3)
	C8	C9	1.413(4)		C8	C9	C10	108.4(3)
	C9	C10	1.414(4)		C9	C10	C6	108.3(3)
	C10	C6	1.441(4)		C10	C6	C7	106.6(2)
	Cp1	Cp2		3.286				
	C1	Fe1	2.004(3)					
	C2	Fe1	2.038(2)					
	C3	Fe1	2.076(2)					
	C4	Fe1	2.062(3)					
	C5	Fe1	2.036(3)					
	C6	Fe1	2.009(2)					
	C7	Fe1	2.025(3)					
	C8	Fe1	2.068(3)					
	C9	Fe1	2.075(3)					
	C10	Fe1	2.051(3)					
	C1	C14	1.475(3)		C1	C14	O1	112.1(1)
					C1	C14	C13	130.9(2)
	C6	C11	1.466(4)		C6	C11	C12	129.5(2)
Phenylenring	C17	C18	1.381(4)		C17	C18	C19	119.2(2)
	C18	C19	1.389(3)		C18	C19	C20	120.0(2)
	C19	C20	1.385(4)		C19	C20	C21	120.1(2)
	C20	C21	1.402(4)		C20	C21	C22	119.8(2)
	C21	C22	1.372(3)		C21	C22	C17	119.7(3)
	C22	C17	1.388(4)		C22	C17	C18	121.2(2)
	C17	O1	1.371(3)		C17	O1	C14	118.2(1)
	C20	C23	1.439(3)					
C11 – C14	C11	C12	1.327(4)		C11	C12	C13	126.9(2)
					C11	C12	C15	119.0(2)
	C12	C13	1.498(4)		C12	C13	C14	124.6(2)
					C12	C13	C16	115.1(2)
	C13	C14	1.345(3)					
	C12	C15	1.516(4)					

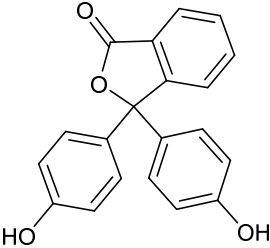
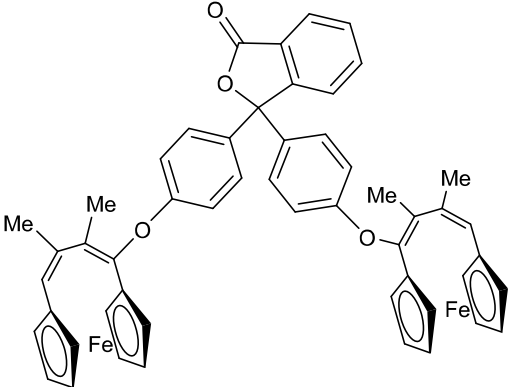
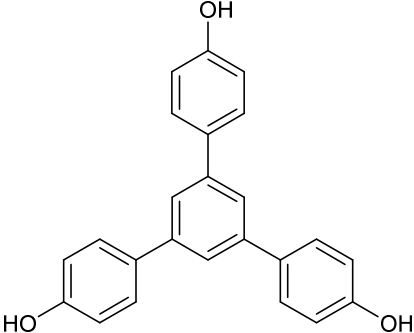
	C13	C16	1.505(4)					
	C14	O1	1.410(3)					
Nitrilgruppe	C23	N1	1.145(3)		C20	C23	N1	178.8(3)

**88** kristallisiert in Form oranger Nadeln in der Raumgruppe  $P2_1/n$  im monoklinen Kristallsystem. Die beiden Cp-Liganden sind in einem Winkel von  $13.6^\circ$  etwas weiter zueinander hin gebogen als bei einer vergleichbaren Verbindung, die an Stelle der Nitril- eine Hydroxygruppe enthält ( $12.4^\circ$ ).<sup>[31]</sup> Der Winkel zwischen den Zentren der Cp-Ringe und dem Eisenatom beträgt  $170.8^\circ$ , in der erwähnten literaturbekannten Verbindung beträgt er  $172^\circ$ .<sup>[31]</sup> Die Entfernung der Zentren der beiden Cp-Ringe ist mit  $3.286 \text{ \AA}$  geringer als bei **75** ( $3.312 \text{ \AA}$ ) oder **41** ( $3.316$  bzw.  $3.299 \text{ \AA}$ ). Die Länge der C-Fe-Bindungen variiert im Fall von **88** mit  $2.004(3) \text{ \AA}$  (C1-Fe) –  $2.076(2) \text{ \AA}$  (C3-Fe) vergleichbar stark wie in der Literatur<sup>[31]</sup> beschrieben ( $2.011 - 2.088 \text{ \AA}$ ). Der Torsionswinkel zwischen C11-C12-C13-C14 beträgt  $-50.9^\circ$  und zwischen C15-C12-C13-C16 beträgt er  $-47.32^\circ$  (Lit.<sup>[31]</sup>  $-50.6^\circ$  bzw.  $-49.0^\circ$ ).

Weiterhin wurde untersucht, ob die transannulare Addition von Phenolen mehrmals in einem Molekül stattfinden kann. Tab. 7 zeigt die Untersuchungen der Reaktion von 1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**) mit (S)-(-)-1,1'-Bi(2-naphthol) (**89**), Phenolphthalein (**91**) sowie mit 1,3,5-Tris(4-hydroxyphenyl)benzol (**93**). Die Reaktionen wurden jeweils in Chlorbenzol bei  $132^\circ\text{C}$  für 15 h unter Rühren erhitzt.

Tab. 7: Reaktion von **67** mit verschiedenen Phenolen in Chlorbenzol ( $132^\circ\text{C}$ , 15 h).

Edukt	Produkt	Ausbeute
 <p style="text-align: center;"><b>89</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>90</b></p>	47 %

 <p style="text-align: center;"><b>91</b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>92</b></p>	30 %
 <p style="text-align: center;"><b>93</b></p>	Edukte zurückerhalten	/

Die gemessenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten, sowie IR- und HRMS-Messungen von **90** bzw. **92** stehen mit den in Tab. 7 dargestellten Strukturen in Einklang. **90** könnte theoretisch eine weitere transannulare Addition mit **68** eingehen, was jedoch unter den angegebenen Bedingungen nicht beobachtet werden konnte und möglicherweise durch sterische Faktoren bedingt ist. Die Reaktion von **68** mit Phenolphthalein (**91**) lieferte hingegen erstmals mit Hilfe dieser Reaktion das gewünschte Produkt einer doppelten transannularen Addition **92**. **68** konnte mit 1,3,5-Tris(4-hydroxyphenyl)benzol (**93**) nicht zur Reaktion gebracht werden. In diesem Fall wäre theoretisch das Additionsprodukt einer dreifachen transannularen Addition möglich gewesen.

Von Butenschön *et al.* wurde beschrieben, dass die Reaktion von **68** mit mittelstarken Carbonsäuren ebenfalls möglich ist.<sup>[31]</sup> Aus diesem Grund wurde **68** mit Ferrocencarbonsäure (**94**) zu **95** umgesetzt. Somit konnte erstmals in dieser Art von Reaktion ein weiterer Ferrocenyl-Substituent (in einer einfachen transannularen Addition) eingeführt werden. 1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**, welches ebenso in dieser Art von Reaktion eingesetzt worden ist<sup>[31]</sup>) konnte hingegen nicht mit **94** zur

Reaktion gebracht werden, sondern es wurden lediglich die Edukte zurückerhalten, was möglicherweise erneut auf sterische Faktoren zurückgeführt werden kann (Abb. 36).

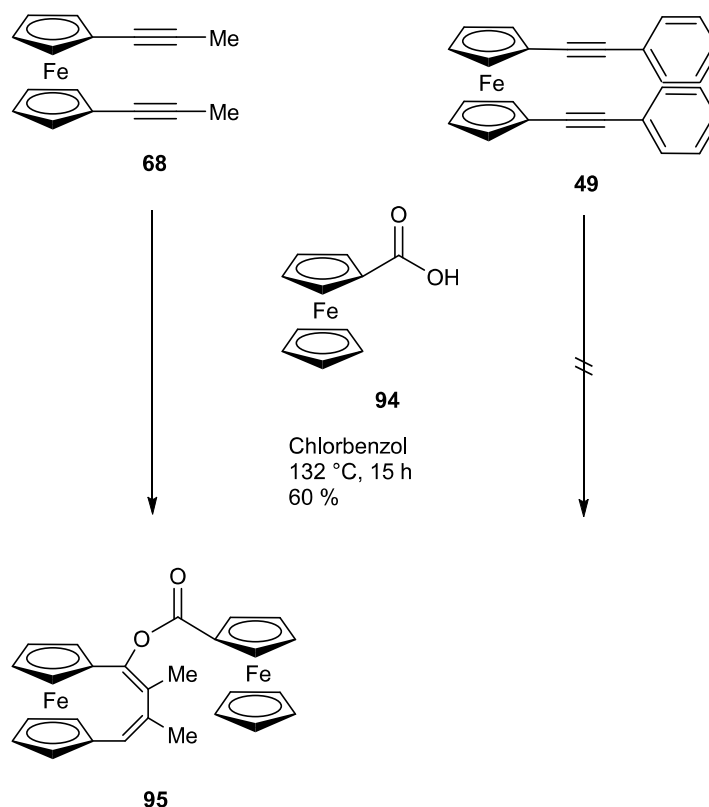


Abb. 36: Einführung eines weiteren Ferrocenyl-Substituenten durch transannuläre Addition von Phenolen an 1,1'-dialkynylierte Ferrocene

Gemäß Abb. 6 (s. o.) können auch weitere 1,1'-Dialkynylferrocene in dieser Art von Reaktion eingesetzt werden. 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**7**, mit welchem bisher keine derartigen Reaktionen bekannt sind) reagierte unter den publizierten Bedingungen nicht mit **87**. Auch das unsymmetrisch substituierte 1,1'-dialkynylierte Ferrocen **60** zeigte mit **87** in Chlorbenzol weder unter 16-stündigem Erhitzen unter Rückfluss noch unter 135-minütigem Erhitzen im Mikrowellenreaktor bei 132 °C eine Reaktion. Vergleichbar mit dem Versuch **68** mit **86** (s. o.) bzw. **49** mit **94** (Abb. 36) zur Reaktion zu bringen, könnten auch hier erneut sterische Faktoren dafür verantwortlich sein, dass unter diesen Bedingungen in keinem der Fälle eine Reaktion beobachtet wurde.

Phenoxy[4]ferrocenophandiene wie **88** sind elektronenreiche Diene und weisen eine *s-cis*-Konformation auf. Daher kommen sie prinzipiell für Diels-Alder-Reaktionen in Frage. **88** wurde dazu verschiedenen Reaktionsbedingungen unterworfen (Tab. 8).

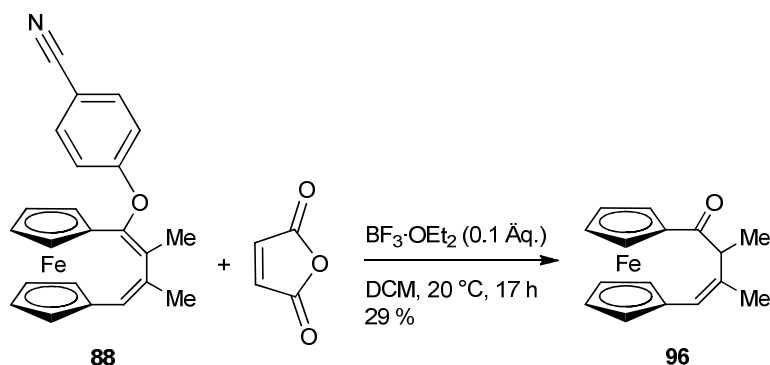
Tab. 8: Versuche zur Diels-Alder-Reaktion von **88**:

Dienophil	Reaktionsbedingungen	Produkt
Maleinsäureanhydrid	Chlorbenzol, 132 °C, 15 h	keine Reaktion
Maleinsäureanhydrid	<i>o</i> -Xylol, 144 °C, 15 h	keine Reaktion
Maleinsäureanhydrid	Triethylenglycol, 180 °C, 17 h	keine Reaktion
Maleinsäureanhydrid	BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> (0.1 Äq.), DCM, 20 °C, 17 h	<b>96</b> (29 %)
Dimethylacetylendicarboxylat	DCM, 20 °C, 15 h	keine Reaktion
Dimethylacetylendicarboxylat	THF, 72 °C, $\mu$ W, 120 min	keine Reaktion
Dimethylacetylendicarboxylat	Chlorbenzol, 132 °C, 15 h	keine Reaktion
Maleinsäure- <i>N</i> -methylimid	DCM, 20 °C, 15 h	keine Reaktion
Maleinsäure- <i>N</i> -methylimid	Toluol, 111 °C, 18.5 h	keine Reaktion
Tetracyanoethylen	DCM, 20 °C, 15 h	nicht identifiziert
Tetracyanoethylen	1,2-DCE, 84 °C, 15 h	nicht identifiziert
4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD)	DCM, 23 °C, 19 h	<b>97</b> (68 %)

Wie Tab. 8 zu entnehmen ist, war mit den (in Diels-Alder-Reaktionen oft eingesetzten) Dienophilen Maleinsäureanhydrid, Dimethylacetylendicarboxylat sowie mit Maleinsäure-*N*-methylimid in verschiedenen Lösungsmitteln ohne weitere Zusätze keine Reaktion mit **88** möglich. Durch die Verwendung der Lewissäure Bortrifluorid-Etherat kam es zur Etherspaltung und **96** entstand. Die geringe Ausbeute von **96** (29 %) ist darauf zurückzuführen, dass nur 0.1 Äq. der Lewissäure eingesetzt wurden. Soll **96** mit dem Ziel einer Etherspaltung umgesetzt werden, könnten mehr Äquivalente dieser Lewissäure eingesetzt werden, und außerdem sollte diese Reaktion auch ohne Maleinsäureanhydrid möglich sein. **96** kann gemäß Literatur<sup>[31]</sup> auch durch 20-stündiges Erhitzen von 1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**) mit 4-Chlorphenol bzw. Wasser in DMF bei 157 °C in 57 bzw. 72 % Ausbeute erhalten

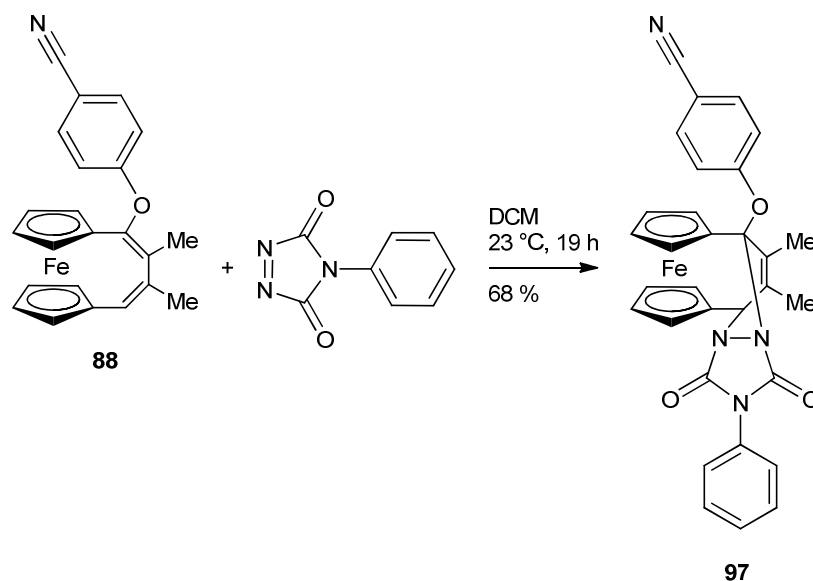


werden. Die 30-minütige Reaktion von **68** mit 4-Iodphenol in DMF bei 157 °C im Mikrowellenreaktor lieferte ebenfalls **96** in 38 % Ausbeute.<sup>[31]</sup>



Die Reaktion von **88** mit TCNE führte dazu, dass das Startmaterial umgesetzt wurde, jedoch konnte die erhaltene Substanz nicht identifiziert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war nach der Reaktion eine Überlagerung vieler Signale mit verschiedenen Intensitätsverhältnissen im Bereich  $\delta = 3.88 - 5.05$  ppm zu erkennen. Auf einer DC-Karte zeigten sich mindestens vier sichtbare Spots (PE/DCM 1:4) mit Retentionsfaktoren von 0.03 – 0.46, die nicht klar voneinander zu unterscheiden waren. Der Versuch einer säulenchromatographischen Trennung dieser Substanzen voneinander (PE/DCM 1:4) war nicht erfolgreich.

Die Reaktion von **88** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) zu **97** stellt den ersten und bisher einzig bekannten Fall dar, in welchem ein [4]Ferrocenophandien als Dien in einer Diels-Alder-Reaktion reagiert. PTAD wird als das reaktivste bekannte Dienophil beschrieben.<sup>[68]</sup>



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **97** erscheinen Dubletts bei  $\delta = 1.925 - 1.926$  sowie bei  $2.223 - 2.226$  ppm, welche den beiden Methylgruppen zugeordnet werden können. Die Signale der Protonen der Cp-Ringe sind bei  $\delta = 4.03 - 4.98$  ppm zu erkennen, wobei jeweils ein Multiplett für eines der Protonen erscheint. Dies ist mit der Ausbildung zweier Chiralitätszentren in Nachbarschaft zum Ferrocenyl-Substituenten zu erklären. Das Signal des Protons, welches an das dem Ferrocenyl-Substituenten benachbarte C-Atom gebunden ist, ist bei  $\delta = 5.53$  ppm als Multiplett zu erkennen. Bei  $\delta = 7.05 - 7.56$  ppm erscheinen Signale, die aromatischen Protonen zugeordnet werden können. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind für alle 10 C-Atome des Ferrocenyl-Substituenten jeweils einzelne Signale zu erkennen. Die weiteren Signale der  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Messungen sowie die IR- und HRMS-Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit Struktur **97**.

Zur eindeutigen Bestätigung der Struktur von **97** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt (Abb. 37). Tab. 9 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **97**. In der Literatur ist bisher keine Struktur beschrieben worden, bei welcher ein sechsgliedriger Ring in einem Ferrocenophan an beide Cp-Liganden des Ferrocenyl-Substituenten gebunden ist.

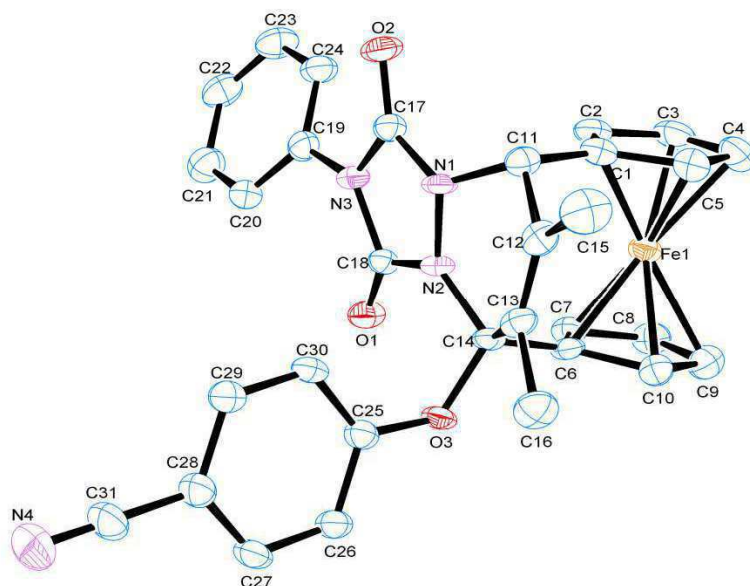


Abb. 37: ORTEP-Zeichnung von **97** im Kristall. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **97** [Cp1 = (C1-C5); Cp2 = (C6-C10)]:

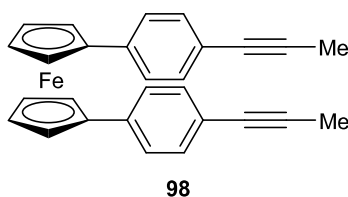
	Atom	Atom	Länge	Abstand	Atom	Atom	Atom	Winkel
	1	2	[Å]	[Å]	1	2	3	[°]
Cp-Ringe	C1	C2	1.440(6)		C1	C2	C3	108.7(4)
	C2	C3	1.421(7)		C2	C3	C4	107.8(4)
	C3	C4	1.427(8)		C3	C4	C5	107.8(4)
	C4	C5	1.417(7)		C4	C5	C1	109.4(4)
	C5	C1	1.425(6)		C5	C1	C2	106.3(4)
	C6	C7	1.432(6)		C6	C7	C8	108.1(4)
	C7	C8	1.416(7)		C7	C8	C9	108.5(4)
	C8	C9	1.424(7)		C8	C9	C10	108.2(4)
	C9	C10	1.416(7)		C9	C10	C6	107.9(4)
	C10	C6	1.443(6)		C10	C6	C7	107.3(4)
	Cp1	Cp2		3.284				
	C1	C11	1.513(6)		C1	C11	N1	112.6(3)
					C1	C11	C12	111.8(3)

	C6	C14	1.512(6)		C6	C14	N2	108.8(3)
					C6	C14	C13	109.7(3)
					C6	C14	O3	106.3(3)
Phenyl- bzw. Phenylenring	C19	C20	1.389(6)		C19	C20	C21	119.3(4)
	C20	C21	1.389(7)		C20	C21	C22	120.4(5)
	C21	C22	1.389(7)		C21	C22	C23	119.6(4)
	C22	C23	1.377(7)		C22	C23	C24	120.3(5)
	C23	C24	1.385(6)		C23	C24	C19	120.1(4)
	C24	C19	1.380(6)		C24	C19	C20	120.2(4)
	C25	C26	1.389(6)		C25	C26	C27	120.3(4)
	C26	C27	1.381(6)		C26	C27	C28	119.1(4)
	C27	C28	1.403(7)		C27	C28	C29	119.8(4)
	C28	C29	1.395(6)		C28	C29	C30	120.9(4)
	C29	C30	1.378(6)		C29	C30	C25	119.0(4)
	C30	C25	1.389(6)		C30	C25	C26	120.9(4)
	C19	N3	1.428(5)		C19	N3	C17	124.8(3)
					C19	N3	C18	124.1(3)
	C25	O3	1.382(5)		C25	O3	C14	121.1(3)
	C28	C31	1.438(6)					
Sechsring	C11	C12	1.519(6)		C11	C12	C13	118.7(4)
	C12	C13	1.325(6)		C12	C13	C14	120.8(4)
	C13	C14	1.533(6)		C13	C14	N2	109.8(3)
	C14	N2	1.475(5)		C14	N2	N1	118.9(3)
	N2	N1	1.401(5)		N2	N1	C11	116.7(3)
	N1	C11	1.463(5)		N1	C11	C12	106.3(3)
	C12	C15	1.493(6)		C11	C12	C15	116.7(4)
	C13	C16	1.508(6)		C14	C13	C16	115.9(4)
	C14	O3	1.425(5)					
Fünfring	N1	N2	1.401(5)		N1	N2	C18	110.5(3)
	N2	C18	1.361(5)		N2	C18	N3	104.3(3)
	C18	N3	1.418(5)		C18	N3	C17	110.7(3)
	N3	C17	1.395(5)		N3	C17	N1	105.8(3)
	C17	N1	1.367(5)		C17	N1	N2	108.5(3)

	C18	O1	1.213(5)		N2	C18	O1	128.9(4)
					N3	C18	O1	126.8(4)
	C17	O2	1.220(5)		N3	C17	O2	128.5(4)
					N1	C17	O2	125.7(4)
Nitrilgruppe	C31	N4	1.146(6)		C28	C31	N4	179.8(6)

**97** kristallisiert in Form gelber Stäbchen in der Raumgruppe  $C2/c$  im monoklinen Kristallsystem. Die beiden Cp-Liganden sind in einem Winkel von  $5.2^\circ$  deutlich weniger stark zueinander hin gebogen als im Ferrocenophan **88** ( $13.6^\circ$ ). Der Abstand der Cp-Ringe ist mit  $3.284 \text{ \AA}$  gut vergleichbar mit dem in **88** ( $3.286 \text{ \AA}$ ). Der Winkel zwischen dem Fünfring (N1-C17) und dem Phenylring (C25-C30) beträgt  $83.5^\circ$ . Die Winkel zwischen C13-C14-N2 und N1-C11-C12 [ $109.8(3)^\circ$  bzw.  $106.3(3)^\circ$ ] sind deutlich kleiner als die restlichen Winkel des Sechsrings (C11 - N1), die im Bereich  $116.7(3)^\circ - 120.8(4)^\circ$  liegen. Der Torsionswinkel zwischen C11-C12-C13-C14 beträgt  $6.5^\circ$  und zwischen C11-N1-N2-C14 beträgt er  $29.2^\circ$ .

Mit **98** war die transannulare Addition von Phenolen wie erwartet nicht möglich, da in diesem Fall kein Ferrocenyl-stabilisiertes Vinyl-Kation wie im postulierten Mechanismus beschrieben (Abb. 6, s. o.) gebildet werden kann.



**98** ist bereits synthetisiert worden,<sup>[39]</sup> allerdings ist die Kristallstruktur dieser Verbindung bisher nicht bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich durch Auskristallisation in Hexan/DCM 3:1 brauchbare Kristalle von **98** zu erhalten und eine Kristallstrukturanalyse davon messen zu lassen (Abb. 38 + 39). Tab. 10 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **98**.

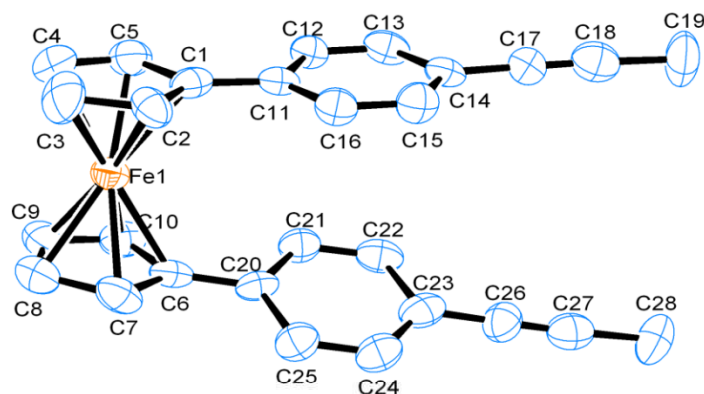


Abb. 38: ORTEP-Zeichnung von **98** im Kristall. Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

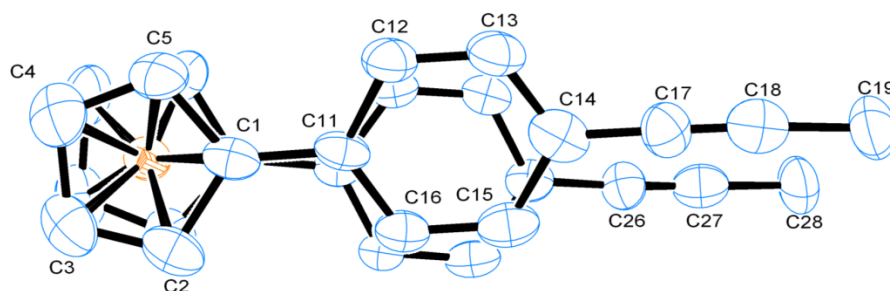


Abb. 39: ORTEP-Zeichnung von **98** im Kristall (nicht alle Atome nummeriert). Die Wasserstoff-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Abstände der Cp-Ringe von **98** [Cp1 = (C1-C5); Cp2 = (C6-C10)]:

	Atom	Atom	Länge	Abstand	Atom	Atom	Atom	Winkel
	1	2	[Å]	[Å]	1	2	3	[°]
Cp-Ringe	C1	C2	1.402(7)		C1	C2	C3	109.9(6)
	C2	C3	1.431(8)		C2	C3	C4	105.7(6)
	C3	C4	1.454(9)		C3	C4	C5	108.2(6)
	C4	C5	1.387(8)		C4	C5	C1	109.5(6)
	C5	C1	1.433(8)		C5	C1	C2	106.7(6)
	C6	C7	1.435(8)		C6	C7	C8	110.3(6)
	C7	C8	1.415(9)		C7	C8	C9	105.7(6)

	C8	C9	1.451(9)		C8	C9	C10	109.2(6)
	C9	C10	1.402(8)		C9	C10	C6	108.7(6)
	C10	C6	1.435(7)		C10	C6	C7	106.1(6)
	Cp1	Cp2		3.293				
	C1	C11	1.472(7)		C1	C11	C12	122.4(5)
					C1	C11	C16	121.4(5)
	C6	C20	1.458(7)		C6	C20	C21	121.0(5)
					C6	C20	C25	120.5(5)
Phenylenrin ge	C11	C12	1.398(7)		C11	C12	C13	122.5(5)
	C12	C13	1.351(7)		C12	C13	C14	121.3(5)
	C13	C14	1.415(7)		C13	C14	C15	116.1(5)
	C14	C15	1.410(7)		C14	C15	C16	121.4(5)
	C15	C16	1.352(7)		C15	C16	C11	122.6(5)
	C16	C11	1.393(7)		C16	C11	C12	116.1(5)
	C20	C21	1.380(7)		C20	C21	C22	121.7(5)
	C21	C22	1.402(7)		C21	C22	C23	120.5(5)
	C22	C23	1.415(8)		C22	C23	C24	116.3(6)
	C23	C24	1.407(8)		C23	C24	C25	122.9(5)
	C24	C25	1.380(7)		C24	C25	C20	120.0(5)
	C25	C20	1.402(7)		C25	C20	C21	118.5(6)
	C14	C17	1.419(7)					
	C23	C26	1.399(8)					
Alkinyl- Einheiten	C17	C18	1.174(8)		C14	C17	C18	176.9(6)
					C17	C18	C19	178.2(7)
	C26	C27	1.194(8)		C23	C26	C27	179.2(7)
					C26	C27	C28	176.6(6)
C-C- Einfachbind ungen	C18	C19	1.499(9)					
	C27	C28	1.501(8)					

**98** kristallisiert in Form roter Nadeln in der Raumgruppe  $P2_1/n$  im monoklinen Kristallsystem. **98** zeigt wie **41** eine Konformation mit zwei übereinander stehenden Substituenten des Ferrocens. Der Winkel zwischen beiden Cp-Ringen beträgt  $3.6^\circ$

und liegt damit in einem vergleichbaren Bereich wie bei {1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen} (**47**),<sup>[34]</sup> für welches er mit 2.0° angegeben ist. Der „obere“ Phenylring (C11-C16) ist um 4.7° nach „oben“ geneigt (**47**: 6.6°) und der „untere“ Phenylring (C20-C25) ist um 18.3° zur Seite geneigt. Die geometrischen Schwerpunkte der Phenylringe sind somit mit 3.835 Å weiter voneinander entfernt als die geometrischen Schwerpunkte der Cp-Liganden mit 3.293 Å. Vergleichbare Beobachtungen wurden bereits für **41** und **47**<sup>[34, 40]</sup> beschrieben (s. o.).

In Tab. 11 sind die Ergebnisse der cyclovoltammetrischen Untersuchungen der angegebenen Verbindungen aufgeführt.

Tab. 11: Cyclovoltammetrische Untersuchungen ausgewählter Verbindungen.  $E_{pa}$  = anodisches Spitzenpotential,  $E_{pc}$  = kathodisches Spitzenpotential,  $E_{1/2}$  = Halbstufenpotential  $[(E_{pa} - E_{pc}) / 2]$ . Die angegebenen Verbindungen wurden in DCM bei 20 °C gemessen (genaue Bedingungen siehe Experimenteller Teil).

Verbindung	$E_{pa}$ [V]	$E_{pc}$ [V]	$\Delta E$ [V]	$E_{1/2}$ [V]
<b>88</b>	0.169	-0.049	0.218	0.060
<b>92</b>	-2.162	n. v.		
	-0.054	-0.261	0.207	-0.158
<b>95</b>	n. v.	-1.232		
	-0.240	n. v.		
	0.096	-0.279	0.375	-0.092
<b>97</b>	-2.154	-2.295	0.141	-2.225
	-0.088	-0.229	0.141	-0.159

**88** bzw. **97** zeigen einen reversiblen Redoxprozess mit dem Halbstufenpotential  $E_{1/2} = 0.060$  bzw.  $-0.159$  V, welcher dem Redoxpaar  $Fc^*/Fc^{*+}$  zugeordnet wird. Das Cyclovoltammogramm von **97** zeigt einen weiteren reversiblen Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -2.225$  V, der für die Imid-Einheit stehen könnte.

**92** und **95** enthalten jeweils zwei Ferrocenyl-Substituenten. Die Cyclovoltammogramme beider Verbindungen zeigen jeweils einen reversiblen Redoxprozess mit  $E_{1/2} = -0.158$  bzw.  $-0.092$  V, welcher den Ferrocenyl-



Substituenten zugeordnet wird. Da in beiden Fällen kein weiterer reversibler Redox-Redoxprozess beobachtet werden konnte, sollten die Halbstufenpotentiale der beiden Ferrocenyl-Substituenten in **92** und **95** jeweils nahe beieinander liegen. Die auftretenden irreversiblen Redoxprozesse können nicht näher zugeordnet werden.

Die in Tab. 11 dargestellten Verbindungen weisen Halbstufenpotentiale für das Redoxpaar  $Fc^*/Fc^{*+}$  auf, die größtenteils deutlich niedriger als diejenigen der in Tab. 3 und 5 beschriebenen Verbindungen liegen. Der Grund dafür sind im allgemeinen die Einflüsse elektronenliefernder Substituenten. **97** weist trotz der Einführung elektronenziehender Substituenten im Vergleich zu **88** ein Halbstufenpotential für  $Fc^*/Fc^{*+}$  auf, welches etwas unterhalb von  $E_{1/2}$  von **88** liegt. Dies könnte durch eine Änderung der Hybridisierung der  $\alpha$ -C-Atome des Ferrocenyl-Substituenten erklärbar sein. **95** sollte demnach leichter oxidierbar sein als **88**.

### 3.7 Weitere Reaktionen 1,1'-dialkinylierter Ferrocene unter Beteiligung beider Dreifachbindungen

#### 3.7.1 Gold-katalysierte Reaktionen

In der Literatur sind nicht viele Reaktionen unter Beteiligung beider Dreifachbindungen in einem 1,1'-Dialkinylferrocen bekannt, weshalb die Erforschung derartiger Reaktionen interessant ist. Von Liu *et al.* wurde über Gold-katalysierte intramolekulare [3+2]-Cycloadditionen an 1,6-Diinen berichtet (Abb. 40).<sup>[32]</sup>

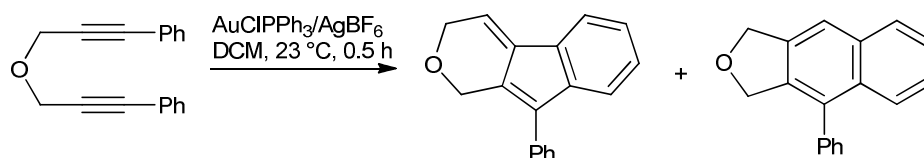


Abb. 40: Gold-katalysierte Cycloaddition<sup>[32]</sup>

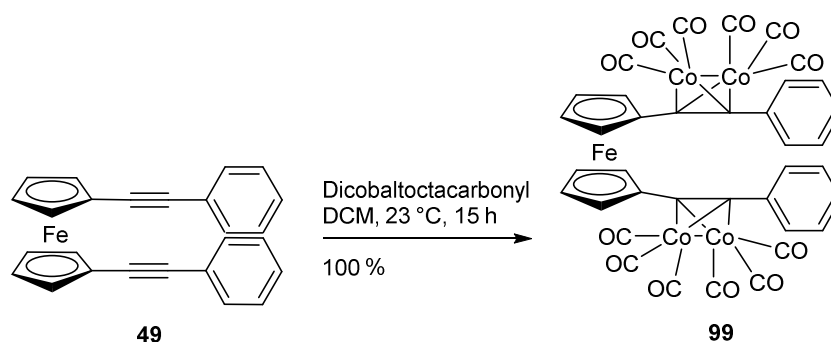
Die in Abb. 40 gezeigten Bedingungen wurden auf 1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**), 1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**) sowie auf 1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)ethynyl]-1'-[(4-nitrophenyl)ethynyl]]ferrocen (**60**) angewandt, jedoch zeigte sich weder unter diesen Bedingungen eine Reaktion, noch bei längeren Reaktionszeiten und auch nicht bei Durchführung der Reaktion in einem Mikrowellenreaktor.

**68** sowie 1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**7**) wurden in einer Kooperation mit Hashmi *et al.* (Universität Heidelberg) weiteren Versuchen unterzogen, bei denen sich zeigte, dass **68** unter Verwendung von IPrAuNTf<sub>2</sub> (5 mol %) bei 80 °C und drei Tagen Reaktionsdauer weder in Benzol noch in 1,2-Dichlorethan weder einen Umsatz noch eine Zersetzung zeigte. **7** zersetzte sich hingegen unter diesen Bedingungen.

### 3.7.2 Reaktionen mit Dicobaltoctacarbonyl

Die [2+2+1]-Cycloaddition eines Alkyls, eines Alkens und Kohlenmonoxid unter Verwendung von Dicobaltoctacarbonyl (Pauson-Khand-Reaktion) zur Erzeugung von Cyclopentenonen hat zur Synthese neuer Alkynyl-kordinierter Metall-Carbonyl-Komplexe geführt.<sup>[69]</sup> Alkine können mit Dicobaltoctacarbonyl unter Verlust von zwei Äquivalenten Kohlenmonoxid zu den entsprechenden Metalltetrahedranen reagieren. Im Hinblick auf die Erzeugung neuer Verbindungen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften haben Champell und Draper Alkynyl- und 1,1'-Dialkynylferrocene mit Dicobaltoctacarbonyl umgesetzt.<sup>[69]</sup>

Es war möglich **99** wie bereits in der Literatur beschrieben<sup>[69]</sup> durch Reaktion von **49** mit Dicobaltoctacarbonyl durch 15-stündiges Rühren in DCM bei 23 °C in quantitativer Ausbeute zu erhalten. **99** zeigt im Vergleich zu **49** eine Tieffeld-Verschiebung der Signale der Phenyl-Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.<sup>[69]</sup>

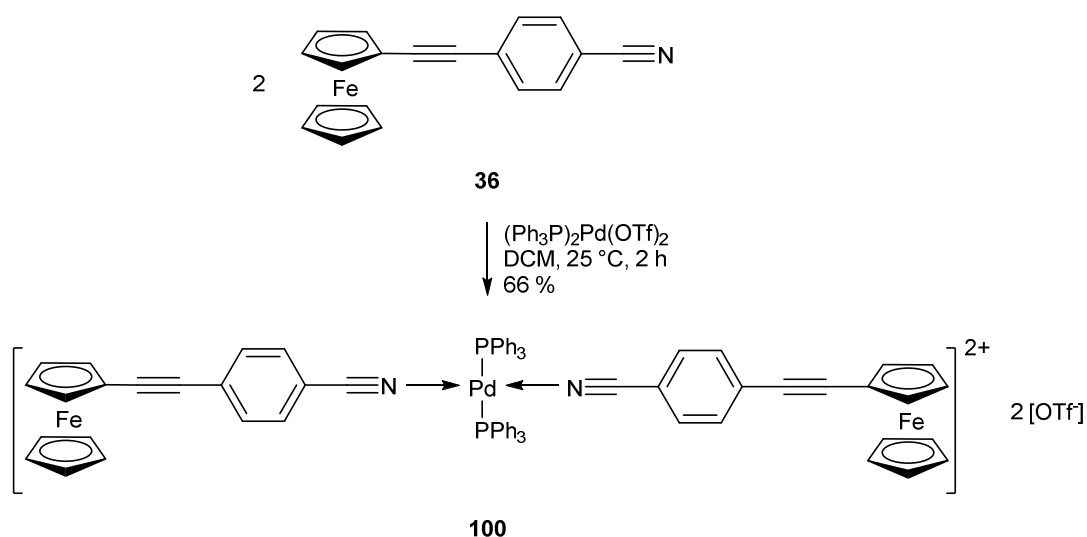


Während die Reaktion von **49** mit Dicobaltoctacarbonyl leicht ablief, konnte beim Einsatz von **60** nicht das gewünschte Additionsprodukt isoliert und charakterisiert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren bei  $\delta = 7.90 - 7.95$  ppm sowie bei  $8.29 - 8.33$  ppm Tieffeld-verschobene Signale zu erkennen, allerdings war das gewünschte Produkt weder in reiner Form zu erhalten noch war es in deuteriertem Chloroform oder deuteriertem Benzol gut löslich, so dass die Signale sehr breit und schlecht auszuwerten waren.

Dies traf ebenso auf Verbindungen wie **72** zu, während mit **69** bzw. **7** kein Umsatz beobachtet wurde, sodass diese Art von Reaktion nicht weiter verfolgt wurde.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die bisher unbekanntenen Ferrocenbasierten molekularen Drähte **33** und **37 – 46** synthetisiert werden. Wie sich erst nach Synthese dieser Verbindungen herausgestellt hat, weisen andere molekulare Drähte mit Nitril-Ankergruppen jedoch nur eine geringe Leitfähigkeit auf,<sup>[59]</sup> so dass die hier hergestellten Verbindungen bezüglich ihrer Leitfähigkeit und Eignung als molekulare Drähte nicht untersucht wurden. Als alternative Ankergruppe würde sich die Pyridylgruppe anbieten und auch die Umwandlung der Nitrilgruppe in eine Thioamidgruppe könnte lohnenswert sein.<sup>[60]</sup> Weiterhin könnten die dargestellten Verbindungen mit Nitrilgruppen einen Zugang zu neuen heterometallischen Übergangsmetallkomplexen darstellen, die auf Grund ihrer potentiellen Anwendungen in Gebieten der Lumineszenz, der nichtlinearen Optik sowie der molekularen Elektronik in den letzten Jahren an Interesse gewonnen haben und interessante elektrochemische Eigenschaften aufweisen.<sup>[52]</sup> Diesbezügliche Arbeiten wurden bereits von Lang *et al.* publiziert, welche die Synthese des dikationischen, trinuklearen Komplexes **100** aus **36** beschrieben.



Da von Butenschön *et al.* einige molekulare Drähte mit *tert*-Butylsulfanyl-Schutzgruppen synthetisiert worden sind,<sup>[33, 34]</sup> die jedoch ebenso wenig für

Leitfähigkeitsmessungen geeignet waren, wäre es ein Fortschritt, die richtigen Reaktionsbedingungen für die Umwandlung der (an einer Ferrocen-basierten Verbindung befindlichen) *tert*-Butylsulfanyl-Schutzgruppe in die Thioacetyl-Schutzgruppe herauszufinden, welche eine für Leitfähigkeitsmessungen häufig verwendete Ankergruppe darstellt. Die in der Literatur publizierten Methoden<sup>[38, 41]</sup> waren zur Umwandlung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen noch nicht hinreichend erfolgreich.

Kürzlich wurde von Long *et al.* darüber berichtet, dass bei der Sonogashira-Reaktion von 1,1'-Diiodferrocen (**18**) mit Phenylethin (**101**) durch Verwendung des Katalysators  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2\text{-P}(t\text{Bu})_3$  sehr hohe Ausbeuten des gewünschten Kupplungsproduktes 1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**) erhalten werden konnten (Abb. 41).<sup>[37]</sup> Bei Verwendung von  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  als Katalysator entstand **49** in lediglich 10 % Ausbeute, während das Produkt einer einfachen Sonogashira-Kupplung von **18** mit **101** in 39 % Ausbeute erhalten wurde.<sup>[37]</sup>

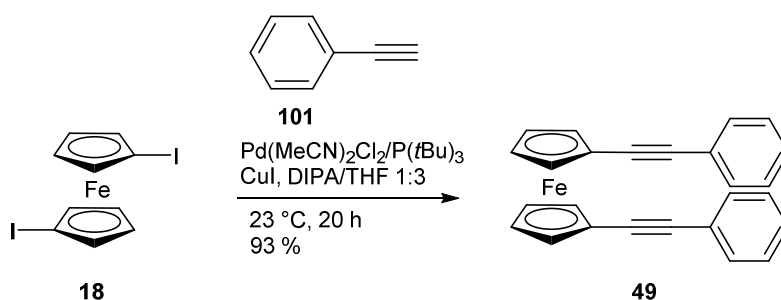


Abb. 41: Sonogashira-Reaktion unter Verwendung von  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2\text{-P}(t\text{Bu})_3$ <sup>[37]</sup>

Da auch in der vorliegenden Arbeit Sonogashira-Reaktionen teilweise nur mit schlechten Ausbeuten (**42 – 46**) möglich waren bzw. sich in manchen Fällen gar kein Umsatz zeigte (Abb. 20), könnte diese beschriebene Methode den Aufbau molekularer Drähte durch Sonogashira-Kupplungen erheblich vereinfachen. In der Arbeit von Long *et al.*<sup>[37]</sup> wurden sämtliche Reaktionen unter 20-stündigem Rühren bei  $23\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. In der vorliegenden sowie in früheren Arbeiten<sup>[39, 40]</sup> hat der Einsatz eines Mikrowellenreaktors in derartigen Sonogashira-Reaktionen oft zu gesteigerten Ausbeuten sowie drastisch verkürzten Reaktionszeiten geführt. Daher ist zu erwarten, dass die Verwendung des Katalysatorsystems  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2\text{-P}(t\text{Bu})_3$

in Kombination mit der Reaktionsdurchführung im Mikrowellenreaktor eine sehr leistungsfähige Methode zur Synthese molekularer Drähte auf Ferrocen-Basis darstellen könnte.

Weiterhin konnten im Rahmen dieser Arbeit einige neue Ferrocen-basierte Tetracyanobutadiene hergestellt werden (**65**, **69**, **71**, **73**, **74**, **75**, **76**, **77**, **79**). Besonders hervorzuheben ist **65**, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Aufspaltungsmuster zeigt, welches vom Prinzip her sonst nur für sterisch anspruchsvollere Verbindungen wie **62** und **63** beobachtet worden war und sich auch bei  $^1\text{H-NMR}$ -Hochtemperaturmessungen in deuteriertem Bromoform bei  $127\text{ }^\circ\text{C}$  nicht änderte. Die Erkenntnis, dass Verbindungen wie 1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**) oder 1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**) keine zweifache Reaktion mit TCNE eingehen, konnte auch unter Verwendung eines Mikrowellenreaktors bestätigt werden.<sup>[29]</sup> Durch die Synthese von **79** konnte gezeigt werden, dass die doppelte Addition von TCNE an eine 1,1'-dialkinylierte Verbindung möglich ist, wenn beide Dreifachbindungen sich nicht direkt am Ferrocenyl-Substituenten befinden. Mit **76** und **77** wurden TCBDs hergestellt, die durch ihre Iod-Funktionalität für weitere Reaktionen (z. B. Kreuzkupplungen) geeignet sein könnten. In den UV/VIS-Spektren der dargestellten TCBDs konnten Signale für intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge beobachtet werden (Abb. 31 – 33).

Die transannulare Addition von Phenolen an 1,1'-Dialkinylferrocene<sup>[31]</sup> wurde näher untersucht, so dass die bisher unbekannt Verbindungen **88**, **90**, **92** und **95** synthetisiert werden konnten. **92** stellt eine Besonderheit dar, da in diesem Fall diese Reaktion zum ersten Mal zweifach in einem Molekül durchgeführt werden konnte. Mit der Synthese von **95** gelang es erstmals einen weiteren Ferrocenyl-Substituenten in einer einfachen transannularen Addition einzuführen.

**97** beansprucht generelles Interesse, da Diels-Alder-Reaktionen von [4]Ferrocenophandienen in der Literatur bisher nicht bekannt sind und in dieser Verbindung ein Ferrocenophan vorliegt, in welchem ein sechsgliedriger Ring an beide Cp-Liganden des Ferrocenyl-Substituenten gebunden ist, was eine Struktur darstellt, die ebenfalls in der Literatur noch nicht beschrieben worden ist. Die weitere Erforschung der Diels-Alder-Reaktion von [4]Ferrocenophandienen mit anderen Dienophilen als PTAD wäre von generellem Interesse.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten den Einfluss der Substituenten des Ferrocens auf das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  (Tab. 3, 5, 11). Elektronenarme Substituenten wie die TCBD-Einheit verschieben im allgemeinen das Halbstufenpotential zu höheren Werten hin und erschweren die Oxidation der entsprechenden Verbindung, während elektronenreiche Substituenten das Halbstufenpotential zu niedrigen Werten hin verschieben und die Oxidation erleichtern.

Weiterhin konnten Kristallstrukturanalysen von **41** und **98** erhalten werden. Beide Verbindungen weisen eine Anordnung auf, bei der jeweils beide Substituenten des Ferrocens auf einer Seite stehen. Dies könnte auf Packungseffekte zurückzuführen sein wie es bereits für andere substituierte Ferrocene beschrieben worden ist.<sup>[40, 53, 54]</sup>

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Wenn nicht anders angegeben wurde bei Verwendung luft- und hydrolyseempfindlicher Substanzen mit Hilfe der Schlenktechnik unter Stickstoff als Schutzgas gearbeitet. Die verwendeten Apparaturen wurden durch mehrfaches Ausheizen mit einem Heißluftfön im Hochvakuum von Luft und Feuchtigkeit befreit und unter Stickstoff gesetzt. Hexan, THF, Toluol und DE wurden über einer Natrium/Kalium-Legierung unter Hinzufügen von Benzophenon bis zur Blaufärbung unter Rühren erhitzt und unter Stickstoff oder Argon abdestilliert. Hexan wurde alternativ aus einer Lösungsmitteltrochungsanlage der Firma M. Braun entnommen. DIPA, DCM, DMF, Pyridin und Chlorbenzol wurden über Calciumhydrid getrocknet, abdestilliert und sofort verwendet oder über Molsieb (4 Å) aufbewahrt. 1,2-DCE wurde von der Firma Acros gekauft und wie geliefert verwendet (wasserfrei, 99.8 %). Wenn nicht anders angegeben wurden die Ausgangsstoffe wie geliefert verwendet.

1,1'-Bis(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ferrocen (**25**),<sup>[34]</sup> 4-Brom-2,6-dimethylbenzonitril (**50**),<sup>[70]</sup> Ethinylferrocen (**61**),<sup>[71]</sup> 1,1'-Di(phenylethinyl)ferrocen (**49**)<sup>[72]</sup> und (4-Propinylphenyl)ethinylferrocen (**70**)<sup>[73]</sup> wurden von ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises hergestellt.

1-(*tert*-Butylsulfanyl)-4-iodbenzol (**23**),<sup>[33]</sup> 1,1'-Bis[2-(5-ethinyl)thienyl]ferrocen (**47**),<sup>[39]</sup> 1,4-Diethinylbenzol (**51**),<sup>[74]</sup> 1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**),<sup>[39]</sup> 1,1'-Bis{5-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethinyl]-2-thienyl}ferrocen (**78**),<sup>[34]</sup> Ferrocencarbonsäure (**94**),<sup>[75]</sup> [(Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>, μ-η<sup>2</sup>:η<sup>2</sup>-1,1'-bis(phenylethinyl)ferrocen)] (**99**),<sup>[69]</sup> 1-(*tert*-Butylsulfanyl)-4-ethinylbenzol,<sup>[38, 76]</sup> 2-(Trimethylsilyl-ethinyl)thiophen,<sup>[77]</sup> 2-Iod-5-(trimethylsilylethinyl)thiophen,<sup>[39]</sup> 1-Iod-1'-(1-propinyl)ferrocen,<sup>[39]</sup> 1,1'-Di(4-bromphenyl)ferrocen,<sup>[34, 78]</sup> 1,1'-Bis[4-(trimethylsilylethinyl)-phenyl]ferrocen,<sup>[34]</sup> 1,1'-Bis(4-ethinylphenyl)ferrocen,<sup>[34]</sup> 1,1' Di[2-(4-trimethylsilylethinyl)thiophenyl]ferrocen,<sup>[39]</sup> und Acetyl-ferrocen<sup>[79]</sup> wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt.



**<sup>1</sup>H-NMR-** und **<sup>13</sup>C-NMR-Spektren** wurden mit den Geräten AVS 200 (<sup>1</sup>H: 200 MHz) und AVS 400 (<sup>1</sup>H: 400 MHz, <sup>13</sup>C: 100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das Signal des unvollständig deuterierten Lösungsmittels als internen Standard (<sup>1</sup>H-NMR: CHCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 7.26 ppm, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H:  $\delta$  = 7.16 ppm; <sup>13</sup>C-NMR: CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  = 77.16 ppm). Signalmultiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Dublett vom Dublett (dd), Triplett (t), Multiplett (m).

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

**UV/VIS-Spektren** wurden mit einem Spektrometer „Cary 5E“ der Firma VARIAN mit Grundlinienkorrektur in 10 mm dicken Quarzküvetten in DCM gemessen. Die Messungen wurden in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 900 nm durchgeführt.

**Massenspektren** wurden mit einem Spektrometer Micromass LCT mit Lockspray-Quelle durch Direktinjektion sowie mit einem Q-TOF premier LC-MS/MS mit einer Ionsabre-APCI-Quelle (25  $\mu$ A, 350 °C) gemessen. Als Lösungsmittel für die Proben wurde DCM 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 einem 1:1 – Gemisch aus Iod und KG (Herstellung durch Verreibung).

**Säulenchromatographische Trennungen** wurden an KG der Firma J. Baker, durchschnittliche Partikelgröße 60  $\mu$ m, als stationäre Phase durchgeführt.

Desaktivierung (sofern angegeben) erfolgte durch Zugabe von 7 mL Triethylamin pro 100 g Kieselgel und anschließendem Rühren.

Elementaranalysen (**CHN**) wurden mit dem Gerät „Elementar Vario EL“ mit Acetamid als Standard gemessen.

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

**Cyclovoltammetrische Messungen** wurden mit einem „Gamry Instrument Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA“ wie folgt durchgeführt: 0.02 mmol der zu untersuchenden Substanz wurden in 10 mL frisch destilliertem DCM gelöst, wozu 387 mg TBAP (98 %) hinzugefügt wurde, was einer Konzentration von 0.1 mol/L entspricht. Als Referenzelektrode wurde eine  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ )-Elektrode (in Acetonitril mit 0.01 mol/L  $\text{AgNO}_3$  und 0.1 mol/L TBAP) verwendet. Als Bezugs- und Arbeitselektrode wurden ein 0.25 mm sowie ein 0.1 mm dicker Platin-Draht verwendet. Die Messzelle wurde vor Benutzung min. 12 h im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Wenn nicht anders angegeben betrug die Scanrate 100 mV/s. Nach der Messung wurde die Messzelle mit Aceton gereinigt. Das Ferrocen, welches zur Kalibrierung verwendet wurde, wurde vor Verwendung sublimiert. Die gemessenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar  $\text{FcH}/\text{FcH}^+$  kalibriert.

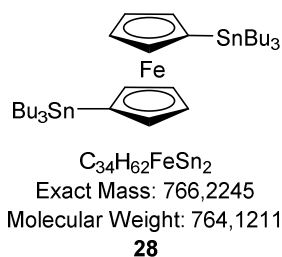
Reaktionen unter **Mikrowellenbestrahlung** wurden mit einem Gerät der Firma CEM, Typ Discover Labmate, wenn nicht anders angegeben unter Stickstoffatmosphäre („open vessel“, 100 mL Gefäß) durchgeführt. Zur Überwachung und Einstellung der Reaktionsparameter wurde die Steuerungssoftware „CHEMDRIVER“ genutzt. Die Temperaturmessung erfolgte durch einen IR-Sensor. Die Leistung, die Rampzeiten (Zeit, um das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur zu bringen) sowie die Holdzeiten (eigentliche Reaktionszeit nach Erreichen der Reaktionstemperatur) werden angegeben.

**Kristallisation** zum Zweck der Bestimmung von Kristallstrukturanalysen erfolgte wenn nicht anders angegeben, indem die Substanz in DCM (5 mL) gelöst wurde und dann mit Hexan (15 mL) überschichtet wurde. Das Gefäß wurde dann mit einer löchrigen Aluminiumfolie bedeckt im Abzug einige Tage bei 23 °C stehen gelassen, so dass das Lösungsmittel langsam verdampfen konnte.

Falls angegeben wurde das Reaktionsgemisch mit Hilfe der **FPT**-Technik entgast.<sup>[80]</sup>

## 5.2 Synthese molekularer Drähte

1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**28**)<sup>[81]</sup>



TMEDA (9.7 mL, 64.5 mmol, 3 Äq.) wurde zu Ferrocen (**4**, 4.00 g, 21.5 mmol, 1 Äq.) in Hexan (120 mL) gegeben. Bei -78 °C wurde zu der nun gelben Lösung langsam BuLi (2.5 M in Hexan, 18.9 mL, 47.0 mmol, 2.2 Äq.) zugetropft. Die Lösung färbte sich beim Erwärmen auf 23 °C wieder orange-rot und wurde bei dieser Temperatur 5 h gerührt und anschließend 15 h bei 70 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Nach Kühlen der Reaktionsmischung auf 0 °C wurde Tributylzinnchlorid (tech. 95 %, 14.2 mL, 47.3 mmol, 2.2 Äq.) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung bei 23 °C weitere 5 h gerührt. Der weiße Niederschlag (LiCl) wurde filtriert und die orange-rote Lösung mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach

Filtration wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (desakt. KG, 35 x 6.5 cm, Hexan).

I: **4** ( $R_f$ : 0.42, 0.19 g, 1.0 mmol, 5 %), orange-roter Feststoff.

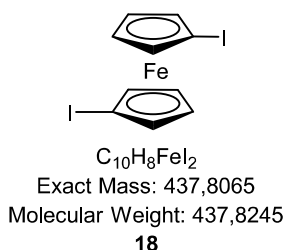
II: **28** ( $R_f$ : 0.27, 15.67 g, 20.5 mmol, 95 %), rotes Öl.

Ausbeute von **28** laut Literatur:<sup>[39]</sup> 91 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[82]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.94 (m, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.55 (m, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (m, 4 H, CpH), 4.23 (m, 4 H, CpH) ppm.

1,1'-Diiodferrocen (**18**)<sup>[49, 83]</sup>



Variante A:<sup>[83]</sup>

Iod (10.25 g, 40.4 mmol, 2.2 Äq.) wurde zu 1,1'-Bis(tributylstannyl)ferrocen (**28**, 14.03 g, 18.4 mmol, 1 Äq.) in DCM (125 mL) gegeben und die violette Lösung 15 h bei 23 °C gerührt. Das überschüssige Iod wurde durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (3.63 g, 23.0 mmol, 1.3 Äq.) in Wasser (50 mL) durch 5 min rühren reduziert. Die organische Phase wurde abgetrennt, und die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer ges. wss. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene rote Öl wurde in MeOH (100 mL) gelöst, und es wurde KF (4.80 g, 82.6 mmol, 4.5 Äq.) hinzugefügt, filtriert und das

Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein orange-gelber Feststoff erhalten, der in DE (100 mL) gelöst und durch eine mit Celite gefüllte Fritte filtriert wurde (10 x 3 cm). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (desakt. KG, 10 x 3 cm, PE).

I: **18** ( $R_f$ : 0.47, 7.78 g, 17.8 mmol, 97 %), dunkelrotes Öl.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[39]</sup> 99 %

Variante B:<sup>[49]</sup>

TMEDA (9.0 mL, 59.1 mmol, 2.2 Äq.) wurde zu Ferrocen (**4**, 5.00 g, 26.9 mmol, 1 Äq.) in Hexan (35 mL) gegeben. Bei 0 °C wurde innerhalb von 15 min BuLi (2.5 M in Hexan, 23.6 mL, 59.1 mmol, 2.2 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 23 °C gerührt und anschließend 20 h bei 80 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Die braune Suspension wurde auf 0 °C gekühlt, und es wurde langsam I<sub>2</sub> (14.80 g, 58.3 mmol, 2.2 Äq., in 100 mL DE) hinzugegeben. Dann wurde Wasser (50 mL) hinzugegeben und 15 min bei 23 °C gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase mit DE (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, durch Celite filtriert, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in PE (50 mL) gelöst und mit einer 0.5 M wss. FeCl<sub>3</sub>-Lösung (20 x 30 mL) gewaschen. Anschließend wurde mit Wasser extrahiert bis die wss. Phase farblos war (10 x 30 mL). Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene dunkelrote Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE).

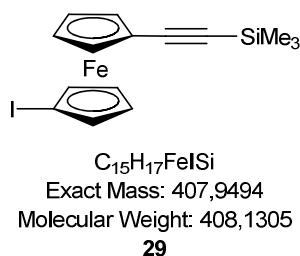
I: **18** ( $R_f$ : 0.47, 2.74 g, 6.3 mmol, 23 %), dunkelrotes Öl

Ausbeute laut Literatur:<sup>[49]</sup> 19 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[49]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.18 (m, 4 H, CpH), 4.37 (m, 4 H, CpH) ppm.

## 1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**29**)<sup>[33]</sup>



### Variante A:

TMSE (0.7 mL, 4.7 mmol, 0.8 Äq.) wurde zu 1,1'-Diodferrocen (**18**, 2.57 g, 5.9 mmol, 1 Äq.) in DIPA (40 mL) gegeben. Jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CuI wurden hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wurde bei 95 °C Ölbadtemperatur für 15 h unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde die rot-braune Lösung durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde eine dunkelbraun-rote, zähflüssige Substanz erhalten, welche säulen-chromatographisch gereinigt wurde (KG, 50 x 3 cm, Hexan).

I: **18** ( $R_f$ : 0.47, 1.00 g, 2.3 mmol, 39 %), dunkelrotes Öl.

II: **29** ( $R_f$ : 0.30, 0.90 g, 2.2 mmol, 37 %), dunkelrotes Öl.

III: **7** ( $R_f$ : 0.16, 0.39 g, 1.0 mmol, 17 %), roter Feststoff.

### Variante B:

Die Durchführung erfolgte analog zu Variante A unter Verwendung eines Mikrowellenreaktors. Entsprechend wurde die Reaktion in einem mikrowellen-gereinigten Schlenk Kolben durchgeführt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Die Ausbeute von **29** konnte auf 38 % gesteigert werden.

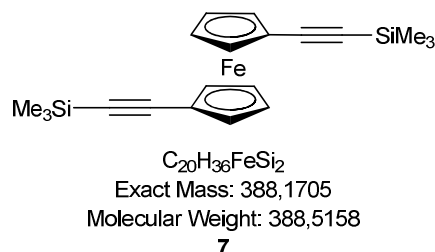
Ausbeute von **29** laut Literatur:<sup>[39]</sup> 61 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[30, 33]</sup>

**29:**  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>[33]</sup>  $\delta = 0.24$  (s, 9 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.19 (m, 4 H, CpH), 4.40 (m, 4 H, CpH) ppm.

**7:**  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):<sup>[30]</sup>  $\delta = 0.22$  (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.21 (m, 4 H, CpH), 4.41 (m, 4 H, CpH) ppm.

1,1'-Bis(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**7**)<sup>[30]</sup>



TMSE (0.8 mL, 5.5 mmol, 0.8 Äq.) wurde zu 1,1'-Diodferrocen (**18**, 3.00 g, 6.9 mmol, 1 Äq.) in DIPA (40 mL) in einen mikrowellengeeigneten Schlenkkolben gegeben. Jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CuI}$  wurden hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wurde im Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 60 min Hold). Nach Abkühlen auf 23 °C wurde die dunkelrot-schwarze Lösung durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein dunkelroter Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 50 x 3 cm, Hexan).

I: **18** ( $R_f$ : 0.47, 0.13 g, 0.3 mmol, 4 %), dunkelrotes Öl.

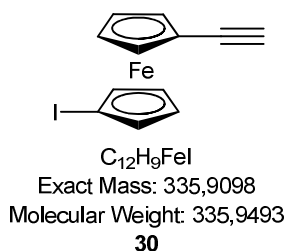
II: **29** ( $R_f$ : 0.30, 0.53 g, 1.3 mmol, 19 %), dunkelrotes Öl.

III: **7** ( $R_f$ : 0.16, 1.91 g, 4.9 mmol, 71 %), roter Feststoff.

Ausbeute von **7** laut Literatur:<sup>[39]</sup> 73 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[30]</sup>

## 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**)<sup>[84]</sup>



K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.44 g, 10.4 mmol, 2 Äq.) wurde zu 1-Iod-1'-(trimethylsilylethynyl)ferrocen (**29**, 2.13 g, 5.2 mmol, 1 Äq.) in MeOH (100 mL) gegeben und die Lösung wurde 15 h bei 23 °C gerührt. Es wurde Wasser (100 mL) dazugegeben, woraufhin sich die orangefarbene Lösung gelb färbte und 5 min gerührt. Dann wurde mit DCM extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene dunkelrote Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (desakt. KG, 10 x 3 cm, Hexan/DCM 4:1).

I: **30** (1.66 g, 5.0 mmol, 95 %), dunkelrotes Öl.

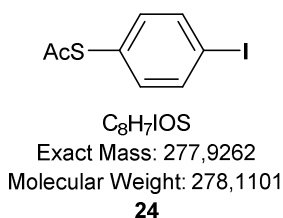
Ausbeute laut Literatur:<sup>[39]</sup> 94 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[84]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.78 (s, 1 H, C≡CH), 4.22 (m, 4 H, CpH), 4.43 (m, 4 H, CpH) ppm.



## S-Acetyl-4-iodthiophenol (**24**)<sup>[41, 42]</sup>



### Variante A:<sup>[42]</sup>

Eine Lösung aus 4-Iodbenzolsulfonylchlorid (6.05 g, 20.0 mmol, 1 Äq.) und Dimethylacetamid (5.6 mL, 60.0 mmol, 3 Äq.) in 1,2-DCE (160 mL) wurde innerhalb von 30 min tropfenweise zu einer gerührten Lösung aus Zn-Pulver (4.55 g, 70.0 mmol, 3.5 Äq.) und Dichlordimethylsilan (8.5 mL, 70.0 mmol, 3.5 Äq.) in 1,2-DCE (160 mL) gegeben und bei 75 °C Ölbadtemperatur 1.5 h gerührt, bis sich das Zn-Pulver nahezu vollständig gelöst hatte. Nach Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.52 g, 11.0 mmol, 0.6 Äq.) wurde 30 min bei 75 °C weitergerührt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde Acetylchlorid (5.7 mL, 80.0 mmol, 4 Äq.) dazugegeben und 18 h bei 23 °C ohne Schutzgasatmosphäre gerührt. Nach Filtration wurde die hellgelbe Lösung mit einer ges. wss. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach erneuter Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein hell oranges Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 40 x 3 cm, Hexan/DCM 1:1).

I: **24** (*R*<sub>f</sub>: 0.40, 5.07 g, 18.2 mmol, 91 %), farbloser Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[42]</sup> 90 %

### Variante B:<sup>[41]</sup>

Acetylchlorid (8 mL, 112 mmol, 109 Äq.) wurde zu 1-(*tert*-Butylsulfonyl)-4-iodbenzol (**23**,<sup>[33]</sup> 0.30 g, 1.0 mmol, 1 Äq.) in Toluol (30 mL) gegeben. Dazu wurde langsam BBr<sub>3</sub> (1 M in DCM, 15 mL, 15.0 mmol, 15 Äq.) getropft, und das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h bei 23 °C gerührt. Dann wurde die Lösung auf Eiswasser (600 mL) gegossen, und es wurde mit DCM (4 x 50 mL) extrahiert. Nach Trocknung über

MgSO<sub>4</sub>, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein brauner Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:1).

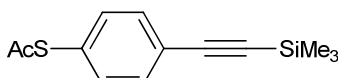
I: **23** (*R<sub>f</sub>*: 0.62, 0.03 g, 0.1 mmol, 10 %), farblose Kristalle.

II: **24** (*R<sub>f</sub>*: 0.35, 0.25 g, 0.9 mmol, 87 %), farbloser-hellgelber Feststoff.

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[42]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.13 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.74 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

1-Thioacetyl-4-[(trimethylsilyl)ethynyl]benzol (**102**)<sup>[85]</sup>



C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>OSSi  
Exact Mass: 248,0691  
Molecular Weight: 248,4160  
**102**

Variante A:

TMSE (0.3 mL, 2.2 mmol, 1.2 Äq.) wurde zu *S*-Acetyl-4-iodthiophenol (**24**, 0.50 g, 1.8 mmol, 1 Äq.) in THF (50 mL) und DIPA (20 mL) gegeben. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und die Reaktionsmischung wurde 12 h bei 65 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde filtriert und mit TBME gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, woraufhin ein roter, öliges Feststoff erhalten wurde, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 45 x 3 cm, PE/DCM 2:1).

l: **102** ( $R_f$ : 0.27, 0.26 g, 1.1 mmol, 58 %), orange-rotes Öl

Variante B:

In einem mikrowelleneigneten Schlenkcolben wurde TMSE (0.6 mL, 4.3 mmol, 1.2 Äq.) zu einer Lösung aus S-Acetyl-4-iodthiophenol (**24**, 1.00 g, 3.6 mmol, 1 Äq.) in DIPA (40 mL) gegeben. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und das Reaktionsgemisch wurde im Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Nach Abkühlen auf 23 °C wurde filtriert, mit TBME gewaschen und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, woraufhin ein rotes Öl erhalten wurde, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 45 x 3 cm, PE/DCM 2:1).

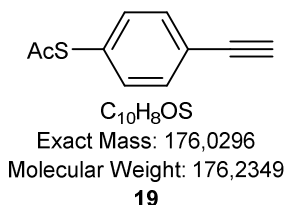
l: **102** ( $R_f$ : 0.27, 0.71 g, 2.9 mmol, 79 %), orange-rotes Öl.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[76]</sup> 98 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[85]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.25 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 2.42 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.34 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.48 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

1-Thioacetyl-4-ethinylbenzol (**19**)<sup>[85]</sup>



TBAF (1 M in THF, 2.1 mL, 2.1 mmol, 2 Äq.) wurde langsam zu 1-Thioacetyl-4-(trimethylsilyl)ethinylbenzol (**102**, 0.26 g, 1.1 mmol, 1 Äq.) in DCM (20 mL) getropft, wodurch es nach wenigen Minuten zu einer Farbänderung von orange nach gelb

kam. Die Lösung wurde 2 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, und anschließend wurde eine ges. wss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (20 mL) dazugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wss. Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert und mit einer ges. wss.  $\text{NaCl}$ -Lösung (20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, sodass ein helloranges Öl erhalten wurde, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 2:1).

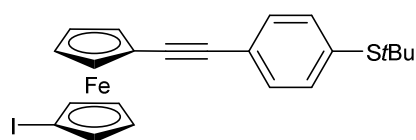
I: **19** ( $R_f$ : 0.20, 80 mg, 0.45 mmol, 43 %), helloranges Öl.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[76]</sup> 69 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[85]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.41 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.13 (s, 1 H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 7.37 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.50 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

1-[4-(*tert*-Butylsulfanyl)phenylethynyl]-1'-iodferrocen (**21**)<sup>[33, 86]</sup>



$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{FeIS}$   
Exact Mass: 505,0149  
Molecular Weight: 505,2563  
**21**

1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 1.88 g, 5.6 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1-(*tert*-Butylsulfanyl)-4-iodbenzol (**23**,<sup>[33]</sup> 1.96 g, 6.7 mmol, 1.2 Äq.) in einem mikrowelleneigneten Schlenkkolben in DIPA (40 mL) unter intensivem Rühren gelöst. Es wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde im Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte

filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene dunkelrote Öl säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3.5 cm, PE/DCM 4:1).

I: **23** ( $R_f$ : 0.41, 0.29 g, 1.0 mmol, 15 % zurückerhalten), farblose Kristalle.

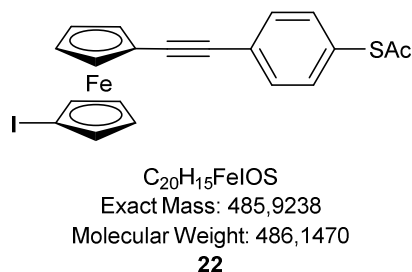
II: **21** ( $R_f$ : 0.28, 2.54 g, 5.1 mmol, 91 %), roter, kristalliner Feststoff.

Ausbeute von **21** laut Literatur:<sup>[33]</sup> 82 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[86]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (s, 9H, *t*Bu), 4.24 (m, 2 H, CpH), 4.28 (m, 2 H, CpH), 4.45 (m, 2 H, CpH), 4.47 (m, 2 H, CpH), 7.45 – 7.50 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

1-[4-(Thioacetyl)phenylethynyl]-1'-iodferrocen (**22**)<sup>[57]</sup>



1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 0.23 g, 0.7 mmol, 1 Äq.) wurde mit S-Acetyl-4-iodthiophenol (**24**, 0.26 g, 0.8 mmol, 1.2 Äq.) in einem mikrowelleneigneten Schlenkkolben in DIPA (40 mL) gelöst. Jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  wurden hinzugefügt und die Reaktionsmischung unter Rühren im Mikrowellenreaktor erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene dunkelrote Öl säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, Hexan/DCM 1:1).

I: **30** ( $R_f$ : 0.51, 0.05 g, 0.2 mmol, 23 %), dunkelrotes Öl.

II: **24** ( $R_f$ : 0.31, 0.08 g, 0.3 mmol, 38 % zurückerhalten), farbloser Feststoff.

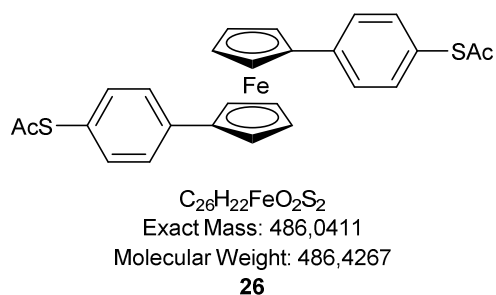
III: **22** ( $R_f$ : 0.25, 0.10 g, 0.2 mmol, 31 %), orange-roter Feststoff.

Ausbeute von **22** laut Literatur:<sup>[14]</sup> 80 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[57]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.23 (m, 2 H, CpH), 4.28 (m, 2 H, CpH), 4.45 (m, 2 H, CpH), 4.48 (m, 2 H, CpH), 7.37 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.54 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.

1,1'-Bis[4-(S-Acetylphenyl)]ferrocen (**26**)



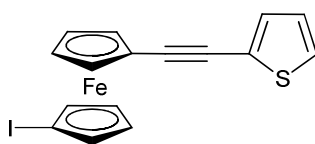
Acetylchlorid (4 mL, 56.0 mmol, 622 Äq.; frisch dest.) wurde zu 1,1'-Bis(4-*tert*-butylsulfanylphenyl)ferrocen (**25**,<sup>[34]</sup> 44 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) in Toluol (20 mL) gegeben. Dann wurde unter starkem Rühren langsam und tropfenweise Bortrifluorid-Etherat (0.03 mL, 0.2 mmol, 2.2 Äq.) hinzugegeben und 1.5 h gerührt, wobei sich die Lösung bereits nach wenigen Minuten dunkler färbte. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser (100 mL) gegossen, mit DCM extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene rot-orange Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 25 x 3 cm, PE/DCM 2:1  $\rightarrow$  1 :4).

I: **26** ( 9 mg, 0.02 mmol, 20 %), oranger, kristalliner Feststoff.

Die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennenden Verunreinigungen im Bereich  $\delta = 1.30$ , 2.13 – 2.22 sowie 7.16 und 7.43 ppm konnten durch weitere säulenchromatographische Reinigungen nicht entfernt werden. Die geschätzte Reinheit des Produktes liegt bei 80 %.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.43$  (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.26 (m, 4 H, CpH), 4.50 (m, 4 H, CpH), 7.23 (m, 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 488 (5)  $[(\text{M}+2)^+]$ , 487 (27)  $[(\text{M}+1)^+]$ , 486 (100)  $[\text{M}^+]$ , 445 (6), 444 (45), 403 (5), 402 (44), 400 (36), 171 (9), 139 (6). **HRMS** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{FeO}_2\text{S}_2$ ): Ber.: 486.0411; gef.: 486.0396.

1-Iod-1'-[(2-thiophenyl)ethinyl]ferrocen (**103**)



$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{FeIS}$   
Exact Mass: 417,8976  
Molecular Weight: 418,0730  
**103**

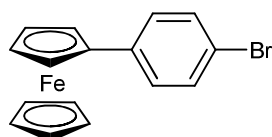
1-Ethinyl-1'-iodferrocen (**30**, 0.50 g, 1.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 2-Iodthiophenol (0.3 mL, 3.3 mmol, 2.2 Äq.) in einem mikrowelleneigneten Schlenkcolben in DIPA (20 mL) gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  gegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene rot-orange Öl säulenchromatographisch gereinigt (KG, 25 x 3 cm, PE  $\rightarrow$  PE/DCM 4:1).

I: 2-Iodthiophenol ( $R_f$ : 0.41 in PE, 0.2 mL, 1.7 mmol, 52 % zurückerhalten), farblose Flüssigkeit

II: **103** ( $R_f$ : 0.11 in PE, 0.57 g, 1.4 mmol, 93 %), rot-oranges, charakteristisch riechendes Öl.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3096 (w), 2921 (w), 2208 (w, C $\equiv$ C), 1656 (w), 1524 (w), 1462 (w), 1403 (m), 1388 (w), 1341 (w), 1274 (w), 1214 (m), 1143 (w), 1124 (m), 1073 (w), 1055 (w), 1041 (w), 1025 (s), 914 (m), 858 (m), 847 (s), 831 (s, Ar), 819 (s), 744 (w), 698 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.24 (m, 2 H, CpH), 4.27 (m, 2 H, CpH), 4.46 (m, 2 H, CpH), 4.48 (m, 2 H, CpH). 6.99 (m, 1 H, C $\equiv$ CC<sub>Thiophenyl</sub>CH), 7.26 (m, 2 H, C $\equiv$ CC<sub>Thiophenyl</sub>CHCHCH) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 41.5 (C<sub>Fc</sub>I), 67.4 (C<sub>Fc</sub>C), 71.1 (C<sub>Fc</sub>HCC $\equiv$ C od. C<sub>Fc</sub>HCCC $\equiv$ C), 72.3 (C<sub>Fc</sub>HCC $\equiv$ C od. C<sub>Fc</sub>HCCC $\equiv$ C), 74.1 (C<sub>Fc</sub>HCl od. C<sub>Fc</sub>HCCl), 76.5 (C<sub>Fc</sub>HCl od. C<sub>Fc</sub>HCCl), 80.1 (FcC $\equiv$ C), 91.1 (FcC $\equiv$ C), 124.1 (C<sub>Ar</sub>C), 126.8 (C<sub>Thiophenyl</sub>H), 127.1 (C<sub>Thiophenyl</sub>H), 131.6 (C<sub>Thiophenyl</sub>HCC $\equiv$ C) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 419 (11) [(M+1)<sup>+</sup>], 418 (100) [M<sup>+</sup>], 291 (7) [M<sup>+</sup> – I], 234 (11), 202 (9), 183 (6), 131 (5), 85 (6), 71 (8). **HRMS** (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>FeIS): Ber.: 417.8976; gef.: 417.8973.

(4-Bromphenyl)ferrocen (**104**)<sup>[87]</sup>



C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BrFe  
Exact Mass: 339,9550  
Molecular Weight: 341,0234  
**104**

Bei  $-78$  °C wurde *t*-BuLi (1.6 M in Hexan, 6.7 mL, 10.8 mmol, 2 Äq.) langsam zu Ferrocen (**4**, 1.00 g, 5.4 mmol, 1 Äq.) und Kalium-*tert*-butoxid (60 mg, 0.54 mmol, 0.1 Äq.) in THF (30 mL) getropft. Bei  $-78$  °C wurde 1.5 h gerührt und anschließend wurde bei  $23$  °C 1 h gerührt. Nun wurde bei  $0$  °C eine Lösung von ZnCl<sub>2</sub> (1.60 g, 11.8 mmol, 2.2 Äq.) in THF (30 mL) hinzugegeben, bei  $0$  °C 30 min gerührt und dann bei  $23$  °C 1 h gerührt. Anschließend wurde bei  $23$  °C 1-Brom-4-iodbenzol (1.68 g,



5.9 mmol, 1.1 Äq.) hinzugegeben. Es wurde eine Lösung aus Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (77 mg, 0.11 mmol, 0.02 Äq.) in THF (10 mL) mit DIBAL-H (20 %-Gew. in Toluol, 78 mg, 0.11 mmol, 0.02 Äq.) angesetzt und bei 0 °C zur Reaktionsmischung gegeben. Daraufhin wurde bei 23 °C 4 h gerührt und dann bei 70 °C 15 h unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde eine NaOH-Lösung (0.40 g, 10.0 mmol in 10.0 mL Wasser) dazugegeben, 5 min gerührt, Wasser (20 mL) hinzugegeben, filtriert und mit DCM gewaschen. Nach Trocken über MgSO<sub>4</sub> und Filtration wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene orange-dunkelbraune Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE/DCM 5:1).

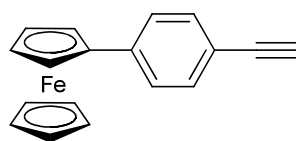
I: **104** (*R*<sub>f</sub>: 0.48, 1.21 g, 4.0 mmol, 75 %), oranger Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[88]</sup> 77 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[87]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.04 (s, 5 H, CpH), 4.33 (m, 2 H, CpH), 4.61 (m, 2 H, CpH), 7.31 – 7.43 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

(4-Ethynylphenyl)ferrocen (**105**)<sup>[89]</sup>



C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Fe  
Exact Mass: 286,0445  
Molecular Weight: 286,1488  
**105**

TMSE (0.3 mL, 2.4 mmol, 1.2 Äq.) wurde zu 4-Bromphenylferrocen (**104**, 0.68 g, 2.0 mmol, 1 Äq.) in DIPA (30 mL; zuvor 20 min Ar hindurchgeleitet) gegeben. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und diese Reaktionsmischung wurde 40 h unter Rühren erhitzt (90 °C

Ölbadtemperatur). Nach Abkühlen auf 23 °C wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE/DCM 8:1).

I: **104** (0.10 g, 0.3 mmol, 15 %), oranger Feststoff.

II: dunkelrotes Öl (0.75 g)

Die zweite Fraktion wurde mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.55 g, 4.0 mmol, 4 Äq.) in MeOH (50 mL) gelöst, und die Lösung wurde 15 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser (50 mL) hinzugegeben, 5 min gerührt, mit DCM extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, 10 x 3 cm, PE/DCM 1:1).

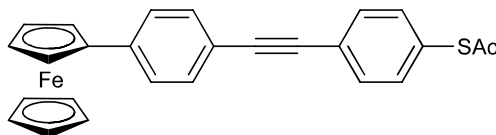
I: **105** (*R<sub>f</sub>*: 0.19, 0.43 g, 1.0 mmol, 75 %), oranger Feststoff

Ausbeute laut Literatur:<sup>[89]</sup> 78 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[89]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.09 (s, 1 H, C≡CH), 4.07 (s, 5 H, CpH), 4.39 (m, 2 H, CpH), 4.70 (m, 2 H, CpH), 7.39 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

#### 4-[4-(*S*-Acetylphenyl)ethynyl]phenylferrocen (**106**)



C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>FeOS  
Exact Mass: 436,0584  
Molecular Weight: 436,3464  
**106**

(4-Ethynylphenyl)ferrocen (**105**, 75 mg, 0.26 mmol, 1 Äq.) wurde mit S-Acetyl-4-iodthiophenol (**24**, 87 mg, 0.31 mmol, 1.2 Äq.) in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in DIPA (20 mL) gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene rote Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 2.5 cm, PE/DCM 3:1).

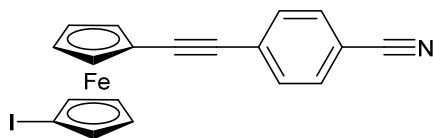
I: **105** (*R<sub>f</sub>*: 0.41, 2.9 mg, 0.01 mmol, 4 %), oranger Feststoff.

II: **24** (*R<sub>f</sub>*: 0.30, 17 mg, 0.06 mmol, 19 % zurückerhalten), dunkelrotes Öl.

III: **106** (*R<sub>f</sub>*: 0.16, 82 mg, 0.19 mmol, 73 %), roter Feststoff, Smp.: 139 – 142 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (w), 1697 (s, C=O), 1604 (w), 1589(w), 1525 (w), 1485 (w), 1395 (w), 1283 (w), 1120 (w), 1103 (m), 1034 (w), 1015 (w), 953 (w), 887 (w), 821 (s), 729 (w), 643 (w), 622 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.44 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.04 (s, 5 H, unsubst. CpH), 4.36 (m, 2 H, CpH), 4.67 (m, 2 H, CpH), 7.39 – 7.41 (AA'BB', *J* = 8.2 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.45 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.55 – 7.57 (AA'BB', *J* = 8.2 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 30.4 (CH<sub>3</sub>), 57.2 (nicht zuzuordnen), 66.7 (C<sub>Fc</sub>H), 69.6 (C<sub>Fc</sub>H), 69.9 (unsubst. C<sub>Fc</sub>H), 84.3 (C≡C), 88.8 (C≡C), 91.7 (C<sub>Fc</sub>C), 120.1 (FcArCC≡C), 124.9 (FcArC≡CC<sub>Ar</sub>), 126.0 (C<sub>Ar</sub>HCFc), 127.9 (C<sub>Ar</sub>S), 131.9 (C<sub>Ar</sub>HCC≡C), 132.2 (C<sub>Ar</sub>HCC≡C), 134.4 (C<sub>Ar</sub>HCS), 140.4 (C<sub>Fc</sub>C<sub>Ar</sub>), 193.7 (C=O) ppm. **MS** (70 eV): *m/z* (%) = 437 (100) [(M+1<sup>+</sup>), 436 (66) [M<sup>+</sup>], 395 (5), 394 (34), 393 (29), 310 (6), 254 (17), 227 (6), 183 (7), 126 (5). **HRMS** (C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>FeOS): Ber.: 436.0584; gef.: 436.0591.

### 1-(4-Cyanophenyl)ethynyl-1'-iodferrocen (**33**)



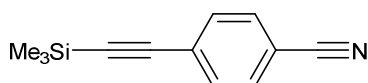
$C_{19}H_{12}FeIN$   
Exact Mass: 436,9364  
Molecular Weight: 437,0548  
**33**

1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 2.84 g, 8.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Iodbenzonitril (**32**, 3.87 g, 16.9 mmol, 2 Äq.) in DIPA (200 mL) gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  sowie  $CuI$  gegeben, und diese Reaktionsmischung wurde 20 h bei 95 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein orange-roter Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 3:1).

**I:** **33** ( $R_f$ : 0.05, 3.55 g, 8.1 mmol, 96 %), orange-roter, kristalliner Feststoff, Smp.: 127 – 129 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2410 (m), 2200 (s, Alkin), 2025 (w), 1597 (s, Ar), 1503 (w), 1402 (w), 1156 (m), 1027 (m), 919 (w), 856 (w), 833 (m, Ar)  $cm^{-1}$ .  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.24 (m, 2 H, CpH), 4.32 (m, 2 H, CpH), 4.46 (m, 2 H, CpH), 4.49 (m, 2 H, CpH), 7.60 (m, 4 H,  $C_6H_4C\equiv N$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 41.5 ( $C_{Fc}I$ ), 66.4 ( $C_{Fc}C$ ), 71.0 ( $C_{Fc}HCC\equiv C$  od.  $C_{Fc}HCCC\equiv C$ ), 72.6 ( $C_{Fc}HCC\equiv C$  od.  $C_{Fc}HCCC\equiv C$ ), 74.5 ( $C_{Fc}HCl$  od.  $C_{Fc}HCCI$ ), 76.7 ( $C_{Fc}HCl$  od.  $C_{Fc}HCCI$ ), 85.8 ( $C\equiv C$ ), 92.6 ( $C\equiv C$ ), 111.0 ( $C_{Ar}C\equiv N$ ), 118.9 ( $C\equiv N$ ), 129.0 ( $C_{Ar}C\equiv C$ ), 132.0 ( $C_{Ar}H$ ), 132.2 ( $C_{Ar}H$ ) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 438 (12)  $[(M+1)^+]$ , 437 (100)  $[M^+]$ , 311 (28), 310 (6)  $[M^+ - I]$ , 253 (16), 247 (6), 190 (9), 86 (31), 84 (54), 69 (5). **HRMS** ( $C_{19}H_{12}FeIN$ ): Ber.: 436.9364; gef.: 436.9366.

4-(Trimethylsilylethynyl)benzonitril (**34**)<sup>[90]</sup>



C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NSi  
Exact Mass: 199,0817  
Molecular Weight: 199,3238  
**34**

4-Iodobenzonitril (**32**, 0.50 g, 2.2 mmol, 1 Äq.) wurde in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in DIPA (30 mL) gelöst und mit TMSE (0.4 mL, 2.6 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 10 min Ramp, 10 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 3 cm, PE/DCM 1:4).

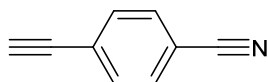
I: **34** (*R<sub>f</sub>*: 0.52, 0.43 g, 2.2 mmol, 99 %), blassgelber Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[50]</sup> 78 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[90]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25 (s, 9 H, SiMe<sub>3</sub>), 7.52 (AA'BB', *J* = 8.5 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.58 (AA'BB', *J* = 8.5 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

#### 4-Ethynylbenzonitril (**35**)<sup>[51]</sup>



$C_9H_5N$   
Exact Mass: 127,0422  
Molecular Weight: 127,1427  
**35**

$K_2CO_3$  (0.49 g, 3.5 mmol, 2 Äq.) wurde zu 4-(Trimethylsilylethynyl)benzonitril (**34**, 0.35 g, 1.8 mmol, 1 Äq.) in MeOH (100 mL) gegeben und die Lösung 15 h bei 20 °C gerührt. Es wurde Wasser (100 mL) dazugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 3 cm, PE/DCM 1:4)

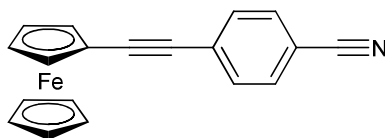
I: **35** ( $R_f$ : 0.47, 0.16 g, 1.3 mmol, 95 %), blassgelber Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[51]</sup> 99 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1H$ -NMR).<sup>[51]</sup>

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.30 (s, 1 H,  $C\equiv CH$ ), 7.59 (m, 4 H,  $C_6H_4$ ) ppm.

[4-(Cyanophenyl)ethynyl]ferrocen (**36**)<sup>[52]</sup>



C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>FeN  
Exact Mass: 311,0397  
Molecular Weight: 311,1582  
**36**

Ethynylferrocen (**61**,<sup>[71]</sup> 0.10 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Iodbenzonitril (**32**, 0.11 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in DIPA (20 mL) gelöst, durch welches zuvor 20 min Argon hindurchgeleitet worden war. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene rot-braune Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:1 → 1:2).

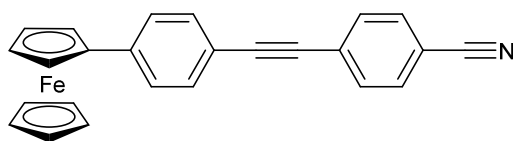
I: **36** (*R*<sub>f</sub>: 0.28 in PE/DCM 1:1, 0.15 g, 0.5 mmol, 98 %), orange-gelber Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[52]</sup> 84 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[52]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.25 (s, 5 H, unsubst. CpH), 4.30 (m, 2 H, CpH), 4.53 (m, 2 H, CpH), 7.52 – 7.63 (m, 4 H, ArH) ppm.

[4-(Cyanophenyl)ethynyl]phenylferrocen (**37**)



C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>FeN  
Exact Mass: 387,0710  
Molecular Weight: 387,2542  
**37**

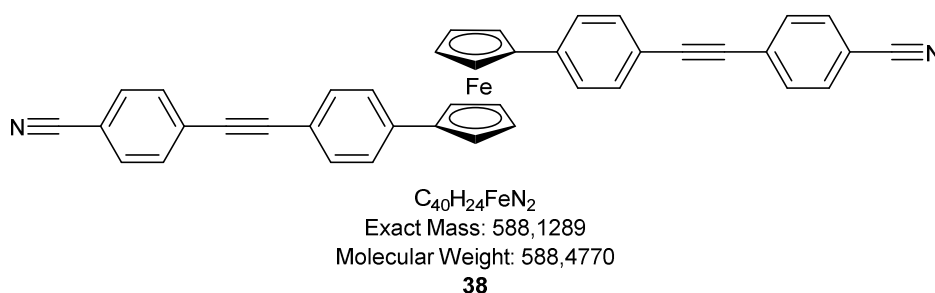
(4-Ethynylphenyl)ferrocen (**105**, 40 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Iodbenzonitril (**32**, 39 mg, 0.17 mmol, 1.2 Äq.) in DIPA (40 mL) in einem mikrowelleneigneten Schlenkkolben gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben und die Reaktionsmischung in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene schwarz-rote Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 3 cm, PE/DCM 1:1).

**I:** **37** (*R<sub>f</sub>*: 0.19, 55 mg, 0.14 mmol, 100 %), rote Kristalle, Smp.: 190 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (m, Ar), 2851 (w), 2201 (w, Alkin), 1742 (w), 1590 (m), 1521 (w), 1408 (w), 1280 (w), 1105 (w), 1079 (w), 1032 (w), 999 (w), 883 (w), 833 (s, Ar) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.05 (s, 5 H, unsubst. CpH), 4.38 (m, 2 H, CpH), 4.69 (m, 2 H, CpH), 7.46 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.62 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡N) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 66.8 (C<sub>Fc</sub>H), 69.8 (C<sub>Fc</sub>H), 70.0 (unsubst. C<sub>Fc</sub>H), 84.0 (C<sub>Fc</sub>C), 88.0 (C≡C), 94.5 (C≡C), 111.4 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 118.8 (C≡N), 119.3 (FcArCC≡C), 126.1 (C<sub>Ar</sub>HCFc), 128.6 (FcArC≡CC<sub>Ar</sub>), 132.0 (C<sub>Ar</sub>H), 132.1 (C<sub>Ar</sub>H), 132.2 (C<sub>Ar</sub>H), 141.2 (C<sub>Fc</sub>C<sub>Ar</sub>) ppm. **MS** (70 eV): *m/z* (%) = 388 (54) [(M+1)<sup>+</sup>], 387 (94) [M<sup>+</sup>], 385 (13), 266 (34), 264 (25), 121 (100) [FeCp<sup>+</sup>]. **HRMS** (C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>FeN): Ber.: 387.0710; gef.: 387.0698.



1,1'-Bis[4-(4-cyanophenyl)ethynylphenyl]ferrocen (**38**)

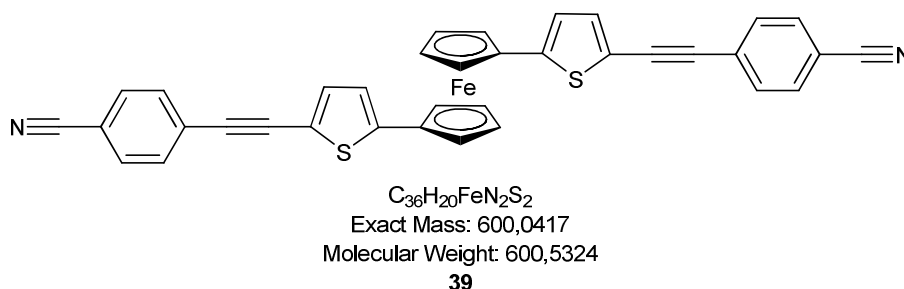


1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen<sup>[34]</sup> (0.20 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Iodbenzonitril (**32**, 0.26 g, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in DIPA (40 mL) gelöst. Nach Zugabe von jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI wurde die Reaktionsmischung bei 95 °C Ölbadtemperatur für 44 h unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 12 x 3 cm, PE/DCM 1:2).

- I: **32** (*R<sub>f</sub>*: 0.40, 0.14 g, 0.6 mmol, 55 % zurückerhalten), farbloser Feststoff.
- II: **38** (*R<sub>f</sub>*: 0.15, 0.16 g, 0.3 mmol, 52 %), orange-roter Feststoff, Smp.: 254 – 256 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (s, Ar), 2852 (s, Ar), 2227 (m), 2213 (m, Alkin), 1599 (m), 1527 (m), 1500 (w), 1457 (m), 1418 (w), 1407 (w), 1378 (w), 1282 (w), 1181 (w), 1138 (w), 1108 (w), 1080 (w), 1035 (w), 892 (m), 836 (s), 834 (s, Ar) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.32 (m, 4 H, CpH), 4.53 (m, 4 H, CpH), 7.21 (AA'BB', *J* = 8.2 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.34 (AA'BB', *J* = 8.2 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.57 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡N) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 68.2 (C<sub>Fc</sub>H), 71.1 (C<sub>Fc</sub>H), 82.8 (C<sub>Fc</sub>C), 88.1 (C≡C), 94.6 (C≡C), 111.4 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 118.7 (C≡N), 119.4 (FcArCC≡C), 125.9 (C<sub>Ar</sub>HCFc), 128.6 (FcArC≡CC<sub>Ar</sub>), 131.96 (C<sub>Ar</sub>H), 132.06 (C<sub>Ar</sub>H), 132.14 (C<sub>Ar</sub>H), 139.3 (FcC<sub>Ar</sub>) ppm. **HRMS** (C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>FeN<sub>2</sub>): Ber.: 588.1289; gef.: 588.1282.

1,1'-Bis[5-(4-cyanophenylethynyl)]thienylferrocen (**39**)



1,1'-Bis[2-(5-ethynyl)thienyl]ferrocen (**47**,<sup>[39]</sup> 0.21 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Iodbenzonitril (**32**, 0.26 g, 1.1 mmol, 2.2 Äq.) in DIPA (40 mL) in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI gegeben, und diese Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde eine gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (20 mL) dazugegeben, die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene dunkelrote Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 15 x 3 cm, PE/DCM 1:2).

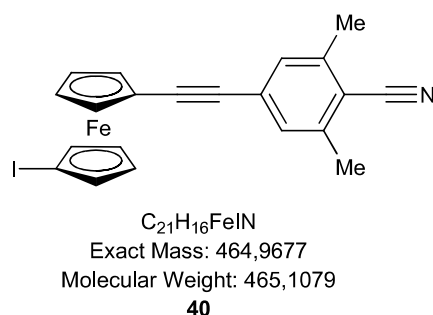
I: **32** (*R<sub>f</sub>*: 0.37, 0.07 g, 0.3 mmol, 27 % zurückerhalten), farbloser Feststoff.

II: **39** (*R<sub>f</sub>*: 0.17, 0.25 g, 0.4 mmol, 79 %), dunkelroter Feststoff, Smp.: 211 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2918 (m, Ar), 2850 (m, Ar), 2226 (m), 2186 (s, Alkin), 1729 (w), 1599 (s, Ar), 1539 (m), 1470 (m), 1424 (m), 1288 (w), 1248 (w), 1217 (w), 1174 (m), 1105 (w), 1069 (w), 1040 (m), 974 (m), 832 (s, Ar), 821 (s, Ar), 801 (s, Ar) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.30 (m, 4 H, CpH), 4.50 (m, 4 H, CpH), 6.75 (d, *J* = 3.8 Hz, 2 H, C<sub>Fc</sub>C<sub>Thiophenyl</sub>CH), 7.09 (d, *J* = 3.8 Hz, 2 H, CHC<sub>Thiophenyl</sub>C≡C), 7.56 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡N) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 68.8 (C<sub>Fc</sub>H), 71.2 (C<sub>Fc</sub>H), 80.6 (FcThiophenylC≡C), 88.2 (C<sub>Fc</sub>C), 92.0 (FcThiophenylC≡C), 111.4 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 118.7 (C≡N), 119.4 (C<sub>Thiophenyl</sub>C≡C), 122.8 (C<sub>Thiophenyl</sub>HCFc), 128.2 (C<sub>Ar</sub>C≡C), 131.6 (C<sub>Ar</sub>H od. C<sub>Thiophenyl</sub>H), 132.2 (C<sub>Ar</sub>H od. C<sub>Thiophenyl</sub>H), 134.0 (C<sub>Ar</sub>H), 145.4

(C<sub>Fc</sub>C<sub>Thiophenyl</sub>) ppm. **HRMS** (C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): Ber.: 600.0417; gef.: 600.0406. **EA**: Ber.: C 72.00, H 3.36, N 4.66; gef.: C 71.38, H 4.19, N 4.24.

### 1-([3,5-Dimethyl-4-cyanophenyl]ethynyl)-1'-iodferrocen (**40**)



1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 1.28 g, 3.8 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Brom-2,6-Dimethylbenzonitril (**50**,<sup>[70]</sup> 1.20 g, 5.7 mmol, 1.5 Äq.) in DIPA (40 mL; zuvor 20 min Argon hindurchgeleitet) in einem mikrowelleneigneten Schlenkcolben gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CuI hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 60 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene dunkelrot-schwarze Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 2.5 cm, PE/DCM 2:1 → 1:6).

I: **30** (*R<sub>f</sub>*: 0.52 in PE/DCM 2:1, 0.40 g, 0.6 mmol, 16 %).

II: **49** (*R<sub>f</sub>*: 0.39 in PE/DCM 2:1, 0.55 g, 2.6 mmol, 46 % zurückerhalten).

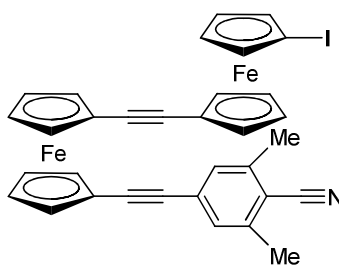
III: **40** (*R<sub>f</sub>*: 0.21 in PE/DCM 2:1, 0.88 g, 1.9 mmol, 50 %), orange-roter Feststoff, Smp.: 143 – 146 °C.

IV: **41** (s.u.) (*R<sub>f</sub>*: 0.16 in PE/DCM 2:1, 0.21 g, 0.3 mmol, 8 %), dunkelroter Feststoff, Smp.: 130 – 132 °C.

Bei Aufnahme des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (200 MHz) von **40** in  $\text{CDCl}_3$  zeigte sich, dass die beiden Protonen des Phenylsubstituenten eine chemische Verschiebung aufweisen, die genau der des deuterierten Lösungsmittels entspricht (7.26 ppm). Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3098 (w), 2920 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2852 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2342 (w), 2210 (s, Alkin), 1741 (w), 1593 (s, Ar), 1445 (w), 1382 (m), 1342 (w), 1278 (w), 1122 (w), 1025 (s), 962 (w), 867 (s), 822 (s, Ar)  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.52 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.23 (m, 2 H, CpH), 4.30 (m, 2 H, CpH), 4.45 (m, 2 H, CpH), 4.48 (m, 2 H, CpH), 7.26 (s,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ) ppm.  **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.09 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.86 (m, 2 H, CpH), 3.94 (m, 2 H, CpH), 4.27 (m, 2 H, CpH), 4.38 (m, 2 H, CpH), 6.99 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 41.4 ( $\text{C}_{\text{FcI}}$ ), 66.7 ( $\text{C}_{\text{FcC}}$ ), 71.0 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 72.5 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 74.4 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 76.6 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 86.1 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 91.3 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 112.5 ( $\text{C}_{\text{ArC}\equiv\text{N}}$ ), 117.3 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 128.0 ( $\text{C}_{\text{ArC}\equiv\text{C}}$ ), 130.1 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 142.2 ( $\text{C}_{\text{ArCH}_3}$ ). **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 466 (19) [ $(\text{M}+1)^+$ ], 465 (100) [ $\text{M}^+$ ], 340 (5), 339 (46), 338 (9) [ $\text{M}^+ - \text{I}$ ], 322 (5), 282 (6), 267 (6), 111 (5), 97 (10), 85 (11), 71 (18). **HRMS** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{FeIN}$ ): Ber.: 464.9677; gef.: 464.9683.

1-[(3,5-Dimethyl-4-cyanophenyl)ethynyl]-1'-ethynylferrocen (**41**)



$C_{33}H_{24}Fe_2IN$   
 Exact Mass: 672,9652  
 Molecular Weight: 673,1448  
**41**

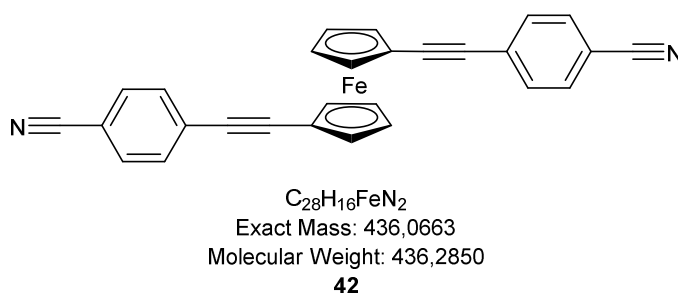
**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (w, CH<sub>3</sub>), 2334 (w), 2210 (s, Alkin), 1598 (s, Ar), 1380 (m), 1348 (w), 1283 (w), 1203 (w), 1125 (w), 1025 (m), 936 (w), 868 (s), 808 (s, Ar) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.47 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.19 (m, 4 H, CpH), 4.30 (m, 2 H, CpH), 4.33 (m, 2 H, CpH), 4.36 (m, 2 H, CpH), 4.40 (m, 2 H, CpH), 4.51 (m, 2 H, CpH), 4.54 (m, 2 H, CpH), 7.18 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.8 (CH<sub>3</sub>), 41.1 (C<sub>FcI</sub>), 66.0 (C<sub>FcC</sub>), 68.3 (C<sub>FcC</sub>), 68.4 (C<sub>FcC</sub>), 70.8 (C<sub>FcH</sub>), 71.0 (C<sub>FcH</sub>), 71.4 (C<sub>FcH</sub>), 71.7 (C<sub>FcH</sub>), 73.1 (C<sub>FcH</sub>), 73.4 (C<sub>FcH</sub>), 74.1 (C<sub>FcH</sub>), 76.5 (C<sub>FcH</sub>), 84.05 (C≡C), 84.13 (C≡C), 85.8 (C≡C), 91.7 (C<sub>Ar</sub>C≡C), 112.2 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 117.4 (C≡N), 128.0 (C<sub>Ar</sub>C≡C), 130.1 (C<sub>Ar</sub>H), 142.1 (C<sub>Ar</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. **HRMS** (C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>IN): Ber.: 672.9652; gef.: 672.9652.

**Kristallstrukturanalyse von 41:**

C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>IN, Kristallform: dunkelrote Nadeln, Molekulargewicht 673.13 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n,  $a = 6.022 \text{ \AA}$ ,  $b = 29.5044(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.7769(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 101.2730(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2574.80(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.736 \text{ g/cm}^3$ ,  $F(000) = 1336$ ,  $\mu = 18.620 \text{ mm}^{-1}$ , Bruker KAPPA APEX II,  $T = -40 \text{ }^\circ\text{C}$ , Cu-K $\alpha$  Strahlung = 1.54187  $\text{ \AA}$ ,  $\theta$ -Bereich der Datenerfassung 3.00 – 65.32°, gemessene Reflexe 13352 ( $-7 \leq h \leq 6$ ,  $-31 \leq k \leq 34$ ,  $-16 \leq l \leq 17$ ), Reflexe/Parameter/Restraints 4230/334/0, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997),<sup>[91]</sup> Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Absorptionskorrektur, Goodness-of-fit ( $F^2$ ) 1.023,  $R = 0.0963$  (all data),

$wR = 0.1439$  (all data), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 1.616 und  $-1.339 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

### 1,1'-Bis(4-cyanophenylethynyl)ferrocen (**42**)



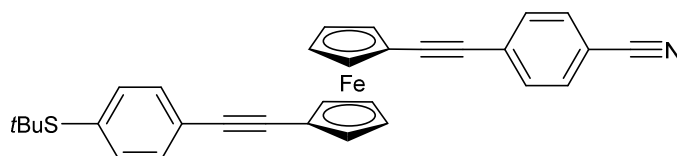
4-Ethynylbenzonnitril (**35**, 0.10 g, 0.8 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1-(4-Cyanophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**33**, 0.52 g, 1.2 mmol, 1.5 Äq.) in DIPA (40 mL) in einem mikrowelleneigneten Schlenkkolben gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  hinzugegeben und die Reaktionsmischung in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene rot-braune Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 1:2  $\rightarrow$  1:4).

- I: **33** ( $R_f$ : 0.39 in PE/DCM 1:2, 0.26 g, 0.6 mmol, 50 % zurückerhalten), orange-gelber Feststoff.
- II: **42** ( $R_f$ : 0.15 in PE/DCM 1:2, 0.12 g, 0.3 mmol, 26 %), dunkeloran-ger Feststoff, Smp.: 192 °C (Zersetzung).

**42** zeigt in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, DCM, 1,2-DCE, Benzol, Toluol, Benzonnitril, Acetonitril, THF, Hexan, DIPA, DMF, Pyridin sowie Chlorbenzol) nur eine schlechte Löslichkeit. Ein geeignetes Lösungsmittel zur Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **42** konnte nicht gefunden werden.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (w), 2853 (w), 2202 (s, Alkin), 1738 (w), 1599 (s, Ar), 1510 (m), 1459 (w), 1405 (w), 1378 (w), 1304 (w), 1272 (w), 1157 (m), 1031 (m), 926 (m), 829 (s, Ar)  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.38 (m, 4 H, CpH), 4.58 (m, 4 H, CpH), 7.48 (m, 8 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 437 (18)  $[(\text{M}+1)^+]$ , 436 (100)  $[\text{M}^+]$ , 278 (6), 277 (20), 254 (9), 253 (5), 190 (28), 129 (14), 97 (8), 71 (14). **HRMS** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{FeN}_2$ ): Ber.: 436.0663; gef.: 436.0663.

1-(4-Cyanophenylethynyl)-1'-[(4-*tert*-butylsulfanyl)phenylethynyl]ferrocen (**43**)



Chemical Formula:  $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{FeNS}$

Exact Mass: 499,1057

Molecular Weight: 499,4469

**43**

1-(*tert*-Butylsulfanyl)-4-ethynylbenzol<sup>[38, 73]</sup> (0.10 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1-(4-Cyanophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**33**, 0.28 g, 0.6 mmol, 1.2 Äq.) in DIPA (30 mL) in einem mikrowelleneigneten Schlenk Kolben unter Argon gelöst. Die Lösung wurde entgast (FPT, drei Zyklen) und anschließend mit jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene dunkelrote Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE/DCM 1:1).

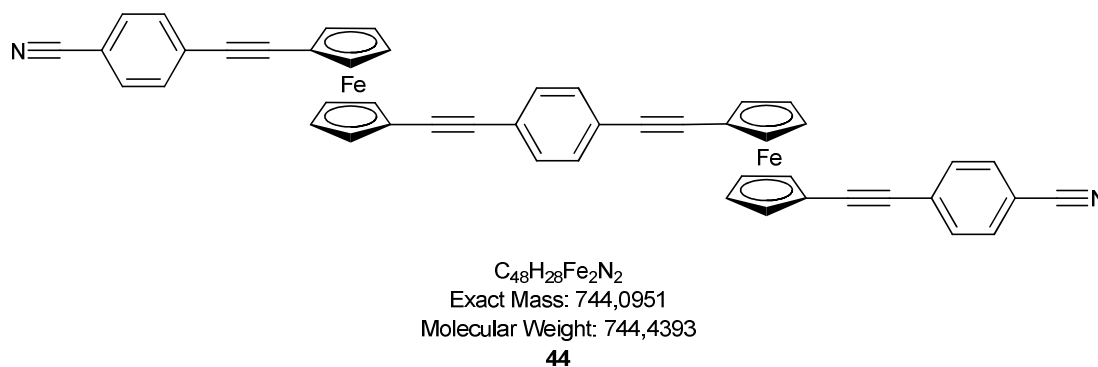
I: 1-(*tert*-Butylsulfanyl)-4-ethynylbenzol ( $R_f$ : 0.54, 0.06 g, 0.3 mmol, 62 %), gelbes Öl.

II: **33** ( $R_f$ : 0.21, 0.19 g, 0.4 mmol, 67 % zurückerhalten), orange-gelber Feststoff.

III: **43** ( $R_f$ : 0.14, 47 mg, 0.09 mmol, 18 %), orange-roter Feststoff, Smp.: 159 – 161 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2961 (m, CH<sub>3</sub>), 2922 (m, CH<sub>3</sub>), 2855 (m), 2363 (w), 2201 (m, Alkin), 1738 (w), 1602 (m), 1456 (w), 1390 (w), 1362 (w), 1261 (w), 1160 (m), 1096 (w), 1027 (m), 921 (w), 820 (s, Ar) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (s, 9 H, *t*Bu), 4.34 (m, 2 H, CpH), 4.38 (m, 2 H, CpH), 4.56 (m, 2 H, CpH), 4.57 (m, 2 H, CpH), 7.37 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.48 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.1 (CH<sub>3</sub>), 46.5 (CCH<sub>3</sub>), 66.0 (C<sub>Fc</sub>C), 67.4 (C<sub>Fc</sub>C), 71.1 (C<sub>Fc</sub>H), 71.5 (C<sub>Fc</sub>H), 73.2 (C<sub>Fc</sub>H), 73.3 (C<sub>Fc</sub>H), 85.6 (C≡C), 86.6 (C≡C), 88.6 (C≡C), 92.7 (C≡C), 110.8 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 118.8 (C≡N), 124.2 (FcC≡CC<sub>Ar</sub>S), 128.9 (FcC≡CC<sub>Ar</sub>C≡N), 131.3 (C<sub>Ar</sub>H), 131.8 (C<sub>Ar</sub>H), 132.0 (C<sub>Ar</sub>H), 132.8 (C<sub>Ar</sub>S), 137.3 (C<sub>Ar</sub>H) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 500 (11) [(M+1)<sup>+</sup>], 499 (54) [(M+1)<sup>+</sup>], 444 (15), 443 (100), 442 (8), 352 (8), 335 (12), 285 (9), 277 (16), 219 (14), 190 (8), 169 (47), 131 (17), 119 (19), 100 (8), 69 (48). **HRMS** (C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>FeNS): Ber.: 499.1057; gef.: 499.1054.

4,4'-Bis{1-[4-(cyanophenyl)ethinyl]-1'-ferrocenylethinyl}benzol (**44**)



1,4-Diethinylbenzol (**51**,<sup>[74]</sup> 50 mg, 0.40 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1-(4-Cyanophenylethinyl)-1'-iodferrocen (**33**, 260 mg, 0.60 mmol, 1.5 Äq.) in DIPA (30 mL) in einem mikrowelleneigneten Schlenkkolben unter Argon gelöst. Die Lösung wurde dreimal mit der FPT-Technik entgast, und dann wurden jeweils zwei



Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CuI hinzugegeben. Diese Reaktions-Reaktionsmischung wurde im Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene orange-rote Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 2:1 → 1:4).

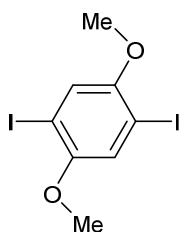
I: **33** (*R<sub>f</sub>*: 0.50 in PE/DCM 1:4, 135 mg, 0.31 mmol, 51 % zurückerhalten), orange-roter Feststoff.

II: **44** (*R<sub>f</sub>*: 0.45 in PE/DCM 1:4, 20 mg, 0.03 mmol, 8 %), orange-brauner Feststoff, Smp.: 200 °C (Zersetzung).

**44** zeigt in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, DCM, 1,2-DCE, Benzol, Toluol, Benzonitril, Acetonitril, THF, Hexan, DIPA, DMF, Pyridin sowie Chlorbenzol) nur eine schlechte Löslichkeit. Ein geeignetes Lösungsmittel zur Aufnahme eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **44** konnte nicht gefunden werden.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2922 (s, Ar), 2852 (s, Ar), 2362 (w), 2204 (m, Alkin), 1724 (w), 1601 (m), 1515 (w), 1461 (w), 1407 (w), 1377 (w), 1243 (w), 1159 (w), 1032 (w), 928 (w), 828 (s, Ar) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.34 (m, 2 H, CpH), 4.39 (m, 2 H, CpH), 4.59 (m, 8 H, CpH), 7.20 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.45 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡N) ppm. **HRMS** (C<sub>48</sub>H<sub>28</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>): Ber.: 744.0951; gef.: 744.0966.

## 1,4-Diiod-2,5-dimethoxybenzol (**107**)<sup>[92]</sup>



$C_8H_8I_2O_2$   
Exact Mass: 389,8614  
Molecular Weight: 389,9569  
**108**

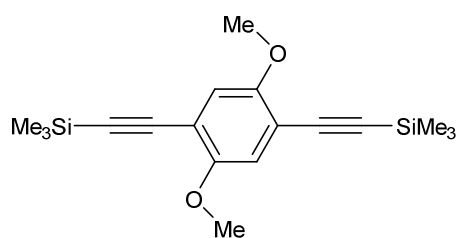
$H_5IO_6$  (2.92 g, 12.8 mmol, 1 Äq.) wurde in MeOH (50 mL) gelöst und 10 min ohne Schutzgasatmosphäre gerührt. Dazu wurde Iod (6.38 g, 25.0 mmol, 2.0 Äq.) gegeben und 10 min weitergerührt. 1,4-Dimethoxybenzol (2.70 g, 20.0 mmol, 1.6 Äq.) wurde hinzugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 70 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Die Lösung wurde auf eine wss.  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. (1 M in 20 mL Wasser) gegossen, filtriert, mit DCM (2 x 20 mL) gewaschen, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als weiß-hellgelber Feststoff erhalten (6.78 g, 19.9 mmol, 100 %).

Ausbeute laut Literatur:<sup>[92]</sup> 90 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1H$ -NMR).<sup>[92]</sup>

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.82 (s, 6 H,  $OCH_3$ ), 7.20 (s, 2 H,  $C_6H_2$ ) ppm.

1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dimethoxybenzol (**108**)<sup>[93]</sup>



$C_{18}H_{26}O_2Si_2$   
Exact Mass: 330,1471  
Molecular Weight: 330,5688  
**109**

1,4-Diod-2,5-dimethoxybenzol (**107**, 1.50 g, 3.9 mmol, 1 Äq.) wurde in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in DMF (20 mL) gelöst, und es wurde 20 min Stickstoff durch die Lösung geleitet. Dazu wurden DIPA (5 mL) und TMSE (2 mL, 14.0 mmol, 3.7 Äq.) sowie jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  und  $CuI$  gegeben. Diese Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 120 °C, 5 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE/DCM 1:1).

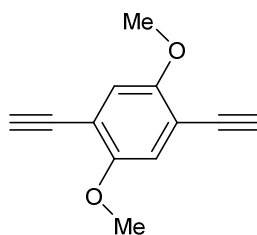
I: **108** ( $R_f$ : 0.49, 0.75 g, 2.3 mmol, 59 %), blassgelber Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[93]</sup> 86 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1H$ -NMR).<sup>[93]</sup>

$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.27 (s, 18 H,  $SiMe_3$ ), 3.83 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 6.91 (s, 2 H,  $C_6H_2$ ) ppm.

1,4-Diethynyl-2,5-dimethoxybenzol (**109**)<sup>[94]</sup>



$C_{12}H_{10}O_2$   
Exact Mass: 186,0681  
Molecular Weight: 186,2066  
**110**

1,4-Bis(trimethylsilylethynyl)-2,5-dimethoxybenzol (**108**, 0.77 g, 2.3 mmol, 1 Äq.) wurde in DCM (50 mL) gelöst, mit TBAF (1 M in THF, 9.3 mL, 9.3 mmol, 4 Äq.) versetzt und für 45 min bei 20 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 3 cm, PE/DCM 1:4).

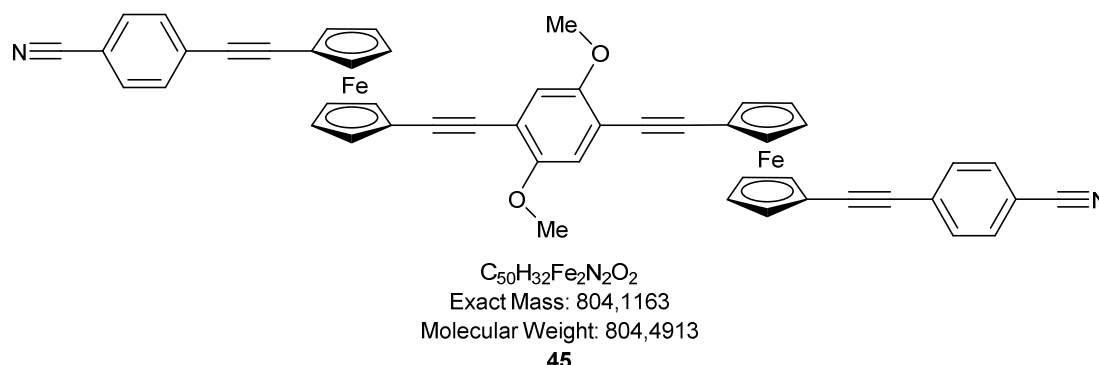
I: **109** ( $R_f$ : 0.45, 0.35 g, 1.9 mmol, 82 %), gelber Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[94]</sup> 87 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[94]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.39 (s, 2 H, C≡CH), 3.85 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 6.97 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) ppm.

#### 4,4'-Bis{1-[1'-(4-cyano)phenylethynyl]ferrocenylethynyl}-2,5-dimethoxybenzol (**45**)



1,4-Diethynyl-2,5-dimethoxybenzol (**109**, 0.10 g, 0.5 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1-(4-Cyanophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**33**, 0.35 g, 0.8 mmol, 1.5 Äq.) in DIPA (30 mL) gelöst. Durch diese Lösung wurde 20 min Argon hindurchgeleitet. Dann wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  sowie CuI dazugegeben, und diese Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Nachfolgend wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene rot-braune Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 40 x 3 cm, PE/DCM 1:4).

I: **33** ( $R_f$ : 0.40, 114 mg, 0.26 mmol, 32 % zurückerhalten).

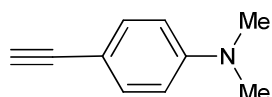
II: **45** ( $R_f$ : 0.18, 60 mg, 0.08 mmol, 15 %), rot-oranger Feststoff, Smp.: 245 °C (Zersetzung).

**45** zeigt in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, DCM, 1,2-DCE, Benzol, Toluol, Benzonitril, Acetonitril, THF, Hexan, DIPA, DMF, Pyridin sowie Chlorbenzol) nur eine schlechte Löslichkeit. Ein geeignetes Lösungsmittel zur Aufnahme eines  $^{13}C$ -NMR-Spektrums von **45** konnte nicht gefunden werden.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (s, Methoxy), 2851 (s, Methoxy), 2363 (w), 2197 (m), 1740 (w), 1598 (m), 1505 (m), 1462 (s), 1389 (m), 1274 (m), 1215 (s), 1180 (m), 1156 (m), 1034 (s), 925 (w), 838 (m), 815 (m)  $cm^{-1}$ .  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.78 (s, 6 H,  $OCH_3$ ), 4.34 (m, 4 H, CpH), 4.42 (m, 4 H, CpH), 4.60 (m, 4 H, CpH), 4.61 (m,

4 H, CpH), 6.81 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.42 – 7.52 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **HRMS** (C<sub>50</sub>H<sub>32</sub>Fe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): Ber.: 804.1163; gef.: 804.1147.

#### 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin (**59**)<sup>[95]</sup>



C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N  
Exact Mass: 145,0891  
Molecular Weight: 145,2010  
**59**

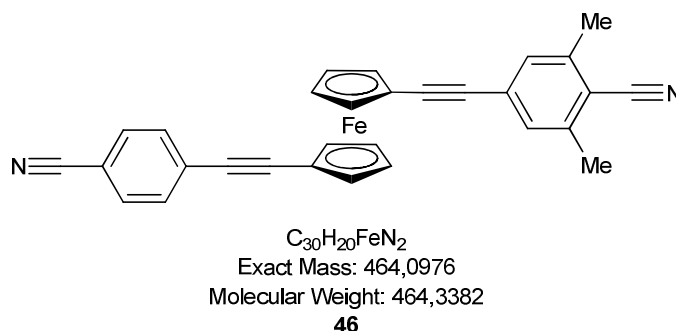
4-Iod-*N,N*-dimethylanilin (0.32 g, 1.3 mmol, 1 Äq.) wurde in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in DIPA (30 mL) gelöst. TMSE (0.3 mL, 1.8 mmol, 1.4 Äq.) wurde hinzugefügt gefolgt von jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI. Die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene braun-weiße Feststoff wurde in MeOH (50 mL) gelöst. Es wurde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.35 g, 2.6 mmol, 2 Äq.) hinzugegeben und 74 h bei 23 °C gerührt. Daraufhin wurde Wasser (20 mL) hinzugegeben und 5 min gerührt. Nachfolgend wurde mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als oranger, glänzender Feststoff erhalten (0.15 g, 1.0 mmol, 79 %).

Ausbeute laut Literatur:<sup>[95]</sup> 94 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[95]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.98 (s, br, 6 H, NCH<sub>3</sub> + 1 H, CH), 6.60 – 6.64 (AA'BB', *J* = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.34 – 7.39 (AA'BB', *J* = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

1-[4-(Cyanophenylethynyl)]-1'-[(3,5-dimethyl-4-cyanophenyl)ethynyl]ferrocen (**46**)



1-([3,5-Dimethyl-4-cyanophenyl]ethynyl)-1'-iodferrocen (**40**, 100 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Ethynylbenzonitril (**35**, 42 mg, 0.33 mmol, 1.5 Äq.) in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in DIPA (20 mL) und THF (20 mL) gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  sowie CuI gegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene rötlich-braune, kristalline Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 4:1 → 1:4).

I: **40** ( $R_f$ : 0.31 in PE/DCM 1:1, 80 mg, 0.16 mmol, 80 %), oranger, glänzender Feststoff.

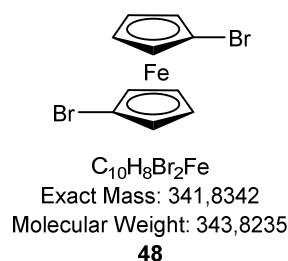
II: nicht identifiziert ( $R_f$ : 0.25, 12 mg), brauner Feststoff.

III: **46** ( $R_f$ : 0.09 in PE/DCM 1:1, 8 mg, 0.02 mmol, 8 %), roter Feststoff, Smp.: 164 – 167 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (s, CH<sub>3</sub>), 2852 (m, CH<sub>3</sub>), 2226 (w), 2209 (m), 1739 (w), 1602 (m), 1510 (w), 1459 (m), 1407 (w), 1378 (w), 1275 (w), 1159 (w), 1124 (w), 1027 (m), 923 (w), 869 (w), 823 (s, Ar), 723 (w), 614 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.46 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 4.37 (m, 4 H, CpH), 4.57 (m, 4 H, CpH), 7.11 (s, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 7.43 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡N), 7.51 (m, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡N) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.6 (CH<sub>3</sub>), 31.9 (CH<sub>3</sub>), 66.1 (C<sub>Fc</sub>C), 66.5 (C<sub>Fc</sub>C), 71.3 (C<sub>Fc</sub>H), 71.4 (C<sub>Fc</sub>H), 73.17 (C<sub>Fc</sub>H), 73.20 (C<sub>Fc</sub>H), 85.6 (C≡C), 86.0 (C≡C), 90.8 (C≡C),

92.3 (C≡C), 110.7 (C≡N), 112.2 (C≡N), 117.0 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 118.5 (C<sub>Ar</sub>C≡N), 127.7 (C<sub>Ar</sub>C), 128.7 (C<sub>Ar</sub>C), 129.8 (C<sub>Ar</sub>H), 131.6 (C<sub>Ar</sub>H), 131.8 (C<sub>Ar</sub>H), 142.0 (C<sub>Ar</sub>C) ppm. **MS** (70 eV): *m/z* (%) = 465 (47) [(M+1)<sup>+</sup>], 464 (100) [M<sup>+</sup>], 449 (12), 218 (12), 203 (7), 190 (24), 189 (5). **HRMS** (C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>FeN<sub>2</sub>): Ber.: 464.0976; gef.: 464.0978.

### 1,1'-Dibromferrocen (**48**)<sup>[96]</sup>



TMEDA (1.8 mL, 11.8 mmol, 2.2 Äq.) wurde zu Ferrocen (**4**, 1.00 g, 5.4 mmol, 1 Äq.) in Hexan (30 mL) gegeben. Dazu wurde bei –78 °C BuLi (2.5 M in Hexan, 4.7 mL, 11.8 mmol, 2.2 Äq.) langsam zugetropft. Die orangefarbene Suspension wurde 15 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde auf –78 °C gekühlt und bei dieser Temperatur eine Stunde lang gerührt, bevor 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan (3.85 g, 11.8 mmol, 2.2 Äq.) portionsweise hinzugefügt wurde. Es wurde weitere 4 h bei –78 °C und dann 2 h bei 20 °C gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurde Wasser (20 mL) gegeben, die Phasen wurden getrennt und die wss. Phase mit DCM gewaschen (3 x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE)

I: **48** (1.20 g, 3.5 mmol, 65 %), rot-brauner Feststoff.

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[83]</sup>

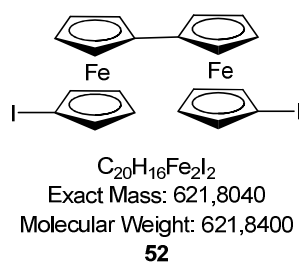
Ausbeute laut Literatur:<sup>[96]</sup> 71 %



Im hier gemessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war der Wert des Integrals bei  $\delta = 4.16$  ppm (ca. 4 H) etwas größer als der bei 4.42 ppm (ca. 3.5 H) und weitere Peaks waren bei  $\delta = 4.23 + 4.24$  ppm zu erkennen (ca. 0.4 H). Dies spricht dafür, dass neben dem Produkt noch weitere Ferrocen-Derivate enthalten sind, die durch Säulenchromatographie nicht abgetrennt werden konnten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.17$  (m, 4 H, CpH), 4.42 (m, 4 H, CpH) ppm.

1,1''-Diiod-1',1''-biferrocen (**52**)<sup>[97]</sup>



Bei  $-78$  °C wurde BuLi (2.5 M in Hexan, 0.1 mL, 0.3 mmol, 0.9 Äq.) langsam zu 1,1'-Diiodferrocen (**18**, 0.14 g, 0.3 mmol, 1 Äq.) in THF (20 mL) getropft, woraufhin die vorher gelbe Lösung sich orange färbte. Es wurde 1 h bei  $-78$  °C gerührt, dann bei  $-78$  °C CuI (27 mg, 0.14 mmol, 0.5 Äq.) hinzugegeben und 30 min weitergerührt. Im Anschluss wurde 4 h Luft erst bei  $-78$  °C und dann bei 20 °C weitere 12 h durch die Lösung geleitet. Dann wurde Wasser (20 mL) hinzugegeben und mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer ges. wss. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (desakt. KG, 25 x 3 cm, PE/DCM 4:1)

I: **18** ( $R_f$ : 0.43, 39 mg, 0.09 mmol, 31 %), dunkelrotes Öl.

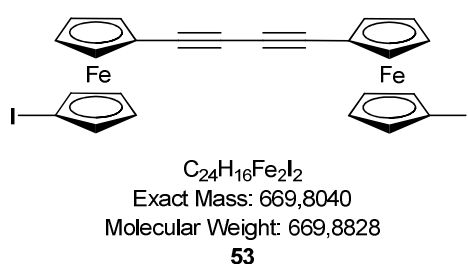
II: **52** ( $R_f$ : 0.28, 44 mg, 0.07 mmol, 44 %), dunkelroter Feststoff.

Ausbeute von **52** laut Literatur:<sup>[97]</sup> 32 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[97]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.98$  (m, 4 H, CpH), 4.16 (m, 4 H, CpH), 4.24 (m, 4 H, CpH), 4.36 (m, 4 H, CpH) ppm.

1,4-Di(1'-iodferrocenyl)-buta-1,3-diin (**53**)<sup>[84]</sup>



Variante A:

$\text{CuI}$  (0.85 g, 4.5 mmol, 1.5 Äq.) in 30 % wss.  $\text{NH}_3$ -Lösung (40 mL) wurde zu 1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 1.00 g, 3.0 mmol, 1 Äq.) in EtOH (50 mL) gegeben. Mit Hilfe einer Fritte wurde der gelb-orange Niederschlag unter Argon gesammelt, mit Wasser (5 x 20 mL) sowie mit EtOH (3 x 20 mL) und DE (3 x 20 mL) gewaschen und anschließend 20 h bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Das entstandene gelb-orange Kupfersalz (0.85 g, 2.1 mmol) wurde in Toluol (35 mL) gelöst und unter Argon unter Rühren erhitzt. Pyridin (FPT-entgast, 30 mL) wurde langsam tropfenweise hinzugegeben. Die nun klare Lösung wurde 3 h unter Rühren erhitzt und anschließend abgekühlt, indem auf Toluol (300 mL) gegossen wurde. Der schwarze Feststoff wurde filtriert, und die Lösung wurde mit Wasser (3 x 20 mL), 0.5 N HCl (2 x 20 mL) und noch einmal mit Wasser (20 mL) zur Neutralität gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$ , Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein dunkelrotes Öl erhalten, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (desakt. KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 8:1).

I: **30** (0.12 g, 0.3 mmol, 11 %), dunkelrotes Öl.

II: **53** (84 mg, 0.13 mmol, 4 %), orange-roter Feststoff.

Variante B:

1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 0.20 g, 0.6 mmol, 1 Äq.) wurde in DIPA (50 mL) gelöst und nach Zugabe von jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI wurde die Reaktionsmischung bei 80 °C Ölbadtemperatur 15 h unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein rot-schwarzes Öl erhalten. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 40 x 3 cm, Hexan/DCM 4:1)

I: **53** (*R<sub>f</sub>*: 0.24, 89 mg, 0.13 mmol, 22 %), orange-roter Feststoff, Smp.: 155 – 156 °C [Lit<sup>[84]</sup>.: 149 – 150 °C].

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR), Smp.<sup>[83]</sup> und Kristallstrukturanalyse.<sup>[39]</sup>

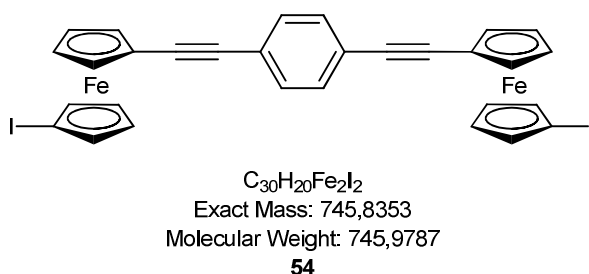
**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3100 (w), 2920 (w), 2852 (w), 2150 (w, Alkin), 1638 (w), 1401 (w), 1376 (w), 1340 (w), 1231 (w), 1201 (w), 1143 (w), 1055 (w), 1028 (m), 1018 (m), 913 (w), 856 (m), 842 (m), 826 (m), 811 (s), 735 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.26 (m, 8 H, CpH), 4.48 (m, 8 H, CpH) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 41.0 (C<sub>Fc</sub>I), 65.8 (C<sub>Fc</sub>C), 71.3 (C<sub>Fc</sub>HCC≡C od. C<sub>Fc</sub>HCCC≡C), 72.0 (FcC≡C), 72.7 (C<sub>Fc</sub>HCC≡C od. C<sub>Fc</sub>HCCC≡C), 74.7 (C<sub>Fc</sub>HCl od. C<sub>Fc</sub>HCCI), 76.5 (C<sub>Fc</sub>HCl od. C<sub>Fc</sub>HCCI), 78.1 (FcC≡C) ppm. **HRMS** (C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Fe<sub>2</sub>I<sub>2</sub>): Ber.: 669.8040; gef.: 669.8024. **EA:** Ber.: C 43.03, H 2.41; gef.: C 42.66, H 2.71.

### Kristallstrukturanalyse von **53**:

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>Fe<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, Kristallform orange-rote Kristalle, Molekulargewicht 669.87 g/mol, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P-1, *a* = 6.436(2) Å, *b* = 14.830(9) Å, *c* = 17.882(6) Å,  $\alpha$  = 70.14(6)°,  $\beta$  = 82.01(4)°,  $\gamma$  = 86.45(6)°, *V* = 1589.5(13) Å<sup>3</sup>, *Z* = 3, *d*<sub>ber</sub> = 2.099 g/cm<sup>3</sup>, *F*(000) = 954,  $\mu$  = 4.289 mm<sup>-1</sup>, STOE IPDS area detector diffractometer, *T* = -60 °C, Mo-K $\alpha$  Strahlung = 0.71073 Å,  $\theta$ -Bereich der Datenerfassung 2.19 - 26.24°, gemessene Reflexe 22385 (-7 ≤ *h* ≤ 7, -18 ≤ *k* ≤ 18, -22 ≤ *l* ≤ 21), Reflexe/Parameter/Restraints 5808/379/0, Strukturlösung und

–verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997),<sup>[91]</sup> Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Absorptionskorrektur, Goodness-of-fit ( $F^2$ ) 0.872,  $R = 0.0579$  (all data),  $wR = 0.0939$  (all data), größtes Differenzdichtemaximum und –minimum 0.923 und  $-1.461 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ .

4,4'-Bis(1-iod-1'-ferrocenylethynyl)benzol (**54**)<sup>[54]</sup>



1,4-Diethynylbenzol (**51**,<sup>[74]</sup> 43 mg, 0.34 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1,1'-Diodferrocen (**18**, 0.33 g, 0.8 mmol, 2.2 Äq.) in DIPA (40 mL) in einem mikrowellene geeigneten Schlenkkolben gelöst. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  gegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Anschließend wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene orange-rote Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 40 x 3 cm, PE/DCM 2:1).

I: **18** ( $R_f$ : 0.49, 0.20 g, 0.5 mmol, 60 % zurückerhalten), dunkelrotes Öl.

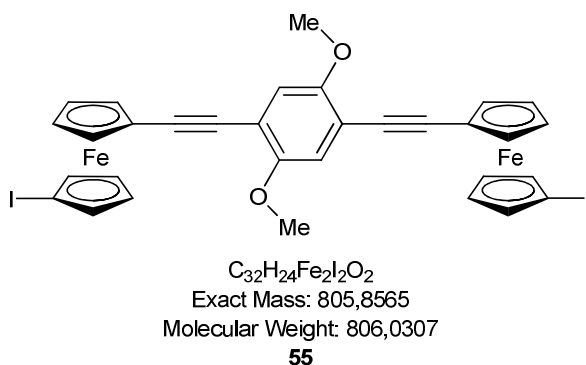
II: **54** ( $R_f$ : 0.33, 26 mg, 0.03 mmol, 9 %), orange-roter Feststoff.

Ausbeute von **54** laut Literatur:<sup>[33]</sup> 57 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[54]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.24 (m, 2 H, CpH), 4.28 (m, 2 H, CpH), 4.46 (m, 2 H, CpH), 4.48 (m, 2 H, CpH), 7.47 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 41.4 (C<sub>Fc</sub>I), 67.6 (C<sub>Fc</sub>C), 71.1 (C<sub>Fc</sub>HCC≡C od. C<sub>Fc</sub>HCCC≡C), 72.3 (C<sub>Fc</sub>HCC≡C od. C<sub>Fc</sub>HCCC≡C), 74.2 (C<sub>Fc</sub>HCl od. C<sub>Fc</sub>HCCI), 76.5 (C<sub>Fc</sub>HCl od. C<sub>Fc</sub>HCCI), 87.0 (C≡C), 89.1 (C≡C), 123.3 (C<sub>Ar</sub>C), 131.5 (C<sub>Ar</sub>H), ppm. **HRMS** (C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>I<sub>2</sub>): Ber.: 745.8353; gef.: 745.8352.

#### 4,4'-Bis(1-Iod-1'-ferrocenylethynyl)benzol (**55**)



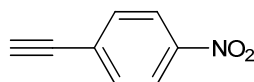
1,1'-Diodferrocen (**18**, 1.06 g, 2.4 mmol, 1.7 Äq.) wurde mit 1,4-Diethynyl-2,5-dimethoxybenzol (**109**, 0.27 g, 1.4 mmol, 1 Äq.) in DIPA (30 mL) gelöst. Diese Lösung wurde zweimal mit der FPT-Technik entgast. Dann wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI dazugegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Nachfolgend wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene orange-rote Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE/DCM 1:1 → 1:4).

- I: **109** (*R<sub>f</sub>*: 0.62 in PE/DCM 1:1, 245 mg, 0.56 mmol, 40 % zurückerhalten).
- II: **55** (*R<sub>f</sub>*: 0.41 in PE/DCM 1:1, 84 mg, 0.10 mmol, 4 %), oranger, kristalliner Feststoff, Smp.: 221 °C (Zersetzung).

**55** zeigt in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, DCM, 1,2-DCE, Benzol, Toluol, Benzonitril, Acetonitril, THF, Hexan, DIPA, DMF, Pyridin sowie Chlorbenzol) nur eine schlechte Löslichkeit. Ein geeignetes Lösungsmittel zur Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **55** konnte nicht gefunden werden.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3080 (w), 2920 (w), 2845 (w), 1507 (m), 1465 (m), 1388 (m), 1342 (w), 1277 (m), 1210 (s), 1137 (m), 1051 (w), 1027 (s), 928 (m), 856 (m), 813 (s, Ar), 735 (w), 688 (m), 632 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.90 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.27 (m, 8 H, CpH), 4.47 (m, 4 H, CpH), 4.51 (m, 4 H, CpH), 7.00 (s, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ) ppm. **HRMS** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{I}_2\text{O}_2$ ): Ber.: 805.8565; gef.: 805.8566. **EA:** Ber.: C 47.68, H 3.00; gef.: C 48.17, H 3.20.

1-Ethynyl-4-nitrobenzol (**110**)<sup>[98]</sup>



$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$   
Exact Mass: 147,0320  
Molecular Weight: 147,1308  
**110**

TMSE (0.4 mL, 3.0 mmol, 1.4 Äq.) wurde in einem mikrowellene geeigneten Schlenk Kolben zu 1-Iod-4-nitrobenzol (0.53 g, 2.1 mmol, 1 Äq.) in DIPA (30 mL) gegeben. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CuI}$  gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene dunkelrote Öl wurde in MeOH (150 mL) gelöst, wobei das Ultraschallbad verwendet wurde, um den Großteil der Substanz in Lösung zu bringen. Es wurde  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.59 g, 4.3 mmol, 2 Äq.) dazugegeben und 16 h gerührt. Daraufhin wurde Wasser (50 mL) dazugegeben und 5 min gerührt. Nachfolgend wurde nach Zugabe einer ges. wss.  $\text{NaCl}$ -Lösung

(20 mL) mit DCM (2 x 20 mL) extrahiert und durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Anschließend wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, woraufhin ein braunroter Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 15 x 3 cm, PE/DCM 4:1).

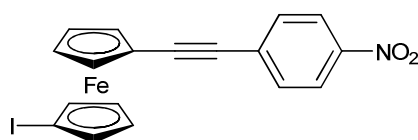
I: **110** (*R<sub>f</sub>*: 0.24, 0.28 g, 1.9 mmol, 89 %), hellgelber Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[98]</sup> 58 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[98]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.36 (s, 1 H, C≡CH), 7.62 – 7.66 (AA'BB', *J* = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.18 – 8.22 (AA'BB', *J* = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

1-(4-Nitrophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**58**)



C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>FeINO<sub>2</sub>  
Exact Mass: 456,9262  
Molecular Weight: 457,0429

**58**

1-Ethynyl-1'-iodferrocen (**30**, 0.20 g, 0.6 mmol, 1 Äq.) wurde in einem mikrowellengeeigneten Schlenkcolben mit 4-Iodnitrobenzol (0.21 g, 0.8 mmol, 1.4 Äq.) in DIPA (30 mL) gelöst. Es wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 30 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Der

erhaltene rot-violette Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 4:1 → 1:4).

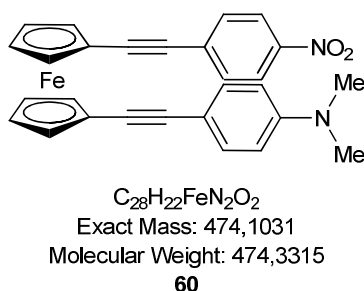
I: 4-Iodnitrobenzol ( $R_f$ : 0.22 in PE/DCM 4:1, 0.05 g, 0.2 mmol, 25 % zurückerhalten), gelber Feststoff.

II: **58** ( $R_f$ : 0.13 in PE/DCM 4:1, 0.23 g, 0.5 mmol, 83 %), violetter, glitzernder Feststoff, Smp.: 174 – 176 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2921 (w), 2363 (w), 2022 (m), 1589 (s, Ar), 1508 (s), 1453 (w), 1403 (w), 1380 (w), 1335 (s), 1164 (m), 1106 (m), 1053 (w), 1025 (m), 921 (w), 854 (m), 817 (s, Ar), 745 (m), 690 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4.25 (m, 2 H, CpH), 4.34 (m, 2 H, CpH), 4.47 (m, 2 H, CpH), 4.51 (m, 2 H, CpH), 7.63 – 7.65 (AA'BB',  $J$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.19 – 8.21 (AA'BB',  $J$  = 8.9 Hz, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 41.6 ( $\text{C}_{\text{FcI}}$ ), 66.2 ( $\text{C}_{\text{FcC}}$ ), 71.0 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 72.7 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 74.5 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 76.7 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 85.7 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 93.9 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 123.8 ( $\text{C}_{\text{ArHCNO}_2}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{ArC}\equiv\text{C}}$ ), 132.1 ( $\text{C}_{\text{ArHCC}\equiv\text{C}}$ ), 146.7 ( $\text{C}_{\text{ArNO}_2}$ ) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 458 (17)  $[(\text{M}+1)^+]$ , 457 (100)  $[\text{M}^+]$ , 427 (25), 411 (27), 228 (15), 227 (19), 226 (41), 202 (5), 183 (10), 163 (12), 86 (8), 84 (16). **HRMS** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{FeINO}_2$ ): Ber.: 456.9262; gef.: 456.9263. **EA**: Ber.: C 47.30, H 2.65, N 3.06; gef.: C 47.91, H 2.89, N 3.09.



1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)ethynyl]-1'-[(4-nitrophenyl)ethynyl]ferrocen (**60**)



4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin (**59**, 0.51 g, 1.1 mmol, 1 Äq.) wurde mit 1-(4-Nitrophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**58**, 0.63 g, 1.4 mmol, 1.2 Äq.) in DIPA (40 mL) und THF (30 mL) gelöst. Es wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde 16 h im Ölbad bei 100 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde ein schwarz-roter Feststoff erhalten, der säulenchromatographisch gereinigt wurde (KG, 55 x 3.5 cm, PE/DCM 1:1 → 1:9 → DCM).

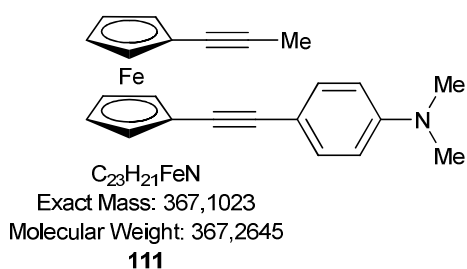
- I: **58** (*R<sub>f</sub>*: 0.45 in PE/DCM 1:1, 0.20 g, 0.4 mmol, 29 % zurückerhalten), violetter Feststoff.
- II: **60** (*R<sub>f</sub>*: 0.36 in PE/DCM 1:1, 0.40 g, 0.9 mmol, 76 %), oranger, feinpulveriger Feststoff, Smp.: 184 – 187 °C.

Kristallisation lieferte orange Kristalle, die allerdings für eine Kristallstrukturanalyse nicht geeignet waren.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2206 (w), 1593 (m), 1511 (m), 1444 (w), 1360 (m), 1334 (s), 1201 (w), 1159 (w), 1106 (w), 1033 (w), 928 (w), 855 (w), 815 (m) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.93 (s, 6 H, NCH<sub>3</sub>), 4.27 (m, 2 H, CpH), 4.36 (m, 2 H, CpH), 4.52 (m, 2 H, CpH), 4.58 (m, 2 H, CpH), 6.45 – 6.47 (AA'BB', *J* = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.16 – 7.18 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.40 – 7.42 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.97 – 8.00 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

$\delta$  = 40.2 (CH<sub>3</sub>), 66.2 (C<sub>Fc</sub>C), 69.9 (C<sub>Fc</sub>C), 70.2 (C<sub>Fc</sub>H), 71.1 (C<sub>Fc</sub>H), 72.6 (C<sub>Fc</sub>H), 73.2 (C<sub>Fc</sub>H), 83.6 (C≡C), 85.9 (C≡C), 88.5 (C≡C), 94.0 (C≡C), 110.5 (C<sub>Ar</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C≡C), 111.7 (C<sub>Ar</sub>HCN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 123.5 (C<sub>Ar</sub>HCNO<sub>2</sub>), 131.2 (C<sub>Ar</sub>[NO<sub>2</sub>]C≡C), 131.9 (C<sub>Ar</sub>HCC≡C), 132.5 (C<sub>Ar</sub>HCC≡C), 146.1 (C<sub>Ar</sub>CNO<sub>2</sub> od. C<sub>Ar</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 149.8 (C<sub>Ar</sub>CNO<sub>2</sub> od. C<sub>Ar</sub>CN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 475 (27) [(M+1)<sup>+</sup>], 474 (100) [M<sup>+</sup>], 444 (16), 413 (8), 208 (5), 192 (8), 163 (9). **HRMS** (C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): Ber.: 474.1031; gef.: 474.1031.

### 1-[4-(Dimethylamino)phenylethynyl]-1'-(1-propynyl)ferrocen (**111**)



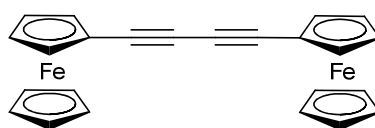
1-Iod-1'-(1-propynyl)ferrocen<sup>[39]</sup> (200 mg, 0.58 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Ethynyl-*N,N*-dimethylanilin (**59**, 99 mg, 0.68 mmol, 1.2 Äq.) in DIPA (20 mL) gelöst, durch welches zuvor 20 min Argon hindurchgeleitet worden war. Es wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie CuI hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 100 °C, 15 min Ramp, 150 min Hold). Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene dunkelrot-schwarze, sehr zähflüssige Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3.5 cm, PE/DCM 2:1).

- I: 1-Iod-1'-(1-propynyl)ferrocen (70 mg, 0.20 mmol, 33 %), orange-roter Feststoff.
- II: **111** (*R<sub>f</sub>*: 0.10, 88 mg, 0.24 mmol, 41 %), rot-oranger Feststoff, Smp.: 131 –134 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2920 (s, CH<sub>3</sub>), 2851 (m, CH<sub>3</sub>), 2195 (w), 1607 (s), 1523 (s, Ar), 1461 (m), 1440 (m), 1354 (s), 1264 (w), 1226 (m), 1203 (m), 1155 (m), 1058 (m), 1028 (m), 979 (w), 943 (m), 921 (m), 877 (w), 865 (w), 850 (w), 816 (s, Ar), 734 (m), 649 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.98 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.99 (kann nicht zugeordnet werden), 4.21 (m, 2 H, CpH), 4.24 (m, CpH), 4.39 (m, 2 H, CpH), 4.47 (m, 2 H, CpH), 6.64 – 6.66 (AA'BB',  $J$  = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.37 – 7.39 (AA'BB',  $J$  = 8.9 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.6 (CH<sub>3</sub>), 40.4 (NCH<sub>3</sub>), 68.1 (C<sub>Fc</sub>C), 68.3 (C<sub>Fc</sub>C), 70.4 (C<sub>Fc</sub>H), 70.5 (C<sub>Fc</sub>H), 72.5 (C<sub>Fc</sub>H), 72.6 (C<sub>Fc</sub>H), 76.4 (C≡C), 82.7 (C≡C), 84.7 (C≡C), 87.4 (C≡C), 111.0 (kann nicht zugeordnet werden), 111.8 (C<sub>Ar</sub>C≡C), 112.0 (C<sub>Ar</sub>HCC≡C), 132.7 (C<sub>Ar</sub>HCC≡C), 133.8 (kann nicht zugeordnet werden), 149.9 (C<sub>Ar</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 368 (18) [(M+1)<sup>+</sup>], 367 (100) [M<sup>+</sup>], 351 (14), 208 (5), 192 (6), 165 (5), 71 (5). **HRMS** (C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>FeN): Ber.: 367.1023; gef.: 367.1015. **EA:** Ber.: C 75.22, H 5.76, N 3.81; gef.: C 74.95, H 6.90, N 3.57.

### 5.3 Synthese von Tetracyanobutadienen auf Ferrocen-Basis

#### 1,4-Diferrocenyl-1,3-butadiin (**112**)<sup>[71]</sup>



C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>Fe<sub>2</sub>  
 Exact Mass: 428,0890  
 Molecular Weight: 428,1691  
**112**

Ethynylferrocen (**61**,<sup>[71]</sup> 104 mg, 0.50 mmol, 1 Äq.) wurde in DIPA (40 mL) gegeben. Das Edukt löste sich nach einigen Minuten intensiven Rührens vollständig. Dazu wurden jeweils zwei Spatelspitzen (ca. 5 mol %) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CuI sowie I<sub>2</sub>

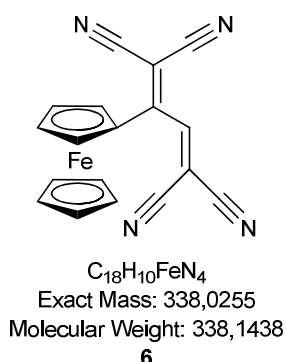
(81 mg, 0.32 mmol, 0.6 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 19 h bei 23 °C gerührt. Dann wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm), mit DCM nachgespült, und das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene rot-braune Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 3 cm, PE/DCM 1:1).

I: **112** ( $R_f$ : 0.43, 90 mg, 0.22 mmol, 44 %), oranger, glitzernder Feststoff.

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[71]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.24 (m, 4 H, CpH), 4.26 (s, 10 H, unsubst. CpH), 4.51 (m, 4 H, CpH) ppm.

2,5-Dicyano-3-ferrocenyl-hexa-2,4-diendinitril (**6**)<sup>[28]</sup>



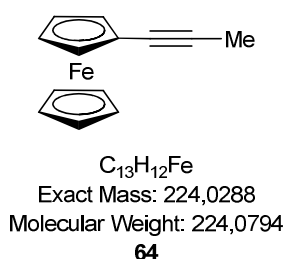
Ethynylferrocen (**61**,<sup>[71]</sup> 12 mg, 0.06 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (7 mg, 0.06 mmol, 1 Äq.) in DCM (5 mL) gelöst, wobei sich die Lösung innerhalb weniger Minuten türkis-schwarz färbte. Die Reaktionsmischung wurde 22 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als türkis-schwarzer Feststoff erhalten (19 mg, 0.06 mmol, 97 %).

Ausbeute laut Literatur:<sup>[28]</sup> 60 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ )<sup>[28]</sup> und MS bzw. HRMS.

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.44 (s, 5 H, unsubst. CpH), 5.05 (m, 4 H, CpH), 7.68 (s, 1 H, CH) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 339 (14) [(M+1)<sup>+</sup>], 338 (100) [M<sup>+</sup>], 311 (15), 284 (5), 273 (24), 272 (14), 247 (11), 246 (24), 219 (5), 190 (5), 147 (8), 121 (82), 95 (7), 82 (7). **HRMS** (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>FeN<sub>4</sub>): Ber.: 338.0255; gef.: 338.0245.

Propinylferrocen (**64**)<sup>[99]</sup>



Bei -78 °C wurde BuLi (1.6 M in Hexan, 1.6 mL, 2.6 mmol, 1.1 Äq.) langsam zu Ethinylferrocen (**61**,<sup>[71]</sup> 0.50 g, 2.4 mmol, 1 Äq.) in THF (40 mL) gegeben, und es wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde bei -78 °C Iodmethan (1.2 mL, 19.0 mmol, 8 Äq.) langsam hinzugegeben, und es wurde 1 h bei 23 °C gerührt und dann bei 0 °C Wasser (20 mL) hinzugegeben. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die wss. Phase mit DCM extrahiert (2 x 20 mL), und die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer ges. wss. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Nach Trocken über MgSO<sub>4</sub> und Filtration wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (KG, 50 x 3 cm, PE/DCM 3:1).

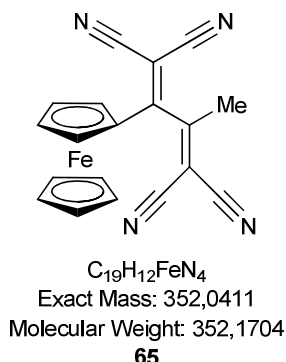
l: **64** (0.38 g, 1.7 mmol, 71 %).

Ausbeute laut Literatur:<sup>[99]</sup> 60 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[99]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.94 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.14 (m [br], 2 H, CpH), 4.21 (s, 5 H, unsubst. CpH), 4.36 (m [br], 2 H, CpH) ppm.

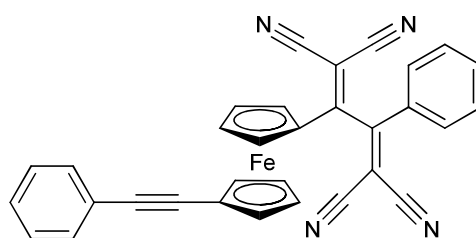
2,5-Dicyano-3-ferrocenyl-4-methyl-hexa-2,4-diendinitril (**65**)



Propinylferrocen (**64**, 48 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (28 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.) in DCM (15 mL) gelöst, wobei sich die Lösung innerhalb von 20 min erst dunkelgrün und dann dunkelblau färbte. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als dunkelblau-schwarzes Öl erhalten (75 mg, 0.21 mmol, 99 %), Smp.: 138 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3108 (w), 2922 (m, CH<sub>3</sub>), 2853 (w, CH<sub>3</sub>), 2364 (w), 2222 (m, C≡N), 1653 (w), 1598 (w), 1519 (s), 1444 (m), 1413 (m), 1379 (m), 1354 (m), 1333 (m), 1301 (w), 1252 (w), 1195 (w), 1150 (w), 1108 (w), 1052 (m), 1003 (m), 926 (w), 828 (s), 736 (w), 705 (w), 641 (w), 617 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.50 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.46 (s, 5 H, unsubst. CpH), 4.57 (m, 1 H, CpH), 4.94 (m, 1 H, CpH), 5.05 (m, 1 H, CpH), 5.38 (m, 1 H, CpH) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.1 (CH<sub>3</sub>), 70.2 (C<sub>Fc</sub>H), 72.69 [C(CN)<sub>2</sub>], 72.72 (unsubst. C<sub>Fc</sub>H), 72.9 (C<sub>Fc</sub>H), 75.4 (C<sub>Fc</sub>H), 76.1 [C(CN)<sub>2</sub>], 76.3 (C<sub>Fc</sub>H), 90.5 (C<sub>Fc</sub>C), 110.2 (C≡N), 110.3 (C≡N), 112.7 (C≡N), 113.5 (C≡N), 169.5 (C=C), 173.2 (C=C) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 353 (12) [(M+1)<sup>+</sup>], 352 (100) [M<sup>+</sup>], 287 (13), 260 (12), 177 (5), 125 (6), 121 (30), 111 (8), 97 (13), 71 (15), 69 (19), 67 (7). **HRMS** (C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>FeN<sub>4</sub>): Ber.: 352.0411; gef.: 352.0414.

2-Phenyl-3-[(1'-phenylethynyl)ferrocenyl]buta-1,3-dien-1,1,4,4-tetracarbonitril (**66**)<sup>[29]</sup>



$C_{32}H_{18}FeN_4$   
Exact Mass: 514,0881  
Molecular Weight: 514,3571  
**66**

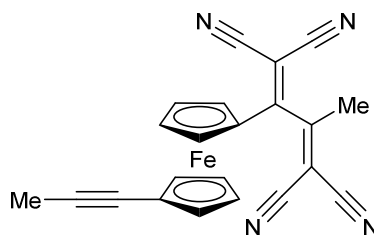
1,1'-Di(phenylethynyl)ferrocen (**49**,<sup>[72]</sup> 77 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (26 mg, 0.20 mmol, 1 Äq.) in DCM (12 mL) gelöst. Die Lösung färbte sich innerhalb von 30 min dunkelgrün. Die Reaktionsmischung wurde 32 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten (103 mg, 0.20 mmol, 98 %).

Ausbeute laut Literatur:<sup>[29]</sup> 100 %

Identifikation durch Spektrenvergleich (<sup>1</sup>H-NMR).<sup>[29]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.43 (m, 1 H, CpH), 4.48 (m, 1 H, CpH), 4.53 (m, 1 H, CpH), 4.68 (m, 1 H, CpH), 4.95 (m, 4 H, CpH), 7.33 – 7.69 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ppm.

2-Methyl-3-[(1'-propynyl)ferrocenyl]buta-1,3-dien-1,1,4,4-tetracarbonitril (**69**)



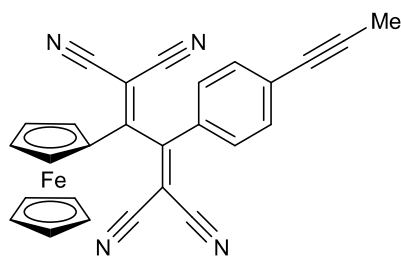
$C_{22}H_{14}FeN_4$   
Exact Mass: 390,0568  
Molecular Weight: 390,2184  
**69**

1,1'-Di(1-propynyl)ferrocen (**68**,<sup>[39]</sup> 24 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (12 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) in DCM (5 mL) gelöst. Innerhalb von 20 min erfolgte ein Farbumschlag von orange über rot nach dunkelgrün bis hin zu dunkelblau. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als dunkelblaues Öl erhalten (36 mg, 0.09 mmol, 99 %).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3112 (w), 2918 (w, CH<sub>3</sub>), 2223 (m, C≡N), 1597 (w), 1522 (s), 1446 (s), 1375 (m), 1338 (m), 1253 (w), 1151 (w), 1051 (m), 1026 (w), 982 (w), 911 (w), 881 (w), 830 (m), 731 (s), 705 (m), 642 (w), 615 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.06 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.31 (m, 1 H, CpH), 4.35 (m, 1 H, CpH), 4.44 (m, 1 H, CpH), 4.59 (m, 2 H, CpH), 4.99 (m, 2 H, CpH), 5.20 (m, 1 H, CpH) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.5 (C≡CCH<sub>3</sub>), 23.7 {[C=C(CN)<sub>2</sub>]CH<sub>3</sub>}, 71.2 (C<sub>Fc</sub>H), 71.3 (C<sub>Fc</sub>H), 72.3 (C<sub>Fc</sub>H), 72.4 (C<sub>Fc</sub>H), 72.7 [C(CN)<sub>2</sub>], 73.40 (C<sub>Fc</sub>C), 73.42 (C<sub>Fc</sub>H), 74.3 (C≡C), 75.2 (C<sub>Fc</sub>H), 76.1 [C(CN)<sub>2</sub>], 76.9 (C<sub>Fc</sub>H), 77.4 (C<sub>Fc</sub>H), 88.2 (C≡C), 91.3 (C<sub>Fc</sub>C=C), 110.0 (C≡N), 110.2 (C≡N), 113.3 (C≡N), 113.4 (C≡N), 168.2 (C=C), 170.5 (C=C) ppm. **HRMS** (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>FeN<sub>4</sub>): Ber.: 390.0568; gef.: 390.0567.



2,5-Dicyano-3-ferrocenyl-4-[4-(1-propynyl)phenyl]-hexa-2,4-diendinitril (**71**)



$C_{27}H_{16}FeN_4$   
Exact Mass: 452,0724  
Molecular Weight: 452,2877  
**71**

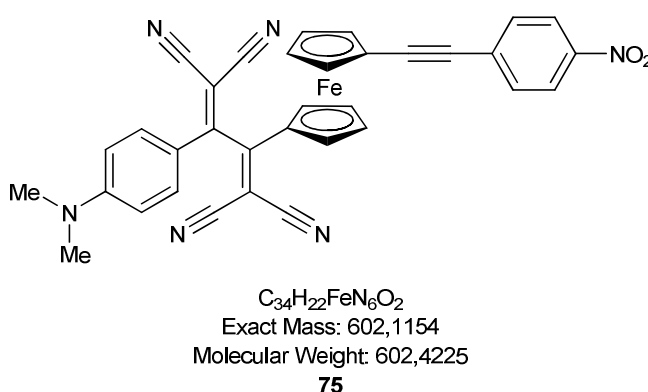
(4-Propynylphenyl)ethynylferrocen (**70**,<sup>[73]</sup> 40 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (16 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.) in DCM (5 mL) gelöst, wobei innerhalb von 20 min ein Farbumschlag von orange über rot nach dunkelgrün bis hin zu dunkelblau erfolgte. Die Reaktionmischung wurde 16 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als dunkelblauer Feststoff erhalten (54 mg, 0.12 mmol, 98 %), Smp.: 88 – 90 °C (Zersetzung).

Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind statt vier Peaks für ( $C\equiv N$ ) nur drei zu erkennen. Der Peak bei  $\delta = 111.8$  ppm ist intensiver als die beiden bei  $\delta = 113.0$  ppm und  $\delta = 113.7$  ppm.

**IR:**  $\tilde{\nu} = 2922$  (m,  $CH_3$ ), 2853 (w,  $CH_3$ ), 2257 (w), 2221 (s,  $C\equiv N$ ), 1599 (m), 1561 (w), 1519 (s, Ar), 1441 (m), 1412 (w), 1380 (m), 1354 (w), 1331 (w), 1301 (w), 1281 (w), 1260 (m), 1183 (m), 1108 (w), 1044 (w), 1003 (w), 971 (w), 937 (w), 908 (m), 828 (s, Ar), 776 (m), 729 (s), 660 (m), 610 (w)  $cm^{-1}$ .  **$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.08$  (s, 3 H,  $CH_3$ ), 4.40 (s, 5 H, CpH), 4.58 (m, 1 H, CpH), 4.85 (m, 1 H, CpH), 5.00 (m, 1 H, CpH), 5.30 (m, 1 H, CpH), 7.47 – 7.56 (m, 4 H,  $C_6H_4$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.8$  ( $CH_3$ ), 71.5 ( $C_{Fc}H$ ), 72.6 ( $C_{Fc}H$ ), 72.8 (unsubst.  $C_{Fc}H$ ), 74.8 [ $C(CN)_2$ ], 75.3 ( $C_{Fc}H$ ), 76.1 ( $C_{Fc}H$ ), 78.7 ( $C\equiv C$ ), 78.9 [ $C(CN)_2$ ], 85.7 ( $C\equiv C$ ), 92.9 ( $C_{Fc}C$ ), 111.8 ( $C\equiv N$ ), 113.0 ( $C\equiv N$ ), 113.7 ( $C\equiv N$ ), 128.7 ( $C_{Ar}H$ ), 129.9 ( $C_{Ar}C$ ), 130.9 ( $C_{Ar}C$ ), 132.7 ( $C_{Ar}H$ ), 165.7 ( $C=C$ ), 172.4 ( $C=C$ ) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 453 (37)

[(M+1)<sup>+</sup>], 452 (100) [M<sup>+</sup>], 450 (6), 387 (20), 360 (19), 304 (9), 277 (18), 251 (13), 121 (30). **HRMS** (C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>FeN<sub>4</sub>): Ber.: 452.0724; gef.: 452.0722.

2-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)-3-({1'-[(4-nitrophenyl)ethynyl]}ferrocenyl)buta-1,3-dien-1,1,4,4-tetracarbonitril (**75**)



1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)ethynyl]-1'-[(4-nitrophenyl)ethynyl]ferrocen (**60**, 50 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (13 mg, 0.11 mmol, 1 Äq.) in DCM (12 mL) gelöst. Innerhalb weniger min änderte sich die Farbe von violett-bräunlich zu dunkelrot-bräunlich. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde als dunkelrot-schwarzer Feststoff erhalten (62 mg, 0.10 mmol, 98 %), Smp.: 100 – 102 °C (Zersetzung).

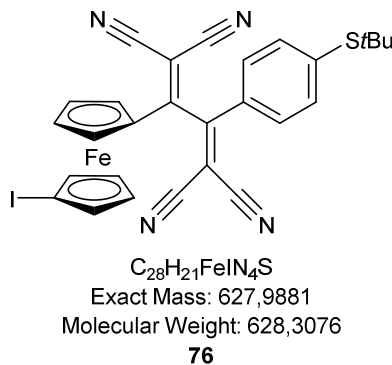
**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3091 (w), 2930 (w), 2211 (m, C≡N), 1607 (s), 1590 (m), 1541 (m), 1509 (m), 1484 (s), 1459 (m), 1439 (m), 1391 (m), 1338 (s), 1304 (m), 1218 (m), 1174 (m), 1109 (w), 1087 (w), 1065 (w), 1042 (w), 993 (w), 953 (w), 940 (w), 903 (w), 863 (w), 829 (m), 785 (w), 753 (w), 742 (w), 695 (w), 658 (w), 632 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.14 (s, 6 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.61 (m, 2 H, CpH), 4.70 (m, 1 H, CpH), 4.80 (m, 1 H, CpH), 4.86 (m, 1 H, CpH), 4.90 (m, 2 H, CpH), 5.06 (m, 1 H, CpH), 6.67 – 6.69 (AA'BB', *J* = 9.3 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.62 – 7.64 (AA'BB', *J* = 8.9 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.71 – 7.74 (AA'BB', *J* = 9.3 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.19 – 8.22 (AA'BB',

$J = 8.9$  Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 40.3$  (CH<sub>3</sub>), 68.2 (C<sub>Fc</sub>C), 72.5 (C<sub>Fc</sub>H), 73.3 (C<sub>Fc</sub>H), 73.4 (C<sub>Fc</sub>H), 73.7 (C<sub>Fc</sub>H), 74.4 (C<sub>Fc</sub>H), 74.5 [C(CN)<sub>2</sub>], 75.1 (C<sub>Fc</sub>H), 76.6 (C<sub>Fc</sub>H), 76.7 (C<sub>Fc</sub>H), 77.8 [C(CN)<sub>2</sub>], 81.5 (C $\equiv$ C), 88.2 (C $\equiv$ C), 91.4 (C<sub>Fc</sub>C=C), 111.9 (C<sub>Ar</sub>HCN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 112.6 (C $\equiv$ N), 113.7 (C $\equiv$ N), 113.9 (C $\equiv$ N), 114.4 (C $\equiv$ N), 117.7 (C<sub>Ar</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C $\equiv$ C), 124.0 (C<sub>Ar</sub>HCNO<sub>2</sub>), 129.8 (C<sub>Ar</sub>[NO<sub>2</sub>]C $\equiv$ C), 132.3 (C<sub>Ar</sub>H), 132.5 (C<sub>Ar</sub>H), 147.1 (C<sub>Ar</sub>NO<sub>2</sub>), 154.3 (C<sub>Ar</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 163.2 (C=C), 171.8 (C=C) ppm. **HRMS** (C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>): Ber.: 602.1154; gef.: 602.1156. **EA**: Ber.: C 67.79, H 3.68, N 13.95; gef.: C 67.94, H 4.80, N 13.81.

### Kristallstrukturanalyse von 75:

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>FeN<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Kristallform: dunkelrote Nadeln, Molekulargewicht 602.43 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 15.4510(1)$  Å,  $b = 10.3268(1)$  Å,  $c = 17.4617(1)$  Å,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 97.1041(4)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 2764.79(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.447$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 1240$ ,  $\mu = 4.733$  mm<sup>-1</sup>, Bruker KAPPA APEX II,  $T = -80$  °C, Cu-K $\alpha$  Strahlung = 1.54187 Å,  $\theta$ -Bereich der Datenerfassung 2.88 – 65.70°, gemessene Reflexe 16163 ( $-10 \leq h \leq 18$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-20 \leq l \leq 19$ ), Reflexe/Parameter/Restraints 4643/391/0, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997),<sup>[91]</sup> Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Absorptionskorrektur, Goodness-of-fit ( $F^2$ ) 1.030,  $R = 0.0443$  (all data),  $wR = 0.1112$  (all data), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.406 und -0.484 eÅ<sup>-3</sup>.

2-[(4-*tert*-Butylsulfanyl)phenyl]-3-[(1'-iod)ferrocenyl]buta-1,3-dien-1,1,4,4-tetracarbonitril (**76**)



1-[(4-*tert*-Butylsulfanyl)phenylethynyl]-1'-iodferrocen (**21**, 69 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (18 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) in DCM (5 mL) gelöst. Die orange Lösung wurde innerhalb von 30 min erst rot und dann dunkelgrün. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 25 x 3 cm, PE/DCM 2:1 → DCM).

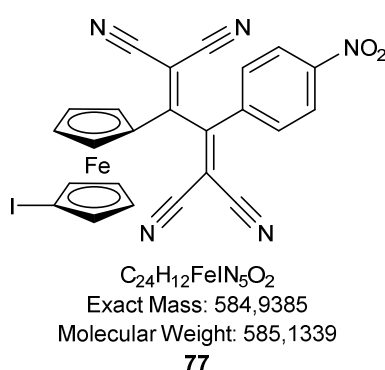
I: **21** ( $R_f$ : 0.73 in DCM, 9.9 mg, 0.02 mmol, 14 %), roter Feststoff.

II: **76** ( $R_f$ : 0.15 in PE/DCM 2:1, 60 mg, 0.10 mmol, 70 %), dunkelgrüner Feststoff, Smp.: 85 – 88 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3109 (w), 2960 (w), 2923 (m, CH<sub>3</sub>), 2854 (w, CH<sub>3</sub>), 2223 (m, C≡N), 1586 (w), 1522 (s, Ar), 1487 (m), 1443 (m), 1399 (m), 1380 (m), 1365 (m), 1349 (w), 1333 (m), 1300 (w), 1277 (m), 1260 (m), 1184 (w), 1162 (m), 1100 (m), 1084 (m), 1045 (w), 1014 (m), 936 (w), 908 (w), 873 (w), 830 (s), 776 (m), 730 (m), 661 (m), 630 (w), 611 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.37 (s, 9 H, *t*Bu), 4.49 (m, 1 H, CpH), 4.51 (m, 1 H, CpH), 4.53 (m, 1 H, CpH), 4.56 (m, 1 H, CpH), 4.67 (m, 1 H, CpH), 4.77 (m, 1 H, CpH), 4.91 (m, 1 H, CpH), 5.36 (m, 1 H, CpH), 7.54 – 7.65 (m, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.3 (CH<sub>3</sub>), 40.4 (C<sub>Fc</sub>I), 48.2 (CCH<sub>3</sub>), 73.4 (C<sub>Fc</sub>H), 73.8 (C<sub>Fc</sub>H), 74.4 (C<sub>Fc</sub>H), 74.7 (C<sub>Fc</sub>H), 75.8 [C(CN)<sub>2</sub>], 77.9 (C<sub>Fc</sub>H), 78.3 (C<sub>Fc</sub>H), 79.5 (C<sub>Fc</sub>H), 80.2 (C<sub>Fc</sub>H), 80.3 [C(CN)<sub>2</sub>], 86.4 (C<sub>Fc</sub>C), 111.7 (C≡N),

111.9 (C≡N), 112.7 (C≡N), 113.4 (C≡N), 128.6 (C<sub>Ar</sub>HCC=C), 130.3 (C<sub>Ar</sub>C), 136.5 (C<sub>Ar</sub>HCS), 143.2 (C<sub>Ar</sub>C), 165.5 (C=C), 171.1 (C=C) ppm. **HRMS** (C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>FeIN<sub>4</sub>S): Ber.: 627.9881; gef.: 627.9879.

2-[(4-Nitrophenyl)-3-[(1'-iod)ferrocenyl]buta-1,3-dien-1,1,4,4-tetracarbonitril (**77**)



1-(4-Nitrophenylethynyl)-1'-iodferrocen (**58**, 243 mg, 0.53 mmol, 1 Äq.) wurde unter Argon mit TCNE (70 mg, 0.54 mmol, 1.02 Äq.) in 1,2-DCE (20 mL) gegeben, wobei sich auch nach intensivem Rühren noch nicht der gesamte Feststoff löste. Die Reaktionsmischung wurde 15 h bei 92 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, und das erhaltene dunkelblaue Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 20 x 2.5 cm, PE/DCM 1:1 → DCM).

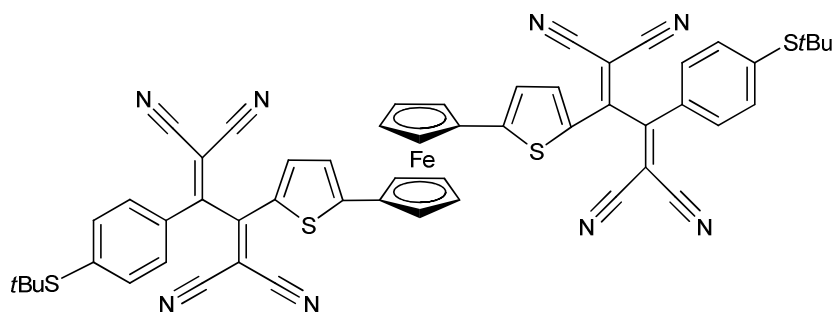
I: **58** ( $R_f$ : 0.35, 5 mg, 0.01 mmol, 2 %), violetter Feststoff.

II: **77** ( $R_f$ : 0.04, 282 mg, 0.48 mmol, 90 %), dunkelgrüner Feststoff, Smp.: 79 – 81 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3109 (w), 2925 (w), 2855 (w), 2223 (m, C≡N), 1603 (w), 1520 (s, Ar), 1443 (m), 1406 (w), 1380 (m), 1348 (s), 1291 (m), 1262 (w), 1222 (w), 1186 (w), 1147 (w), 1111 (w), 1094 (w), 1047 (w), 1013 (w), 937 (w), 902 (w), 847 (s, Ar), 778 (w), 748 (w), 714 (w), 695 (m), 657 (w), 611 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.39 (m, 1 H, CpH), 4.58 (m, 1 H, CpH), 4.61 – 4.63 (m, 2 H, CpH), 4.74 (m, 1 H, CpH), 4.82 (m, 1 H, CpH), 4.99 (m, 1 H, CpH), 5.51 (m, 1 H, CpH), 7.74 – 7.76 (AA'BB',  $J$  = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.35 – 8.37 (AA'BB',  $J$  = 9.0 Hz, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 40.6 (C<sub>Fc</sub>l), 73.7 (C<sub>Fc</sub>H; vermutlich Überlagerung zweier Signale), 74.8 (C<sub>Fc</sub>H), 75.0 (C<sub>Fc</sub>H), 75.2 [C(CN)<sub>2</sub>], 78.1 (C<sub>Fc</sub>H), 78.6 (C<sub>Fc</sub>H), 79.8 (C<sub>Fc</sub>H), 80.4 [C(CN)<sub>2</sub>], 80.7 (C<sub>Fc</sub>H), 90.2 (C<sub>Fc</sub>C), 110.7 (C≡N), 111.2 (C≡N), 112.7 (C≡N), 113.2 (C≡N), 121.6 (C<sub>Ar</sub>C=C), 125.1 (C<sub>Ar</sub>H), 129.9 (C<sub>Ar</sub>H), 136.6 (C<sub>Ar</sub>NO<sub>2</sub>), 164.0 (C=C), 170.0 (C=C) ppm. **HRMS** (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>FeIN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>): Ber.: 584.9385; gef.: 584.9385. **EA**: Ber.: C 49.26, H 2.07, N 11.97; gef.: C 49.56, H 2.37, N 14.42.

1,1'-Bis{5-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenyl-1,1,4,4-tetracyanobutadienyl]-2-thienyl}ferrocen (**79**)



C<sub>54</sub>H<sub>38</sub>FeN<sub>8</sub>S<sub>4</sub>  
 Exact Mass: 982,1452  
 Molecular Weight: 983,0381  
**79**

1,1'-Bis{5-[4-(*tert*-butylsulfanyl)phenylethynyl]-2-thienyl}ferrocen (**78**,<sup>[34]</sup> 107 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) wurde mit TCNE (38 mg, 0.30 mmol, 2 Äq.) in 1,2-DCE (10 mL) gelöst. Die orange-rote Lösung färbte sich innerhalb weniger min dunkelrot und dann dunkelgrün. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 100 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel im

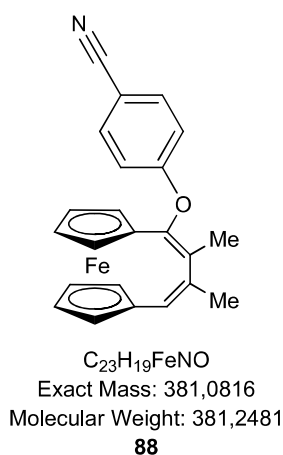
Rotationsverdampfer entfernt, und das erhaltene dunkelgrüne Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 40 x 2.5 cm, DCM).

I: **79** ( $R_f$ : 0.37, 97 mg, 0.10 mmol, 67 %), dunkelgrünes Öl.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2923 (w, CH<sub>3</sub>), 2220 (m, C≡N), 1586 (w), 1536 (w), 1502 (m), 1456 (s), 1410 (s), 1362 (m), 1259 (m), 1186 (w), 1162 (w), 1087 (m), 1014 (w), 976 (w), 818 (m), 770 (w), 739 (w), 650 (w) cm<sup>-1</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.39 (s, 18 H, *t*Bu), 4.60 (m, 4 H, CpH), 4.70 (m, 4 H, CpH), 6.82 – 6.83 (d,  $J$  = 4.3 Hz, 2 H, C≡CC<sub>Thiophenyl</sub>CH), 7.55 – 7.56 (d,  $J$  = 4.2 Hz, 2 H, C≡CC<sub>Thiophenyl</sub>CHCHCH), 7.63 – 7.70 (m, 8 H, CpH) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 31.4 (CH<sub>3</sub>), 48.3 (CCH<sub>3</sub>), 71.5 (C<sub>Fc</sub>H), 73.8 [C(CN)<sub>2</sub>], 76.5 (C<sub>Fc</sub>H), 78.4 [C(CN)<sub>2</sub>], 87.1 (C<sub>Fc</sub>C), 111.8 (C≡N), 112.1 (C≡N), 112.4 (C≡N), 113.6 (C≡N), 125.3 (C<sub>Ar</sub>C od. C<sub>Thiophenyl</sub>C), 129.2 (C<sub>Ar</sub>H od. C<sub>Thiophenyl</sub>H), 129.8 (C<sub>Ar</sub>H od. C<sub>Thiophenyl</sub>H), 131.6 (C<sub>Ar</sub>H od. C<sub>Thiophenyl</sub>H), 136.1 (C<sub>Ar</sub>HCS), 139.9 (C<sub>Ar</sub>C od. C<sub>Thiophenyl</sub>C), 144.4 (C<sub>Ar</sub>C od. C<sub>Thiophenyl</sub>C), 156.2 (C<sub>Ar</sub>C od. C<sub>Thiophenyl</sub>C), 158.9 (C=C), 165.9 (C=C) ppm. **HRMS** (C<sub>54</sub>H<sub>38</sub>FeN<sub>8</sub>S<sub>4</sub>): Ber.: 982.1452; gef.: 982.1446.

## 5.4 Synthese von Phenoxy[4]ferrocenophandielen

### 1,1'-[1-(4-Cyanophenoxy)-2,3-dimethyl-1,3-butadienylen]ferrocen (**88**)



#### Variante A:

1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**,<sup>[39]</sup> 0.18 g, 0.7 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Cyanophenol (98 mg, 0.82 mmol, 1.2 Äq.) in Chlorbenzol (20 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 15 h im Ölbad bei 135 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, woraufhin ein dunkelroter Feststoff erhalten wurde. Dieser wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 25 x 3 cm, Hexan/DCM 4:1 → 1:4).

I: **88** ( $R_f$ : 0.09, 0.21 g, 0.5 mmol, 79 %), oranger Feststoff

#### Variante B:

1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**,<sup>[39]</sup> 0.70 g, 2.7 mmol, 1 Äq.) wurde mit 4-Cyanophenol (0.64 g, 5.3 mmol, 2 Äq.) in einem mikrowellengeeigneten Schlenkkolben in Chlorbenzol (15 mL) gelöst, wobei sich nicht das gesamte 4-Cyanophenol lösen ließ. Die Reaktionsmischung wurde in einem Mikrowellenreaktor unter Rühren erhitzt (300 W, 155 °C, 15 min Ramp, 120 min Hold). Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene dunkelrote Öl säulenchromatographisch gereinigt (KG, 15 x 2 cm, PE/DCM 1:1).



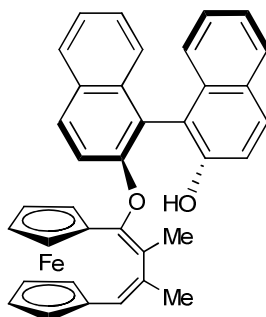
I: **88** ( $R_f$ : 0.33, 0.98 g, 2.6 mmol, 97 %), oranger Feststoff, Smp.: 195 – 198 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2918 (w), 2852 (w), 2226 (w, C $\equiv$ N), 1602 (m), 1500 (m), 1443 (w), 1290 (w), 1252 (s), 1165 (m), 1119 (m), 1057 (m), 1024 (m), 907 (w), 863 (w), 852 (w), 834 (s), 798 (m), 731 (w), 695 (w), 662 (w), 618 (w) cm $^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 1.83 (s, 3 H, C(OAr)=CCH $_3$ ), 1.950 – 1.954 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3 H, CH=C-CH $_3$ ), 4.15 (m, 2 H, CpH), 4.18 (m, 2 H, CpH), 4.42 (m, 4 H, CpH), 6.15 (q,  $J$  = 1.4 Hz, 1 H, CH=C), 6.83 – 6.85 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2 H, C $_6$ H $_4$ ), 7.46 – 7.48 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2 H, C $_6$ H $_4$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  = 16.0 [C(OAr)=CCH $_3$ ], 25.1 (CH=CCH $_3$ ), 70.48 (C $_{\text{Fc}}$ H), 70.53 (C $_{\text{Fc}}$ H), 70.56 (C $_{\text{Fc}}$ H), 70.9 (C $_{\text{Fc}}$ H), 74.2 (C $_{\text{Fc}}$ C), 77.8 (C $_{\text{Fc}}$ C), 104.8 (C $_{\text{Ar}}$ C $\equiv$ N), 116.8 (C $_{\text{Ar}}$ HCO), 119.2 (C $\equiv$ N), 124.7 (CH=C), 125.1 [C(OAr)=CCH $_3$ ], 134.1 (C $_{\text{Ar}}$ HCC $\equiv$ N), 136.3 (CH=C), 145.1 [C(OAr)=CCH $_3$ ], 160.2 (C $_{\text{Ar}}$ O) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 382 (13) [(M+1) $^+$ ], 381 (100) [M $^+$ ], 289 (12) [M $^+$  – 2 H], 264 (5), 263 (62) [M $^+$  – 4-(CN)C $_6$ H $_4$ O], 261 (14) [M $^+$  – 4-(CN)C $_6$ H $_4$ O] – 2 H], 203 (5). **HRMS** (C $_{23}$ H $_{19}$ FeNO): Ber.: 381.0816; gef.: 381.0801.

### Kristallstrukturanalyse von 88:

C $_{23}$ H $_{19}$ FeNO, Kristallform: orange Nadeln, Molekulargewicht 381.24 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P2 $_1$ /n,  $a$  = 12.4491(1) Å,  $b$  = 6.013 Å,  $c$  = 23.8280(2) Å,  $\alpha$  = 90.00°,  $\beta$  = 96.0030(10)°,  $\gamma$  = 90.00°,  $V$  = 1773.78(2) Å $^3$ ,  $Z$  = 4,  $d_{\text{ber}}$  = 1.428 g/cm $^3$ ,  $F(000)$  = 792,  $\mu$  = 6.891 mm $^{-1}$ , Bruker KAPPA APEX II,  $T$  = –60 °C, Cu-K $_{\alpha}$  Strahlung = 1.54187 Å,  $\theta$ -Bereich der Datenerfassung 3.73 – 65.81°, gemessene Reflexe 9842 ( $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-6 \leq k \leq 7$ ,  $-22 \leq l \leq 27$ ), Reflexe/Parameter/Restraints 2974/235/0, Strukturlösung und –verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997),<sup>[91]</sup> Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Absorptionskorrektur, Goodness-of-fit ( $F^2$ ) 1.119,  $R$  = 0.0486 (all data),  $wR$  = 0.1234 (all data), größtes Differenzdichtemaximum und –minimum 0.493 und –0.462 eÅ $^{-3}$ .

(S)-(-)-2-Hydroxy-2'-[1,1'-(2,3-dimethyl-1,3-butadienyl)ferrocenyl-1-oxy]-1,1'-binaphthyl (**90**)



$C_{36}H_{28}FeO_2$   
Exact Mass: 548,1439  
Molecular Weight: 548,4513  
**90**

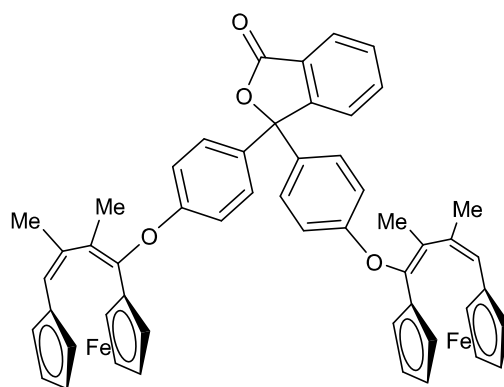
1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**<sup>[39]</sup>, 0.20 g, 0.8 mmol, 1 Äq.) wurde mit (S)-(-)-1,1'-Bi(2-naphthol) (0.65 g, 2.3 mmol, 3 Äq.) in Chlorbenzol (20 mL) gegeben, wobei sich auch nach intensivem Rühren nicht der gesamte Feststoff vollständig lösen ließ. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei 135 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde durch eine mit KG gefüllte Fritte filtriert (10 x 3 cm) und mit DCM nachgespült. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, und der erhaltene braun-schwarze Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 2:1 → DCM).

I: **90** (0.20 g, 0.4 mmol, 47 %), brauner Feststoff, Smp.: 106 – 108 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3518 (w, OH), 3056 (w), 2954 (w), 1620 (w), 1591 (m), 1506 (w), 1458 (w), 1430 (w), 1380 (w), 1330 (w), 1255 (m), 1229 (s), 1169 (w), 1145 (m), 1121 (m), 1074 (s), 1025 (w), 1001 (w), 974 (w), 956 (w), 930 (w), 892 (w), 860 (w), 837 (w), 810 (s, Ar), 747 (s), 667 (w), 616 (w)  $cm^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.64 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.88 – 1.89 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 3.94 (m, 1 H, CpH), 4.01 (m, 1 H, CpH), 4.08 (m, 2 H, CpH), 4.24 (m, 2 H, CpH), 4.32 (m, 1 H, CpH), 4.34 (m, 1 H, CpH), 4.86 (m, 1 H, OH), 6.05 (q,  $J$  = 1.3 Hz, 1 H, CH=C), 7.07 – 7.15 (m, 3 H,  $C_{Ar}H$ ), 7.28 – 7.41 (m, 4 H,  $C_{Ar}H$ ), 7.43 – 7.48 (m, 1 H,  $C_{Ar}H$ ), 7.77 – 7.84 (m, 2 H,  $C_{Ar}H$ ),

7.92 – 8.03 (m, 2 H, C<sub>Ar</sub>H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.8 [C(OAr)=CCH<sub>3</sub>], 25.4 (CH=CCH<sub>3</sub>), 69.5 (C<sub>Fc</sub>H), 69.88 (C<sub>Fc</sub>H), 69.99 (C<sub>Fc</sub>H), 70.02 (C<sub>Fc</sub>H), 70.4 (C<sub>Fc</sub>H), 70.5 (C<sub>Fc</sub>H), 70.8 (C<sub>Fc</sub>H), 71.1 (C<sub>Fc</sub>H), 75.5 (C<sub>Fc</sub>C), 77.9 (C<sub>Fc</sub>C), 115.1 (C<sub>Ar</sub>C), 115.2 (C<sub>Ar</sub>C), 116.3 (C<sub>Ar</sub>H), 117.7 (C<sub>Ar</sub>H), 123.5 (C<sub>Ar</sub>H), 124.1 (C<sub>Ar</sub>H), 124.4 (CH=C), 124.6 (C(OAr)=CCH<sub>3</sub>), 124.8 (C<sub>Ar</sub>H), 125.4 [C<sub>Ar</sub>H], 126.5 (C<sub>Ar</sub>H), 127.4 (C<sub>Ar</sub>H), 128.17 (C<sub>Ar</sub>H), 128.19 (C<sub>Ar</sub>H), 129.4 (C<sub>Ar</sub>C), 129.8 (C<sub>Ar</sub>C), 130.1 (C<sub>Ar</sub>H), 130.9 (C<sub>Ar</sub>H), 134.2 (C<sub>Ar</sub>C), 134.3 (C<sub>Ar</sub>C), 136.4 (CH=C), 145.6 [C(OAr)=CCH<sub>3</sub>], 151.5 (C<sub>Ar</sub>O), 153.5 (C<sub>Ar</sub>O) ppm. HRMS (C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>FeO<sub>2</sub>): Ber.: 548.1439; gef.: 548.1448.

3,3'-Bis{4-[1,1'-(2,3-dimethyl-1,3-butadienyl)ferrocenyl-1-oxy]phenyl}-isobenzofuran-1(3H)-on (**92**)



C<sub>52</sub>H<sub>42</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
 Exact Mass: 842,1782  
 Molecular Weight: 842,5775  
**92**

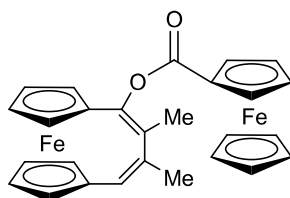
1,1'-Di(1-propinyl)ferrocen (**68**,<sup>[39]</sup> 0.10 g, 0.4 mmol, 1 Äq.) wurde mit Phenolphthalein (0.31 g, 1.0 mmol, 2.5 Äq.) in Chlorbenzol (20 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 15 h bei 150 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, und der erhaltene orange-bräunliche Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 25 x 2.5 cm, DCM).

I: **68** (53 mg, 0.21 mmol, 53 %), oranger Feststoff.

II: **92** (49 mg, 0.06 mmol, 30 %), rot-oranger Feststoff, Smp.: 160 – 163 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2918 (w), 1769 (s, C=O), 1603 (w), 1503 (s), 1464 (w), 1447 (w), 1378 (w), 1286 (w), 1229 (s), 1167 (m), 1119 (m), 1102 (w), 1084 (w), 1066 (m), 1025 (w), 968 (w), 927 (w), 909 (w), 834 (m), 802 (m), 756 (w), 735 (w), 690 (w), 663 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .  
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.80 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.911 – 1.915 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.11 (m, 4 H, CpH), 4.15 (m, 4 H, CpH), 4.39 (m, 4 H, CpH), 4.41 (m, 4 H, CpH), 6.11 (q,  $J$  = 1.4 Hz, 2 H, CH=C), 6.67 – 6.70 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.05 – 7.07 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.38 – 7.40 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.44 – 7.48 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.57 – 7.61 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.83 – 7.85 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 16.0 [ $\text{C}(\text{OAr})=\text{CCH}_3$ ], 25.2 ( $\text{CH}=\text{CCH}_3$ ), 70.24 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.28 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.32 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.34 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.6 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.7 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.84 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.88 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 74.9 ( $\text{C}_{\text{FcC}}$ ), 77.9 ( $\text{C}_{\text{FcC}}$ ), 91.6 ( $\text{O}=\text{COC}$ ), 115.5 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 124.4 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 124.6 ( $\text{C}_{\text{ArC}}$ ), 125.7 [ $\text{C}(\text{OAr})=\text{CCH}_3$ ], 125.9 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 129.2 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{ArC}}$ ), 134.0 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 136.7 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 145.2 [ $\text{C}(\text{OAr})=\text{CCH}_3$ ], 152.5 ( $\text{C}_{\text{ArO}}$  od.  $\text{O}=\text{CC}=\text{C}$ ), 156.8 ( $\text{C}_{\text{ArO}}$  od.  $\text{O}=\text{CC}=\text{C}$ ), 169.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm. **HRMS** ( $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ): Ber.: 842.1782; gef.: 842.1782.

1,1'-[1-(4-Ferrocenoyloxy)-2,3-dimethyl-1,3-butadienyl]ferrocen (**95**)



$C_{27}H_{24}Fe_2O_2$   
Exact Mass: 492,0475  
Molecular Weight: 492,1683  
**95**

1,1'-Di(1-propynyl)ferrocen (**68**<sup>[39]</sup>, 0.11 g, 0.4 mmol, 1 Äq.) wurde mit Ferrocencarbonsäure (**94**,<sup>[75]</sup> 0.11 g, 0.5 mmol, 1.2 Äq.) in Chlorbenzol (10 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei 140 °C Ölbadtemperatur unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, und der erhaltene orange-braune Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 40 x 2 cm, PE/DCM 1:1).

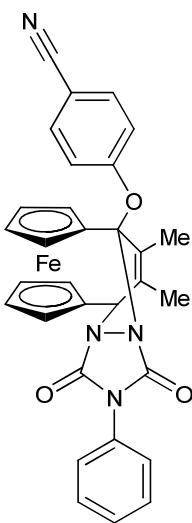
I: **68** ( $R_f$ : 0.40, 26 mg, 0.10 mmol, 24 %), oranger Feststoff.

II: **95** ( $R_f$ : 0.10, 0.12 g, 0.2 mmol, 60 %), oranger, glänzender Feststoff, Smp.: 185 – 188 °C.

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3113 (w), 2931 (w), 2359 (w), 1713 (s, C=O), 1450 (w), 1411 (w), 1392 (w), 1371 (w), 1276 (m), 1253 (s), 1105 (s), 1054 (m), 1024 (m), 915 (w), 838 (w), 824 (m), 805 (m), 764 (w), 735 (w), 681 (w), 664 (w)  $cm^{-1}$ . **<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.83 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 1.936 – 1.943 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3 H,  $CH_3$ ), 4.18 (m, 4 H, CpH), 4.23 (s, 5 H, unsubst. CpH), 4.46 (m, 2 H, CpH), 4.52 (m, 4 H, CpH), 4.92 (m, 2 H, CpH), 6.127 – 6.134 (q,  $J$  = 1.6 Hz, 1 H, CH=C) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.5 [ $C(OAr)=CCH_3$ ], 25.1 ( $CH=CCH_3$ ), 69.7 ( $C_{Fc}C$ ), 69.89 ( $C_{Fc}H$ ), 69.90 ( $C_{Fc}H$ ), 70.1 ( $C_{Fc}H$ ), 70.3 ( $C_{Fc}H$ ), 70.6 ( $C_{Fc}H$ ), 71.1 ( $C_{Fc}H$ ), 71.6 ( $C_{Fc}H$ ), 76.1 ( $C_{Fc}C$ ), 77.9 ( $C_{Fc}C$ ), 124.5 (CH=C), 124.7 [ $C(OAr)=CCH_3$ ], 136.2 (CH=C), 143.7 [ $C(OAr)=CCH_3$ ], 169.6 (C=O) ppm. **MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 493 (10) [( $M+1$ )<sup>+</sup>], 492 (42) [ $M^+$ ], 279 (15), 251 (13), 230 (7), 213 (100) [ $M^+ - FcC_7H_7O$ ], 186 (6),

185 (50) [ $\text{Fc}^+$ ], 138 (7), 129 (36), 121 (14). **HRMS** ( $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_2$ ): Ber.: 492.0475; gef.: 492.0474.

Cycloaddukt **97** (aus **88** und PTAD)



$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_3$   
Exact Mass: 556,1198  
Molecular Weight: 556,3923  
**97**

1,1'-[1-(4-Cyanophenoxy)-2,3-dimethyl-1,3-butadienyl]ferrocen (**88**, 88 mg, 0.23 mmol, 1 Äq.) wurde mit PTAD (40 mg, 0.23 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (10 mL) gelöst, wobei sich die rosafarbene Lösung sofort zu braun-rosa verfärbte. Die Reaktionsmischung wurde 19 h bei 23 °C gerührt, und anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene braun-rötliche Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 2 cm, PE/EE 3:1).

I: **88** ( $R_f$ : 0.10, 15 mg, 0.04 mmol, 17 %), oranger Feststoff.

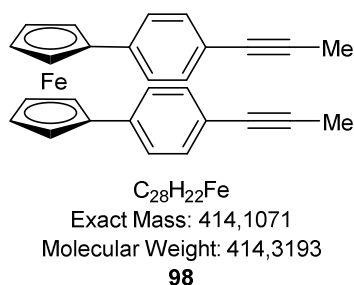
II: **97** ( $R_f$ : 0.10, 49 mg, 0.16 mmol, 68 %), hellgelber Feststoff, Smp.: 232 – 235 °C (Zersetzung).

**IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2362 (w), 1766 (w), 1711 (s, C=O), 1604 (w), 1502 (m), 1400 (m), 1305 (w), 1226 (m), 1173 (w), 1135 (w), 1024 (w), 839 (w), 689 (w), 646 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .  **$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.925 – 1.926 (d,  $J$  = 0.6 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.223 – 2.226 (d,  $J$  = 1.0 Hz, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 4.03 (m, 1 H, CpH), 4.10 (m, 1 H, CpH), 4.21 (m, 1 H, CpH), 4.24 (m, 1 H, CpH), 4.27 (m, 2 H, CpH), 4.35 (m, 1 H, CpH), 4.98 (m, 1 H, CpH), 5.54 (m, 1 H, CH), 7.05 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.35 (m, 1 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.45 (m, 4 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.56 (m, 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 [ $\text{C}(\text{OAr})\text{CCH}_3$ ], 19.9 ( $\text{CHCCH}_3$ ), 53.1 (CHN), 67.3 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 67.7 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 69.1 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 69.8 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.3 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 70.6 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 71.4 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 71.5 ( $\text{C}_{\text{FcH}}$ ), 84.6 ( $\text{C}_{\text{FcC}}$ ), 86.1 ( $\text{C}_{\text{FcC}}$ ), 91.4 ( $\text{C}_{\text{ArC}}$ ), 105.9 ( $\text{C}_{\text{ArC}\equiv\text{N}}$ ), 117.0 ( $\text{C}_{\text{ArHCO}}$ ), 119.0 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 125.7 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 128.4 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 129.3 ( $\text{C}_{\text{ArH}}$ ), 131.2 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 131.3 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{ArHCC}\equiv\text{N}}$ ), 135.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 145.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 148.7 [ $\text{C}(\text{OAr})\text{CCH}_3$ ], 158.7 ( $\text{C}_{\text{ArO}}$ ) ppm. **HRMS** ( $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_3$ ): Ber.: 556.1198; gef.: 556.1201.

#### Kristallstrukturanalyse von 97:

$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_3$ , Kristallform: gelbe Stäbchen, Molekulargewicht 556.39 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $\text{C2/c}$ ,  $a = 17.3586(1)$  Å,  $b = 12.5038(1)$  Å,  $c = 26.6303(2)$  Å,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 90.280(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 5780.00(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.469$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000) = 2624$ ,  $\mu = 6.225$  mm<sup>-1</sup>, Bruker KAPPA APEX II,  $T = -80$  °C, Cu- $\text{K}\alpha$  Strahlung = 1.54187 Å,  $\theta$ -Bereich der Datenerfassung 3.32 – 65.96°, gemessene Reflexe 30837 ( $-20 \leq h \leq 20$ ,  $-14 \leq k \leq 14$ ,  $-31 \leq l \leq 30$ ), Reflexe/Parameter/Restraints 5000/403/0, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997),<sup>[91]</sup> Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Absorptionskorrektur, Goodness-of-fit ( $F^2$ ) 1.075,  $R = 0.0857$  (all data),  $wR = 0.2275$  (all data), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 1.547 und  $-1.027$  eÅ<sup>-3</sup>.

## 1,1'-Bis[4-(1-propynyl)phenyl]ferrocen (**98**)<sup>[39]</sup>



Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde BuLi (1.6 M in Hexan, 3.4 mL, 5.5 mmol, 2.2 Äq.) langsam zu 1,1'-Bis(4-ethynylphenyl)ferrocen<sup>[34]</sup> (1.00 g, 2.5 mmol, 1 Äq.) in THF (50 mL) getropft, und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dann wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  Iodmethan (1.3 mL, 19.9 mmol, 8 Äq.) hinzugegeben und anschließend 3 h bei  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Wasser (30 mL) wurde hinzugefügt, und die Mischung wurde 5 min gerührt. Nach Trennung der Phasen wurde die wss. Phase mit DCM (3 x 30 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer ges. wss. NaCl-Lösung (30 ml) gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittels wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (KG, 30 x 3 cm, PE/DCM 3:1).

I: **98** (0.90 g, 2.2 mmol, 87 %), roter Feststoff.

Ausbeute laut Literatur:<sup>[39]</sup> 90 %

Identifikation durch Spektrenvergleich ( $^1\text{H-NMR}$ ).<sup>[39]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2.07 (s, 6 H,  $CH_3$ ), 4.22 (m, 2 H, CpH), 4.41 (m, 2 H, CpH), 7.15 – 7.26 (m, 8 H,  $C_6H_4$ ) ppm.

### Kristallstrukturanalyse von **98**:

$C_{28}H_{16}Fe$ , Kristallform: rote Nadeln, Molekulargewicht 408.26 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.8480(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 7.4634(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 43.1025(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 98.095(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.00^\circ$ ,  $V = 4091.91(7)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1.325\text{ g/cm}^3$ ,  $F(000) = 1680$ ,  $\mu = 5.968\text{ mm}^{-1}$ , Bruker KAPPA APEX II,  $T = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Cu- $K_\alpha$  Strahlung



= 1.54187 Å,  $\theta$ -Bereich der Datenerfassung 3.48 – 65.78°, gemessene Reflexe 23274 ( $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-4 \leq k \leq 8$ ,  $-49 \leq l \leq 50$ ), Reflexe/Parameter/Restraints 6884/523/0, Strukturlösung und -verfeinerung mit SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (Sheldrick, 1997),<sup>[91]</sup> Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, keine Absorptionskorrektur, Goodness-of-fit ( $F^2$ ) 1.038,  $R = 0.1239$  (all data),  $wR = 0.2890$  (all data), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 1.585 und  $-0.759 \text{ eÅ}^{-3}$ . Die Wasserstoffatome der Methylgruppen konnten nicht bestimmt werden.

## 6. Literatur

1. R. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4556-4579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378-4400.
2. [http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores\\_law\\_40th/](http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores_law_40th/) (12.11.2013).
3. [http://www.inf.fu-berlin.de/groups/ag-tech/teaching/2008-09\\_WS/S\\_19565\\_Proseminar\\_Technische\\_Informatik/beyaz09parallele.pdf](http://www.inf.fu-berlin.de/groups/ag-tech/teaching/2008-09_WS/S_19565_Proseminar_Technische_Informatik/beyaz09parallele.pdf). (12.11.2013).
4. <http://www.iof.fraunhofer.de/de/wir-ueber-uns/20-jahre-fraunhofer-iof/multilayer-optikenfuerdieeuv-lithographie.html> (12.11.2013).
5. <http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/intel-22nm-technology.html> (12.11.2013).
6. G. Moore, Rede auf dem Intel Developer Forum, 15.-17. Oktober **2007**.
7. D. K. James, J. M. Tour, *Aldrichimica Acta* **2006**, *39*, 47-56.
8. D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33-62.
9. A. Blaszczyk, M. Fischer, C. von Hänisch, M. Mayor, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *16*, 2630-2642.
10. UNI NOVA, Wissenschaftsmagazin der Universität Basel, *103*, Juli **2006**, S. 23/24.
11. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, *278*, 252-254.
12. C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner, Stuttgart, **2003**, S. 452-457.
13. S. A. Getty, C. Engtrakul, L. Wang, R. Liu, S.-H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, M. S. Fuhrer, L. R. Sita, *Phys. Rev.* **2005**, *71*, 241401(1)-241401(4).
14. M. Vollmann, H. Butenschön, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1282-1285.

15. T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040.
16. S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
17. J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1993**, S. 787.
18. R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
19. E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377-379.
20. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, *Nature* **1953**, *171*, 121-122.
21. (a) [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1973/fischer.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/fischer.html) (12.11.2013); (b) [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1973/wilkinson.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1973/wilkinson.html) (12.11.2013).
22. P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 127-128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1033-1036.
23. P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr., Sect B* **1979**, *B35*, 1068-1074.
24. E. Riedel, R. Alsfasser, C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin **2007**, S. 703-704.
25. P. Stepnicka, *Ferrocenes Ligands, Materials and Biomolecules*, Wiley VCH, Weinheim **2008**, S. 319, 339-394.
26. A. Togni, M. Hobi, G. Rihs, G. Rist, A. Albinati, P. Zanello, D. Zech, H. Keller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1224-1234.
27. T. Shoji, J. Higashi, S. Ito, T. Okujima, M. Yasunami, N. Morita, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5116-5129.
28. T. Mochida, S. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3559-3564.
29. T. Michinobu, H. Kumazawa, K. Noguchi, K. Shigehara, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5903-5905.
30. J. K. Pudelski, M. R. Callstrom, *Organometallics* **1994**, *13*, 3095-3109.

31. J. Ma, B. Kühn, T. Hackl, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1859-1870.
32. J.-J. Lian, P.-C. Chen, Y.-P. Lin, H.-C. Ting, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11372-11373.
33. J. Ma, M. Vollmann, H. Menzel, S. Pohle, H. Butenschön, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2008**, *18*, 41-50.
34. I. Baumgardt, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1076-1087.
35. F. Schröper, *Dissertation*, RWTH Aachen **2009**.
36. Q. Liu, C. Yao, X. Wang, F. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 178.
37. M. S. Inkpen, A. J. P. White, T. Albrecht, N. J. Long, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5663-5665.
38. A. Blaszczyk, M. Elbing, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2722-2724.
39. J. Ma, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2010**.
40. I. Baumgardt, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2008**.
41. N. Stuhr-Hansen, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 641-646.
42. J. Wu, C. Chi, X. Wang, J. Li, X. Zhao, F. Wang, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 4293-4298.
43. A. Mishchenko, L. A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Bürkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184-187.
44. R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3313-3315.
45. (a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467-4470; (b) R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121.
46. A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350-4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176-4211.
47. J. J. Li, *Name Reactions*, 4<sup>th</sup> ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg **2009**, S. 389-390.
48. M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.

49. M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813-1816.
50. Y.-S. Feng, C.-Q. Xie, W.-L. Qiao, H.-J. Xu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 936-939.
51. S. Dirk, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 287-293.
52. S. Köcher, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 198-203.
53. C. A. Hnetinka, A. D. Hunter, M. Zeller, M. J. Lesley, *Acta Crystallogr., Sect E* **2004**, *E60*, m1806-m1807.
54. S. L. Ingham, M. S. Khan, J. Lewis, N. J. Long, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 153-159.
55. P. López-Alvarado, C. Avendaño, J. C. Menéndez, *Synth. Commun.* **2002**, *32*, 3233-3239.
56. G. Poli, G. Giambastiani, A. Heumann, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5959-5989.
57. C. Engtrakul, L. R. Sita, *Organometallics* **2008**, *27*, 927-937.
58. [http://cgi.chemie.tu-darmstadt.de/akplenio/Teaching/Skripte\\_FGP\\_Vorlagen/2005/6\\_Cyclovoltammetrie.pdf](http://cgi.chemie.tu-darmstadt.de/akplenio/Teaching/Skripte_FGP_Vorlagen/2005/6_Cyclovoltammetrie.pdf) (12.11.2013).
59. W. Hong, D. Z. Manrique, P. Moreno-García, M. Gulcur, A. Mishchenko, C. J. Lambert, M. R. Bryce, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2293-2304.
60. S. Dixon, R. J. Whitby, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8147-8150.
61. T. Michinobu, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1001-1009.
62. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2001.
63. M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow, A. G. Swincer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 271.
64. K. Onitsuka, N. Ose, F. Ozawa, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 169-177.

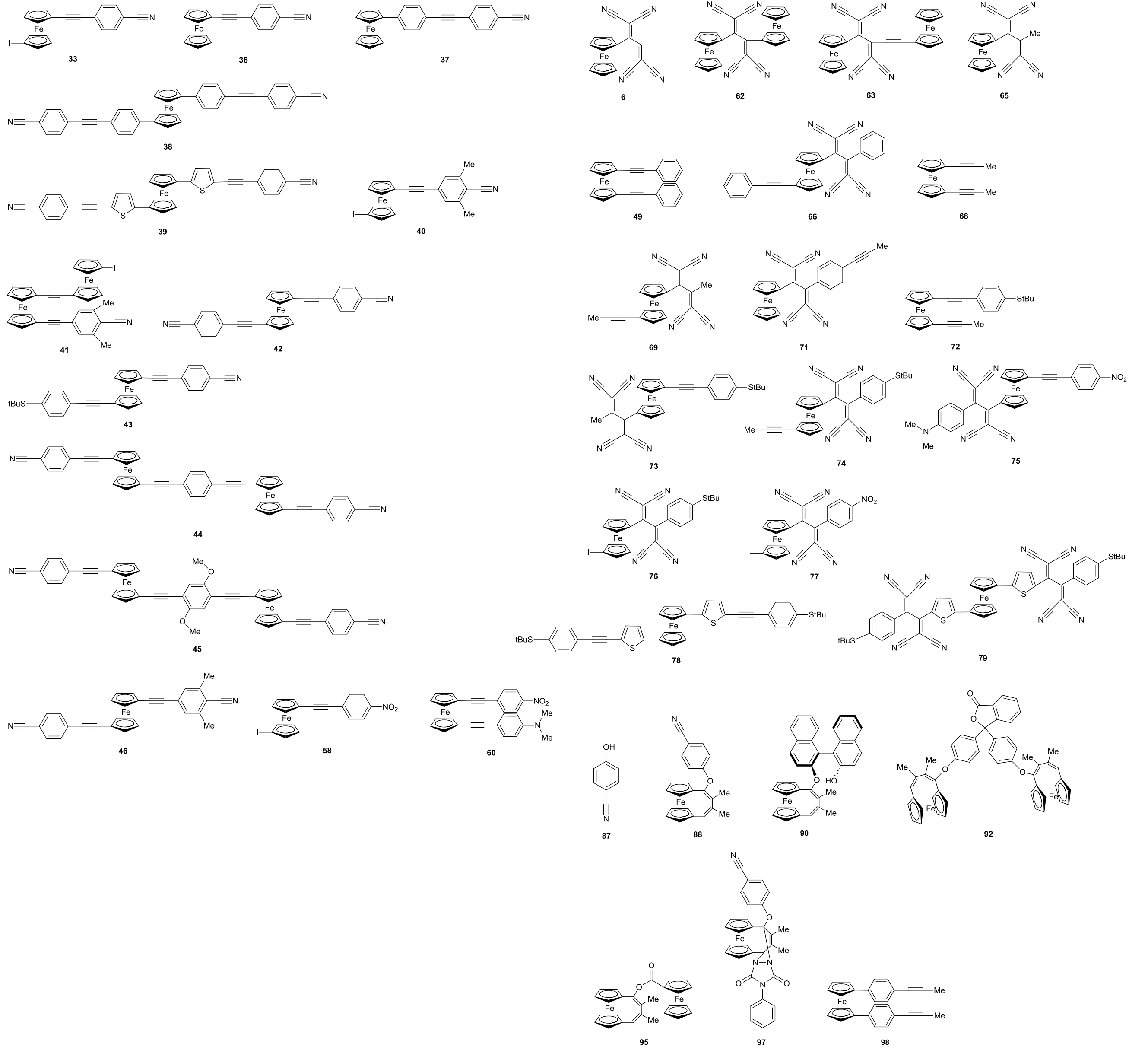
65. B. Breiten, M. Jordan, D. Taura, M. Zalibera, M. Griesser, D. Confortin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, G. Gescheidt, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1760-1767.
66. M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6743-6477; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6357-6360.
67. T. Shoji, S. Ito, T. Okujima, N. Morita, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5721-5730.
68. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/79225?lang=de&region=DE> (12.11.2013).
69. E. Champell, S. M. Draper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1440-1447.
70. E. Kluser, *Disseration*, Leibniz Universität Hannover **2011**.
71. J.-G. Rodriguez, A. Oñate, R. M. Martin-Villamil, I. Fonseca, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 71-76.
72. T. Yamamoto, T. Morikita, T. Maruyama, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5390-5396.
73. J. Ma, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
74. D. W. Price, Jr., S. M. Dirk, F. Maya, J. M. Tour, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2497-2518.
75. B. Breit, D. Breuninger, *Synthesis* **2005**, 2782-2786.
76. M. Mayor, H. B. Weber, J. Reichert, M. Elbing, C. von Hänisch, D. Beckmann, M. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834-5838.
77. I. Van Overmeire, S. A. Boldin, K. Venkatamaran, R. Zisling, S. De Jonghe, S. Van Calenbergh, D. De Keukeleire, A. H. Futerman, P. Herdewijn, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 4189-4199.
78. R. Knapp, M. Rehahn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 235-240.
79. V. A. Darin, A. F. Neto, J. Miller, M. M. de Freitas Afonso, H. C. Fonsatti, Á. D. Lanchote Borges, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 588-591.

80. [http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/Freeze\\_Pump\\_Thaw.pdf](http://depts.washington.edu/eoopic/linkfiles/Freeze_Pump_Thaw.pdf)  
(12.11.2013).
81. M. E. Wright, *Organometallics* **1990**, *9*, 853-856.
82. A. F. Cunningham, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4864-4870.
83. I. R. Butler, S. B. Wilkes, S. J. McDonald, L. J. Hobson, A. Wilde, *Polyhedron* **1993**, *12*, 129-131.
84. M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappenelli, J. Tancrede, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 469-477.
85. S. Oh, C. M. Chung, D. H. Kim, S. G. Lee, *Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects* **2008**, 313-314, 600-603.
86. Erratum to [32], *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2012**, *22*, 1430.
87. V. O. Nyamori, M. D. Bala, *Acta Crystallogr., Sect E* **2008**, *E64*, m1376.
88. S. Chen, Z. An, Y. Guo, B. Li, *Synth. Commun.* **2011**, 3671-3677.
89. 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.
90. R. J. Rahaim, Jr., J. T. Shaw, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2912-2915.
91. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect A* **2008**, *A 64*, 112-122.
92. T. Sargent, III, A. T. Shulgin, C. A. Mathis, *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 1071-1077.
93. C. Yi, C. Blum, M. Lehmann, S. Keller, S.-X. Liu, G. Frei, A. Neels, J. Hauser, S. Schürch, S. Decurtins, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3350-3357.
94. A. Pelter, D. E. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2000**, *1*, 2289-2294.
95. A. Elangovan, Y.-H. Wang, T.-I. Ho, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1841-1844.
96. A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978-3982.

97. J. Ma, *Diplomarbeit*, Leibniz Universität Hannover **2007**.
98. S. Rondeau-Gagné, C. Curutchet, F. Grenier, G. D. Scholes, J.-F. Morin, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4230-4242.
99. D.-L. An, Z. Zhang, A. Orita, H. Mineyama, J. Otera, *Synlett* **2007**, *12*, 1909-1912.



Beiblatt



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Nico Krauße
Geburtsdatum/-ort	13. 03. 1985 in Bonn
Staatsangehörigkeit	deutsch

### Schulbildung

1997 – 2004	Hannah-Arendt-Gymnasium Barsinghausen  Schulabschluss: Abitur
-------------	---

### Grundwehrdienst

2004 – 2005	Grundwehrdienst in Augustdorf (NRW) beim PzArtBtl 215
-------------	---

### Studium

2005 – 2010	Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover  Abschluss: Diplom-Chemiker  Diplom-Arbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. H. Butenschön mit dem Thema „Untersuchungen zur Chemie des [2.2]Ferrocenophan-1,13-diins“
2010 – 2013	Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. H. Butenschön mit dem Thema „Ausgedehnte $\pi$ -Systeme auf Basis 1,1'-dialkinylierter Ferrocene“