

Julius-Maximilians-Universität

Würzburg

**NEUE ALUMINIUM-HETEROCYCLLEN:
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON ALUMINOLEN
UND ALUMINAFLUORENEN**

*Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades*

Regina Drescher

Würzburg 2021

**NEUE ALUMINIUM-HETEROCYCLEN:
DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON
ALUMINOLEN SOWIE ALUMINAFLUORENEN**

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Regina Drescher

aus

Zeuzleben

Würzburg 2021

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg am:

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Gutachter: Prof. Dr. Maik Finze

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Holger Braunschweig

2. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze

3. Prüfer:

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

meiner Familie

&

Dave

„The purpose of our lives is to be happy.”

(Dalai Lama)

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Januar 2018 bis Mai 2021 unter Anleitung von Prof. Dr. Holger Braunschweig am Institut für Anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde auszugsweise veröffentlicht unter:

Ring expansion of alumoles with organic azides: selective formation of six-membered aluminium-nitrogen heterocycles

R. Drescher, S. Lin, A. Hofmann, C. Lenczyk, S. Kachel, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig
Chem. Sci. **2020**, *11*, 5559–5564.

Synthesis of novel six-, seven- and eight-membered aluminum-containing rings by alumole ring expansion

R. Drescher, B. Ritschel, R. D. Dewhurst, A. Deißenberg, A. Hofmann, H. Braunschweig
Chem. Commun. **2021**, *57*, 7505–7508.

Synthesis, structures and insertion reactivity of Lewis acidic 9-aluminafluorenes

R. Drescher, L. Wüst, C. Mihm, I. Krummenacher, A. Hofmann, J. T. Goettel, H. Braunschweig
Dalton Trans. **2021**, *50*, 10400–10404.

Der Nachdruck von Texten/Tabellen/Abbildungen erfolgt mit Genehmigung des jeweiligen Verlages. Das Copyright liegt weiterhin bei dem entsprechenden Verlag.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Doktorvater PROF. DR. HOLGER BRAUNSCHWEIG für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, bedanken. Danke, Holger, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und deine stets offene Tür.

Ein besonderer Dank geht an DR. IVO KRUMMENACHER für das Messen und Erklären von EPR-Spektren, das Korrekturlesen dieser Arbeit und das Erstellen und Helfen bei den Publikationen. Hierfür möchte ich mich auch bei DR. RIAN DEWHURST bedanken. ANDREA, vielen Dank für die beste Einführung in die AC und das viele Korrekturlesen.

Danke auch DR. RÜDIGER BERTERMANN, MARIE-LUISE SCHÄFER und LAURA WOLZ für die Durchführung von NMR-Experimenten, LISELOTTE MICHELS und SABINE TIMMROTH für die Messung von Elementaranalysen und CHRISTOPH MAHLER für die HRMS-Messungen. Außerdem ein herzliches Dankeschön an alle Mitarbeiter der Werkstätten und Serviceabteilungen für ihre unproblematische Hilfe. Ein riesiger Dank geht weiterhin an BIRGIT ZEPKE und CORNELIA WALTER die einem bei allen bürokratischen Problemen zur Seite standen.

Riesigen Dank auch an meine ehemaligen Laborkollegen JULI und MARCO, ihr wart die besten Vorbilder. Nach euch wurde das 222-Labor mit JAMIE zum „NO GLUTEN“-Labor ☒. Es geht nichts über ein leckeres Mitbringels aus jeder Reise.

Meinen ehemaligen Praktikanten und Bacheloraten OLIVER NAGLER, TOBIAS FLEGLER, LEONIE WÜST und CORNELIUS MIHM möchte ich ebenfalls ein riesengroßes Dankeschön für den Beitrag zu dieser Arbeit aussprechen. Corny, deine lockere, witzige Art ist einfach überragend und dazu warst du noch sehr gut im Labor und beim Schreiben, besser geht's nicht. Leo Wüstmaus, schön, dass du für eine „kurze“ Zeit die Aluminafluoren-Chemie ordentlich vorangetrieben hast. Noch viel mehr freut es mich das wir Freunde geworden sind und du mich jetzt durch die Weinberge quälst.

Danke an DR. KRZYSZTOF RADACKI für deine Hilfe rund um das Thema X-Ray. Vielen Dank an das komplette Labor, ich finde wir haben dieses Großraumlabor/büro-Ding richtig gut gemeistert. Vorallem SAMY, ALENA und für eine kurze Zeit auch MELLY, mit euch hat es den größten Spaß gemacht. Es geht doch nichts über Kreuzworträtsel in einer kleinen Pause und die vielen Spikeball- und Maintage sind auch einfach unbezahlbar. Unsere Leidenschaft für Kuchen und Spielen wird uns auch immer verbinden.

Danke an die beste Schlemmercrew ANNA, BENNY, EVE, CARY und POPPI. Es war immer lecker und ein lustiger Abend, ob im Phamous, bei den Ritschlingers oder bei uns. Danke Benny für die vielen Leckereien, dafür habe ich dich dann auch gerne beim Radeln toleriert.

Vielen Dank auch an den kompletten AK B und AK Bi für die schöne Zeit. Hier ein besonderer Dank an KAI HAMMOND und CARINA für die bereitgestellten Chemikalien.

J. (ich will kein Risiko eingehen) RAMLER, fast 9 Jahre sind wir jetzt das beste Team. Jede Vorlesung gemeistert, von Bässe bis hin zum Eröffnen einiger Tanzflächen. Und jetzt, auch wenn ich anfangs nicht ganz überzeugt davon war, bin ich der allergrößte Fan von Jacqueike. Auf viele weitere Jahre mit dem süßen Eike und Dave. Ich sehe uns auf jedenfall alle zusammen auf der Veranda Waddeln und hoffentlich in eurem Pool schwimmen. Eiki vielleicht verdienst du auch bald die erste Million und wir gönnen uns so einen richtigen coolen Urlaub auf deine Kosten. Ich bin auf jedenfall unfassbar froh, dass ihr in Würzburg gelandet sei.

SANDRO und SEBO schön, dass auch ihr den Weg ins schöne Würzburg gefunden habt und das mit dem Kochen bekommen wir auch noch hin Sandro.

Danke Misch/Emily, für die besten (WG)-Zeiten. Auch wenn Unterdürrbach am Ende der Welt liegt, ist es doch nur einen Weinberg vom Boot entfernt. Und es ist doch erstaunlich wie gut sich so ein Sektkühler, neben „leckeren“ Teelichtern in der Küche macht. Der Sanderring war dann doch etwas besser gelegen und lies die Doppeldecker-Mittwoche im Wohnzimmer zu. Van Wilder, hervorragend wie du es auch zu so manchem Boot-Abend geschafft hast und dafür sogar den roten Partybus gefahren bist. Mit deiner direkten Art bist du auch gleich beliebt in Würzburg gewesen. Ihr zwei seid einfach die Besten. Ein riesiger Dank geht auch an den Rest meiner Mädels. Ohne euch wäre es einfach nicht gegangen! Ich liebe unsere Kroatien-Urlaube und Zeuzlumer-Girls Abende. Darauf stoßen wir mit einem Horchata zu Ladida an.

XOXO F, M, R. Mit euch war es die beste Schulzeit und ein Leichtes das Abitur zu meistern. Auf viele weitere koselige Besuche und Urlaube mit meinen allerliebsten Großstadt-Mädchen.

Meinen Eltern möchte ich für die endlose Unterstützung und weltbeste Erziehung danken. Ihr habt mir beigebracht, dass man bei allem Spaß haben kann und immer einen unbeschwerten Weg durchs Leben findet, der am Ende sogar zu einem Dokortitel führen kann. Danke auch meinen Geschwistern und Anhängen (auch für das Korrekturlesen), vorallem aber für die zwei kleinen Menschen KJ und JJ, dadurch habt ihr euch noch viel beliebter gemacht. Auf viele weitere „freiwillige“ Familienurlaube und Workouts mit der Happy Family Drescher.

Davieboy, soweit mein Gedächtnis zurückreicht sind wir ein grandioses Team. Ich freue mich so sehr auf unsere gemeinsame Zukunft und bin gespannt wo wir uns einmal ein glückliches und natürlich sportliches Leben aufbauen werden. Juntos para siempre.

Zuletzt möchte ich mich noch bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------------------|--|
| Å | Ångström = 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m |
| AN | Acceptor number |
| Äq. | Äquivalente |
| BDE | Bindungsdissoziationsenergie |
| br | breit (NMR) |
| Bu | Butyl |
| bzw. | beziehungsweise |
| °C | Grad Celsius |
| CAAC | cyclisches Alkyl(amino)carben |
| CAAC ^{Me} | 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden |
| CCDC | Cambridge Crystallographic Data Center |
| CD ₂ Cl ₂ | deutერიertes Dichlormethan |
| <i>cis</i> | auf der gleichen Seite liegend |
| cm | Zentimeter |
| Cp | Cyclopentadienyl |
| Cp ^{3t} | 1,2,4-Tris(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl |
| d | Dublett (NMR) |
| Dipp | Diisopropylphenyl |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| DMAP | 2-Dimethylaminopyridin |
| DOSY | Diffusion Ordered Spectroscopy |
| Dur | Duryl = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl |
| E | Hauptgruppenelement; Energie |
| EPR | Elektronenspinresonanz |
| Et | Ethyl |
| Et ₂ O | Diethylether |
| <i>et al.</i> | lat. für und andere |
| Fc | Ferrocen |
| g | Gramm |

| | |
|-------------|---|
| ° | Grad |
| GOF | Goodness of Fit |
| h | Stunde(n) |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| HRMS | High Resolution Mass Spectrometry |
| HV | Hochvakuum |
| Hz | Hertz |
| IDipp | 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden |
| <i>i</i> Pr | 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden |
| IMes | 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden |
| IR | Infrarotstrahlung |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante (NMR) |
| K | Kelvin |
| kcal | Kilokalorien |
| LB | Lewis-Base |
| LIFDI | Liquid Injection Field Desorption Ionization |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| m | Multiplett (NMR) |
| MAO | Methylaluminoxan |
| Me | Methyl |
| Mes | Mesityl |
| Mes* | 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl |
| mg | Milligramm |
| MHz | Megahertz |
| min | Minute(n) |
| mL | Milliliter |
| mmol | Millimol |
| μmol | Micromol |
| NBO | Natural Bond Order |
| <i>n</i> Bu | <i>n</i> -Butyl |
| NHC | <i>N</i> -heterocyclisches Carben |

| | |
|-----------------|--|
| NICS | Nucleus-Independent Chemical Shift |
| nm | Nanometer |
| NMMO | <i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| Ph | Phenyl |
| ppy | 2-Phenylpyridin |
| ⁱ Pr | <i>Isopropyl</i> |
| Py | Pyridin |
| q | Quartett (NMR) |
| r | Rotationsradius |
| R | beliebiger organischer Substituent (sofern nicht anders angegeben) |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Singulett (NMR) |
| SIMes | 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden |
| SOMO | Singly Occupied Molecular Orbital |
| t | Triplett (NMR) |
| ^t Bu | <i>tert</i> -Butyl |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMEDA | Tetramethylethylendiamin |
| <i>trans</i> | auf der entgegengesetzten Seite liegend |
| <i>vs.</i> | <i>versus</i> |
| WBI | Wiberg-Bond-Indizes |
| z. B. | zum Beispiel |
| δ | chemische Verschiebung |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|--|-----|
| I | Einleitung..... | 1 |
| 1 | Aluminium-Heterocyclen..... | 1 |
| 2 | Heterocyclopentadiene der Gruppe 13..... | 4 |
| 2.1 | Borole als antiaromatische Modellsysteme..... | 4 |
| 2.2 | Synthese, Eigenschaften und Reaktivität von Aluminolen..... | 8 |
| 3 | Heterofluorene der Gruppe 13..... | 14 |
| 3.1 | Borafluorene..... | 14 |
| 3.2 | Aluminafluorene..... | 18 |
| II | Ergebnisse und Diskussion..... | 20 |
| 1 | Aluminole..... | 20 |
| 1.1 | Darstellung von Aluminolen..... | 20 |
| 1.2 | Reaktivitäten von Aluminolen..... | 22 |
| 1.2.1 | Ringerweiterung von Aluminolen mit organischen Aziden..... | 22 |
| 1.2.2 | Reaktivitäten gegenüber <i>N</i> -Oxiden..... | 29 |
| 1.2.3 | Weitere Ringerweiterungsreaktionen..... | 36 |
| 1.2.4 | Reaktivitäten gegenüber niedervalenten Aluminiumverbindungen..... | 41 |
| 1.2.5 | Al–B-Austausch..... | 45 |
| 2 | Aluminafluorene..... | 49 |
| 2.1 | Darstellung von Aluminafluorenen..... | 49 |
| 2.2 | Reaktivitäten von Aluminafluorenen..... | 72 |
| 2.2.1 | Adduktbildung mit Lewis-Basen..... | 72 |
| 2.2.2 | Umsetzung mit ungesättigten Spezies, Dipolen und Nukleophilen..... | 77 |
| 2.2.3 | Reaktivitäten gegenüber niedervalenten Aluminium- und Borverbindungen..... | 87 |
| 2.2.4 | Al–B- und Be–Al-Austausch..... | 93 |
| 2.2.5 | Oxidation und Reduktion..... | 98 |
| III | Zusammenfassung..... | 108 |
| IV | Summary..... | 115 |
| V | Experimenteller Teil..... | 122 |
| 1 | Allgemeines..... | 122 |
| 1.1 | Arbeitstechniken..... | 122 |
| 1.2 | Analysemethoden..... | 122 |
| 1.3 | Ausgangsverbindungen..... | 123 |
| 1.4 | Übersicht der nummerierten Verbindungen des experimentellen Teils..... | 125 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 2 | Synthese und Charakterisierung..... | 129 |
| 2.1 | Reaktivität der Aluminole | 129 |
| 2.2 | Darstellung der Aluminafluorene | 136 |
| 2.3 | Reaktivität der Aluminafluorene | 142 |
| 3 | Anhang zur Kristallstrukturanalyse | 148 |
| VI | Literaturverzeichnis..... | 160 |

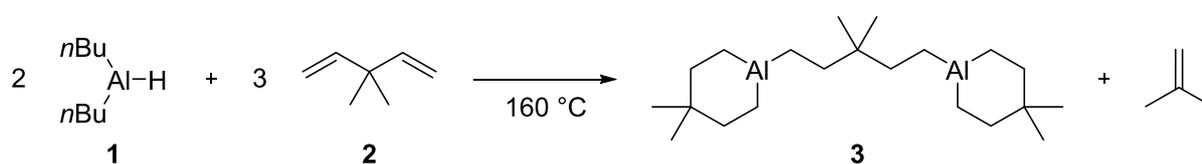
I Einleitung

1 Aluminium-Heterocyclen

Aluminium ist nach Sauerstoff und Silicium das dritthäufigste aller Elemente auf der Erde und das häufigste Metall der Erdkruste.^[1-3] Dabei kommt es in der Natur nicht elementar, sondern wegen seiner großen Sauerstoffaffinität nur in Form oxidischer Verbindungen vor. Die Gewinnung von elementarem Aluminium erfolgt hauptsächlich aus Bauxit, welches sich vorwiegend aus Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Aluminium(hydroxid)oxid ($\text{AlO}(\text{OH})$) zusammensetzt.^[1] Das Verfahren ist in zwei Arbeitsgänge unterteilt, wobei im ersten Schritt der amphotere Charakter von Aluminiumoxid für dessen Aufreinigung ausgenutzt wird. Im zweiten Schritt erfolgt die eigentliche Schmelzflusselektrolyse. Aluminium ist ein typisch duktiles silberweißes Leichtmetall.^[1,3] Durch die geringe Dichte von Aluminium können leichte Materialien hergestellt werden, die vor allem im Fahrzeugbau und Bauwesen Anwendung finden.^[4]

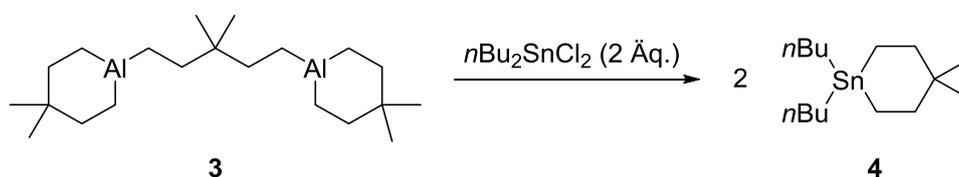
Für die Darstellung von Aluminiumorganen bedarf es spezieller technischer Verfahren, darunter das Ziegler-Direktverfahren.^[1,3,5] Durch den Einsatz von Alkenen ist die Darstellung von beispielsweise Triethylaluminium (AlEt_3) in großen Mengen möglich, welches unter anderem bei der Ethylenpolymerisation nach Ziegler eine Anwendung findet.^[5] Aluminiumorganen sind sehr instabil und neigen zu typischen Zersetzungsreaktionen wie Oxidation und Hydrolyse. Dabei zerfallen sie in die thermodynamisch stabileren Produkte (bspw.: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ...), wodurch hohe Energiebeträge freigesetzt werden.^[5] Eine weitere destabilisierende Eigenschaft der Aluminiumorganen ist, dass diese Elektronenmangelverbindungen darstellen. Derartige Verbindungen kennzeichnen sich in der Borgruppe durch das Vorliegen von vier Valenzorbitalen, aber nur drei Valenzelektronen am Zentralatom. Das Zentralatom selbst kann nur drei kovalente Bindungen zu Bindungspartnern ausbilden und ist damit nicht in der Lage, ein Elektronenoktett zu erreichen.^[3] Dies führt häufig zur Koordination von Lewis-Basen, insbesondere durch koordinierende Lösungsmittel wie Ethern. Erst in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts gewannen Aluminiumorganen zunehmend an Interesse. Zuvor waren diese nur wenig erforscht, was unter anderem an der schlechten Zugänglichkeit etherfreier Organen lag. Dieses Problem konnte *Ziegler* im Jahr 1952 lösen, indem er $\text{Li}[\text{AlR}_4]$ ($\text{R} = \text{Ethyl, Propyl, Hexyl}$) mit AlCl_3 zu LiCl und dem entsprechenden Aluminiumalkyl (AlR_3) etherfrei umsetzte. Bei Aluminiumorganen mit

kleinen organischen Resten, wie beispielsweise AlMe_3 , kommt es durch Dimerisierung, unter Ausbildung von 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen, zu einer Stabilisierung.^[1] Eine wichtige Anwendung findet AlMe_3 als Ausgangsverbindung für das Reagenz Methylaluminoxan (MAO), welches eine zentrale Rolle als Cokatalysator für hochaktive *Ziegler-Natta*-Katalysatoren spielt.^[6,7] Im Jahr 2010 wurden über fünf Millionen Tonnen Polyolefine, insbesondere verschiedene Arten von Polyethylen, in kommerziellen Prozessen, unter Verwendung von MAO als Cokatalysator, hergestellt.^[6] Neben den Aluminiumtrialkylen rückten auch organische Aluminium-Heterocyclen zunehmend in den Fokus. 1962 gelang es *Polster* und Mitarbeitern, den ersten sechsgliedrigen Heterocyclen mit Aluminium als Heteroatom darzustellen (**Schema 1**).^[8]



Schema 1 Synthese des Aluminium-Heterocyclen **3**.^[8]

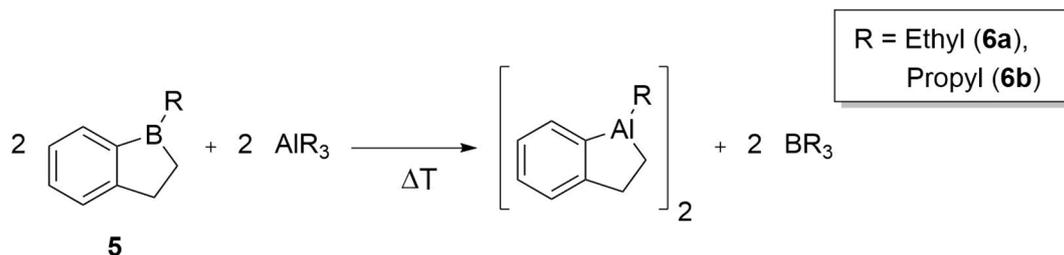
Die Reaktion konnte durch Zugabe von Aluminiumdibutylhydrid (**1**) mit 3,3-Dimethyl-1,4-pentadien (**2**) unter thermischen Reaktionsbedingungen ($160\text{ }^\circ\text{C}$), selektiv durchgeführt werden. Unter Freisetzen von gasförmigen Isobuten bildete sich der Heterocyclen **3**. Eine entscheidende Rolle für die erfolgreiche Synthese spielte das eingesetzte Dien **2**, welches durch die Methylgruppen in 3-Position isolierte Doppelbindungen aufweist. Eine Olefindimerisierung wird ebenfalls durch diese Methylgruppen sterisch verhindert. Eine Anwendung als Alkylierungsmittel konnten *Polster* und Mitarbeiter durch Umsetzung von **3** mit Di-*n*butyl-Zinnchlorid zum Zinn-Heterocyclen **4** zeigen (**Schema 2**).^[8]



Schema 2 Darstellung des Zinn-Heterocyclen **4** aus dem Aluminium-Heterocyclen **3**.^[8]

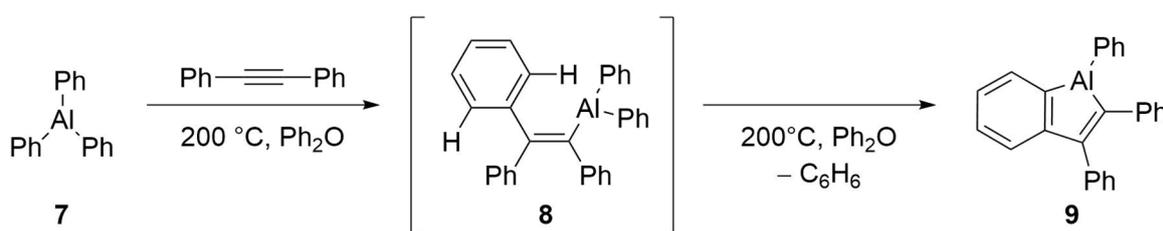
In demselben Jahr gelang es *Köster* und *Benedikt* weitere Aluminium-Heterocyclen, darunter Aluminaindane sowie -tetraline, darzustellen.^[9] Die fünf- und sechsgliedrigen Ringe konnten durch Austauschreaktionen zwischen Bor- und Aluminiumalkylen

synthetisiert werden. In **Schema 3** wird dies am Beispiel der Alkylaluminaindane veranschaulicht.



Schema 3 Darstellung von Aluminaindanen (**6a** und **6b**).^[9]

Das Ethyl- oder Propylboraindan **5** wurde mit Aluminiumtriethyl oder -propyl versetzt und anschließend erwärmt. Die Aluminaindane (**6a** und **6b**) liegen sowohl in Cyclohexan als auch in Benzol in dimerer Form vor.^[9] Die Reaktionsführung ist für die Tetraline identisch. Durch Zugabe von beispielsweise Pyridin (Py) zu den fünf- bzw. sechsgliedrigen Cyclen entstanden die Lewis-Säure-Base-Addukte in monomerer Form. Einen strukturellen Beweis der Indane erbrachten *Brauer* und *Krüger* im Jahr 1979 durch röntgenkristallographische Untersuchungen des Dimers des 1-Ethyl-3-methyl-1-aluminaindans, welches von *Köster et al.* zur Verfügung gestellt wurde.^[10] Der erste ungesättigte aluminiumhaltige Heterocyclus konnte ebenfalls im Jahr 1962 von *Eisch und Kaska* dargestellt werden.^[11] Die Reaktion von Triphenylaluminium (**7**) mit Diphenylacetylen in einer Diphenyletherlösung bei 200° führte zur Bildung von Benzol und zur Abscheidung eines gelben Niederschlags, der sich nach Kristallisation aus Toluol als 1,2,3-Triphenylbenzaluminol (**9**) herausstellte (**Schema 4**).



Schema 4 Darstellung von 1,2,3-Triphenylbenzaluminol (**9**).^[11]

Das dabei postulierte Addukt **8** konnte zwar nicht isoliert werden, reaktive Arylorganometalle (AlPh_3) sind jedoch in der Lage, an die Kohlenstoffdreifachbindung zu addieren, womit der Übergangszustand sehr wahrscheinlich ist.^[11] Mit der Synthese des Benzaluminols **9** legten *Eisch* und *Kaska* den Grundstein für die Klasse der Aluminole.

Einige Jahre später wurde die Chemie unter anderem von *Hoberg*, *Tokitoh* sowie *Braunschweig* und Mitarbeitern fortgeführt.^[12-14]

2 Heterocyclopentadiene der Gruppe 13

Die größte Anwendung finden vollständig ungesättigte, fünfgliedrige Ringsysteme, die ein Hauptgruppen- oder Übergangsmetallatom tragen, in organischen Kupplungsreaktionen.^[15] Dies wird wahrscheinlich am besten durch die einfachen Umwandlungen von Zirkonacyclopentadienen in eine Vielzahl von konjugierten cyclischen und acyclischen Verbindungen und ihre Fähigkeit, die Dieneinheit auf Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle zu übertragen, veranschaulicht. Dadurch kann ein breites Spektrum von ungesättigten Heterocyclen in einem einzigen Transmetallisierungsschritt erzeugt werden.^[16] Werden die Heterocyclopentadiene der Gruppe 13 betrachtet, so wird ein isoelektronisches System des Cyclopentadienyl-Kations (Cp^+) erhalten.

2.1 Borole als antiaromatische Modellsysteme

Das mit Abstand am bekanntesten und am besten untersuchte Metallol der Gruppe 13 stellt das Boracyclopentadien (*1H*-Borol) dar. Bei dem Austausch der CH^+ -Einheit des Cp^+ -Fragments mit einer BH -Einheit kommt es zu einer Symmetrierniedrigung von D_{5h} auf C_{2v} ^[17], welche zu einer Aufhebung der Grenzorbitaleartung und einem Singulett-Grundzustand für Borole führt (**Abbildung 1**).

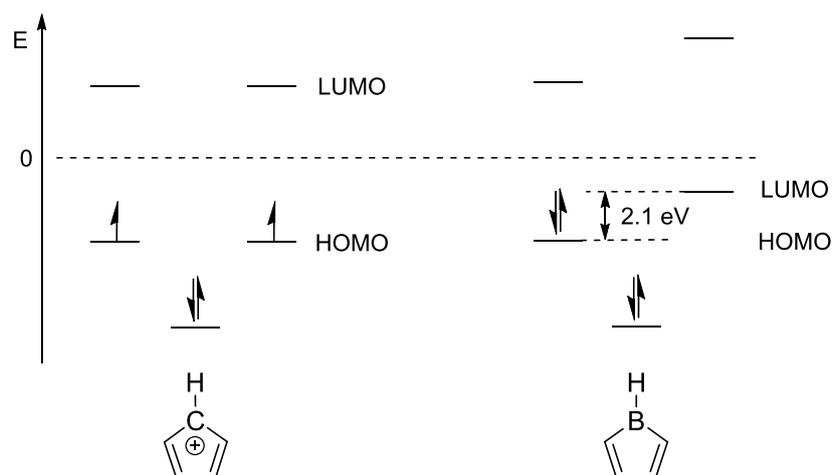
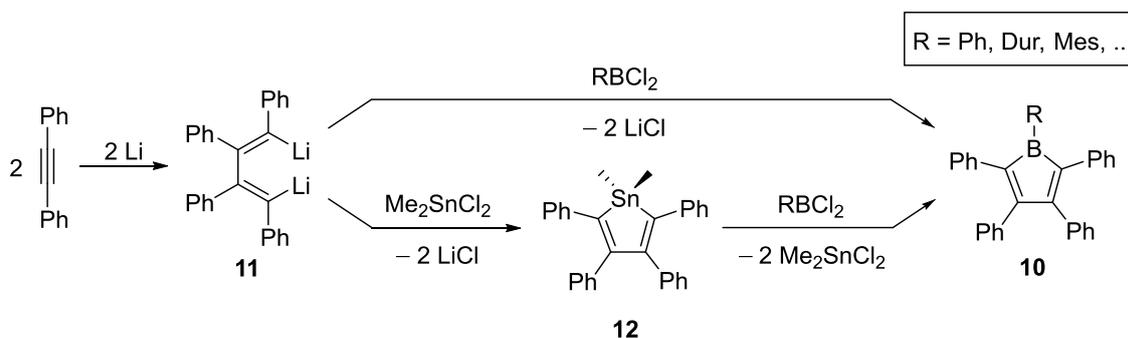


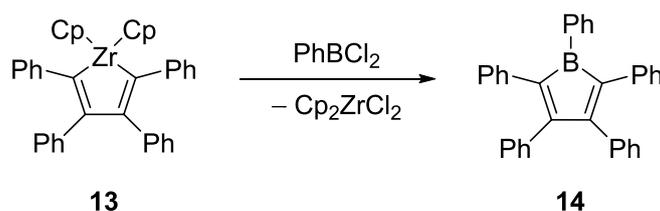
Abbildung 1 Korreliertes Molekülorbital-Schema des Cyclopentadienyl-Kations (links) und des theoretischen *1H*-Borols (rechts).^[17,18]

Aufgrund eines relativ kleinen HOMO-LUMO-Abstandes (2.1 eV) absorbieren Borole im sichtbaren Spektralbereich. Um eine Aussage über die Aromatizität bzw. Antiaromatizität der Heterocyclen zu treffen, eignen sich zum Beispiel die sogenannten NICS-Werte (NICS: *Nucleus-Independent Chemical Shift*).^[19] Diese quantenmechanisch berechneten Werte beruhen auf dia- bzw. paramagnetischen Ringstromeffekten und beschreiben entweder die Entschirmung (negativer NICS-Wert, aromatisch) oder die Abschirmung (positiver NICS-Wert, antiaromatisch) eines sich mittig oberhalb des Ringes befindlichen „Dummy“-Atoms. Berechnungen des Grundzustandes des hypothetischen 1*H*-Borols (NICS-Wert: $\delta = +17.2$ ppm)^[20] deuten eine Antiaromatizität an. Das erste freie, nicht-anellierte Borol konnte von *Eisch* und Mitarbeitern im Jahr 1969 dargestellt werden.^[21] In **Schema 5** werden zwei mögliche Darstellungsmethoden gezeigt, die sich über die Jahre hinweg etabliert haben.



Schema 5 Allgemeine Syntheserouten für Borole mit 2,3,4,5-Tetraphenyl-substituiertem Butadienrückgrat.^[21]

Aryl-substituierte 2,3,4,5-Tetraphenylborole (**10**) konnten ausgehend von Dilithiobutadien **11** entweder über eine Stannol-Zwischenstufe **12** und einen anschließenden Bor-Zinn-Austausch dargestellt werden oder über eine direkte Salzeliminierung mit RBCl_2 (R = Ph, Dur, Mes, ...).^[21] Im Jahr 1994 entwickelten *Fagan et al.* eine weitere Syntheseroute, welche über einen Bor-Zirkonium-Austausch abläuft (**Schema 6**).^[22]



Schema 6 Synthese von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**14**) über einen Bor-Zirkonium-Austausch.^[22]

Durch diese Methode ist eine Variation der Reste am Butadienrückgrat und damit beispielsweise die Darstellung von 1,2,3,4,5-Perfluoropentaphenylborol möglich.^[23] Der zuvor beschriebene kleine energetische HOMO-LUMO-Abstand bei Borolen sowie dessen Antiaromatizität führen zur Kombination eines aktivierten Butadienrückgrats mit einem Lewis-aciden Boratom, welche sich in unterschiedlichen generellen Reaktionsmustern ausdrücken. Dazu gehören der nukleophile Angriff von Lewis-Basen, die Reaktion mit Dienophilen sowie die Reduktion zu anionischen Verbindungen (**Abbildung 2**).^[17]

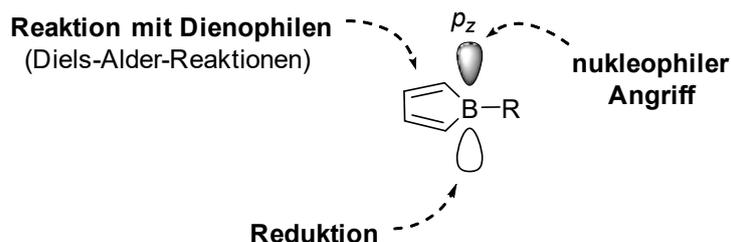
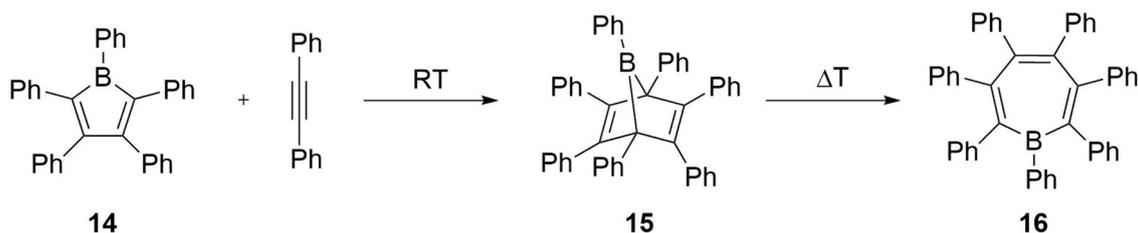


Abbildung 2 Übersicht über wesentliche Reaktionsmöglichkeiten von Borolen.^[17]

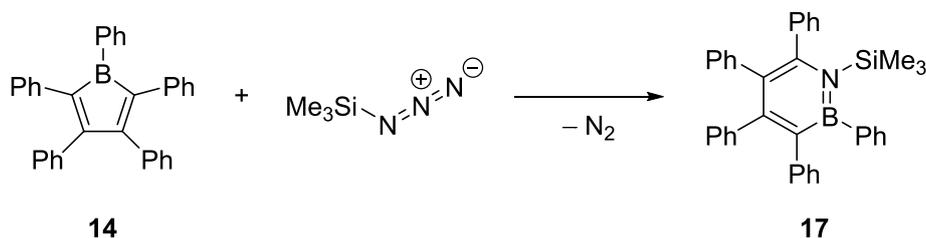
Durch die Adduktbildung mit einer Lewis-Base wird das p_z -Orbital am Boratom besetzt, wodurch es zur Aufhebung der Antiaromatizität und damit zu einer energetischen Stabilisierung kommt. Ein Lewis-Basen-Addukt gelang deshalb sogar mit den schwachen Lewis-Basen Kohlenstoffmonoxid^[24] und Acetonitril.^[23] Einen weiteren reaktiven Angriffspunkt stellt das Butadienrückgrat dar, welches mit Diarylalkinen Diels-Alder-Reaktionen eingehen kann. 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**14**) reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Diphenylacetylen zum symmetrisch substituierten Bicyclus **15**,^[25,26] der sich durch Erhitzen unter Abbau der Ringspannung zum Borepin **16** umlagert (**Schema 7**).



Schema 7 [4+2]-Cycloaddition von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**14**) mit Diphenylacetylen; und thermische Ringerweiterung zum Borepin **16**.^[25,26]

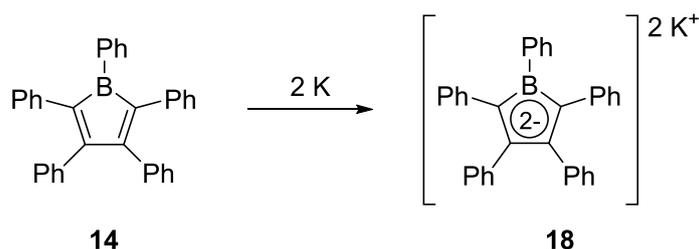
Ringerweiterungen des Borols konnten nicht nur durch Alkine erreicht werden, sondern auch durch Umsetzung mit 1,3-dipolaren Reagenzien wie Aziden.^[27] So reagierte in der von *Braunschweig et al.* 2014 etablierten Synthese Pentaphenylborol (**14**) mit

Trimethylsilylazid unter Freisetzung von elementarem Stickstoff zum 1,2-Azaborinin **17** (**Schema 8**).



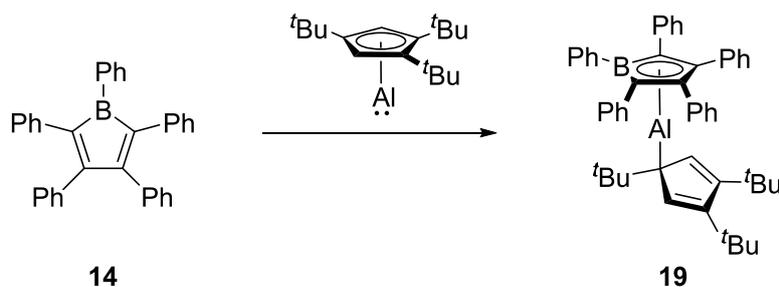
Schema 8 Darstellung des 1,2-Azaborinins **17** durch die Reaktion des Borols **14** mit Trimethylsilylazid.

Das dabei gebildete B=N-Fragment ist isoelektronisch zu einer C=C-Einheit, womit Azaborinine mit ihren 6π -Elektronen einen Aromaten nach Hückel darstellen.^[28] Mit einer berechneten Resonanzstabilisierungsenergie von $17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ kann das Azaborinin zwischen Pyrrol ($E_{\text{Resonanz}} = 21 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und Furan ($E_{\text{Resonanz}} = 15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) eingestuft werden.^[29] Durch die Reduktion eines neutralen Borols ist es ebenfalls möglich, dieses in ein stabileres aromatisches System zu überführen, welches aufgrund seiner 6π -Elektronen isoelektronisch zu einem Cyclopentadienylanion ist. Für die Reduktion werden dabei meist Alkalimetalle verwendet. So zeigten *Herberich* und Mitarbeiter bereits im Jahr 1980 die Reduktion von Pentaphenylborol **14** mit Hilfe von Kalium zu dem Boroldianion **18**,^[30] welches als η^5 -Ligand verwendet werden kann (**Schema 9**). Derartige Reduktionen laufen bereits bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit ab.



Schema 9 Reduktion des Borols **14** zum Dianion **18**.^[30]

Neben der Reduktion mit dem Alkalimetall Kalium, konnte auch durch Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol (**14**) mit der niedervalenten monomeren Aluminiumverbindung Al(I)Cp^{3t} (Cp^{3t} : 1,2,4-tris(*tert*-Butyl)cyclopentadienyl) eine Aromatisierung erreicht werden (**Schema 10**).^[31]



Schema 10 Darstellung eines Borolalankomplexes **19**.^[31]

Der BC_4 -Ring wird reduziert, wobei das Aluminiumzentrum als Reduktionsmittel fungiert und selbst zur Oxidationstufe III oxidiert wird. Während die Cp^{3t} -Gruppe η^1 -gebunden vorliegt, ist das Boroldianion in einer η^5 -Koordination an das Aluminiumzentrum gebunden. Neben den gezeigten Reaktivitäten sind noch viele weitere bekannt, wie beispielsweise die Reaktion mit elementarem Schwefel,^[32] Phosphanen^[33] sowie Nitronen^[34] und *N*-Oxiden.^[35] Während Borole bezüglich ihrer Eigenschaften und Reaktivität gut untersucht wurden, ist der Heterocyclus mit dem nächsthöheren Homologen Aluminium bisher wenig untersucht.

2.2 Synthese, Eigenschaften und Reaktivität von Aluminolen

Ein wesentlicher Unterschied zu den Borolen ist, dass das hypothetische *1H*-Aluminol eher einen Nichtaromaten mit einem berechneten NICS-Wert von $\delta = +6.4$ ppm darstellt (vgl. *1H*-Borol: $\delta = +17.2$ ppm).^[20] Dies liegt an dem schlechten Überlapp der Orbitale, die an der Al–C-Bindung beteiligt sind. Ursächlich dafür ist, dass die Orbitale des Aluminiumatoms in der dritten Periode einen radialen Knoten aufweisen.^[36] Dadurch sind die Valenz-p-Orbitale um 20-33% größer als die Valenz-s-Orbitale. Die Valenzorbitale des Aluminiumatoms erfahren somit eine stärkere s-p-Separierung. Im Vergleich dazu unterscheidet sich die relative radiale Ausdehnung der s- und p-Valenzorbitale des Kohlenstoffatoms lediglich um 10%. Neben der schwächeren Al–C-Bindung weist das *1H*-Aluminol einen größeren HOMO-LUMO-Abstand auf, wodurch die Elektronenanregung im Aluminol mit 4.1 eV (302.4 nm) nicht mehr im sichtbaren Spektralbereich liegt (**Abbildung 3**).^[13]

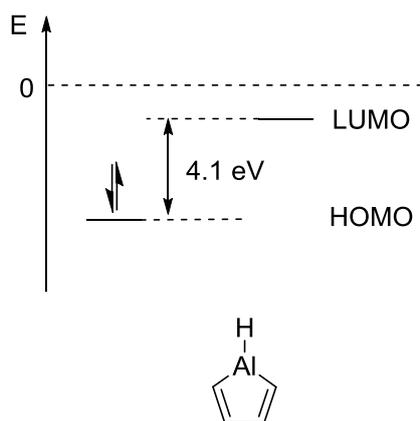
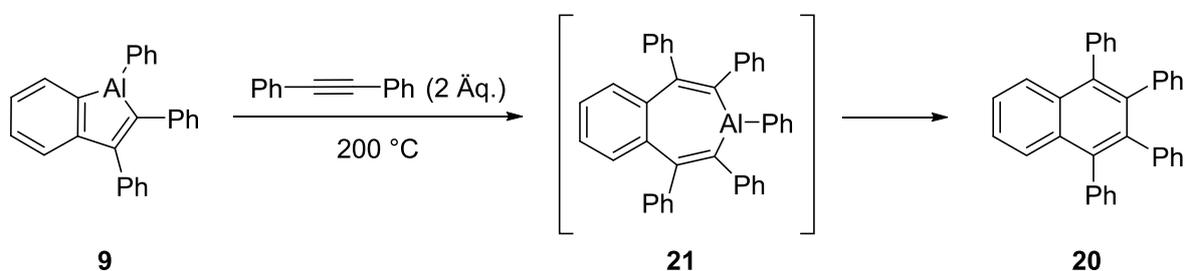


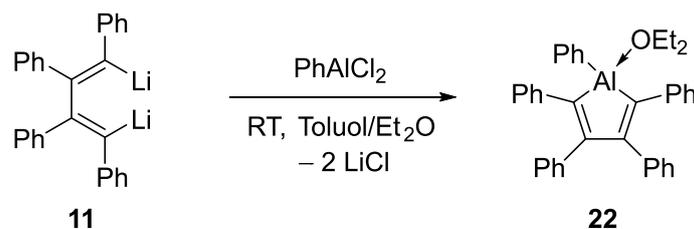
Abbildung 3 Grenzorbitalschema des 1H-Aluminols; (Funktional: B3PW91, Basissatz: 6-31G(d)).^[13]

Wie bereits im Kapitel I.1 beschrieben waren es *Eisch* und *Kaska*, die den synthetischen Zugang zu dem ersten Benzaluminol **9** ermöglicht haben. 1969 setzten *Eisch* und *Harrell* das anellierte Aluminol **9** mit zwei Äquivalenten Diphenylacetylen um, wodurch der Aluminiumcyclus nicht um eine C₂-Einheit erweitert wurde, sondern das Naphthalinderivat **20** isoliert wurde.^[37] Es wurde jedoch davon ausgegangen, dass das Aluminepin **21** ein Zwischenprodukt darstellte, es dann aber zur Extrusion der AlPh-Einheit kam (**Schema 11**).



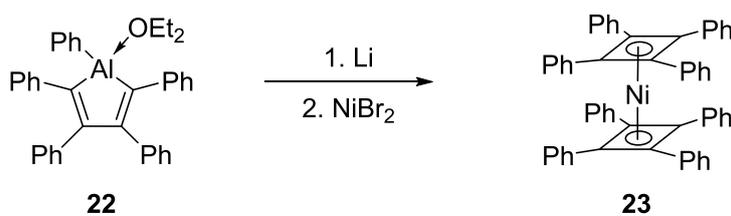
Schema 11 Reaktion von 1,2,3-Triphenylbenzaluminol **9** mit Diphenylacetylen.^[37]

Einige Jahre später gelang *Hoberg* und Mitarbeitern die erste Synthese eines nicht-anellierten Aluminols.^[12] Die Darstellung erfolgte mit einer doppelten Salzeleminierung, analog zu der für Borole bereits etablierten Vorgehensweise. 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiumbutadien (**11**) reagierte mit Phenylaluminiumdichlorid in Toluol unter Zugabe von Diethylether zum Diethylether-kordinierten Pentaphenylaluminol (**22**) (**Schema 12**).



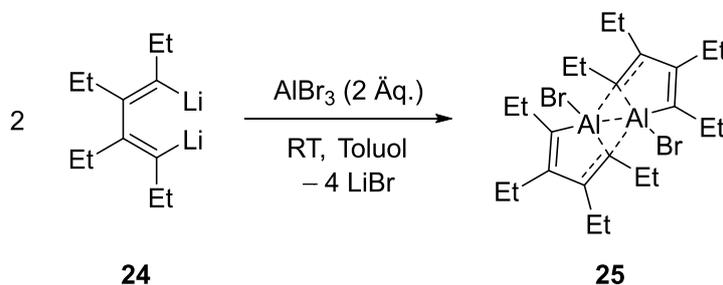
Schema 12 Darstellung des Diethylether-koordinierten Pentaphenylaluminols (**22**).^[12]

Das dargestellte Aluminol **22** etablierte sich als Ausgangsverbindung für den ersten binären sandwichartigen Cyclobutadienkomplex.^[38] Dabei wurde der Aluminiumcyclus **22** mit elementarem Lithium und Nickeldibromid umgesetzt. Unter Abspaltung der Aluminiumphenyleinheit konnten *Hoberg* und Mitarbeiter den binären Nickel-Cyclobutadienkomplex **23** als blaue Nadeln mit einer Ausbeute von 5% isolieren (**Schema 13**).



Schema 13 Darstellung des ersten Bis(cyclobutadien)-Komplexes (**23**).^[38]

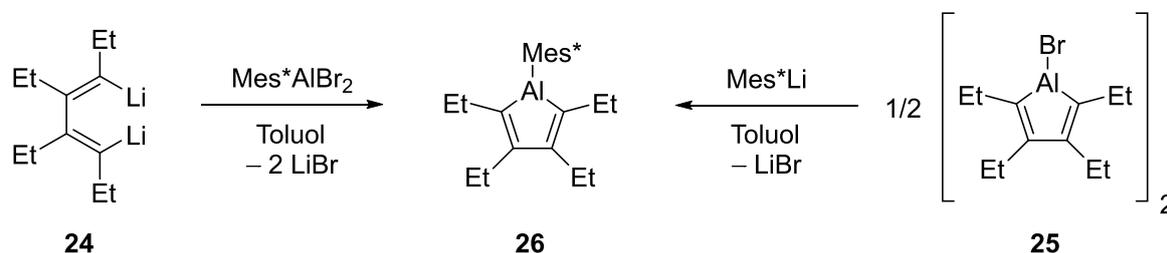
Weitere Aluminole, darunter auch das erste nicht-anellierte, lösungsmittelfreie Aluminacyclopentadien, wurden von der Gruppe um *Tokitoh* dargestellt. Die Umsetzung von Aluminiumtribromid mit 1,2,3,4-Tetraethyl-1,4-dilithiumbutadien (**24**) resultierte in der Bildung des im Festkörper dimeren Bromaluminols **25** (**Schema 14**).^[39]



Schema 14 Darstellung des Bromaluminol-Dimers (**25**).^[39]

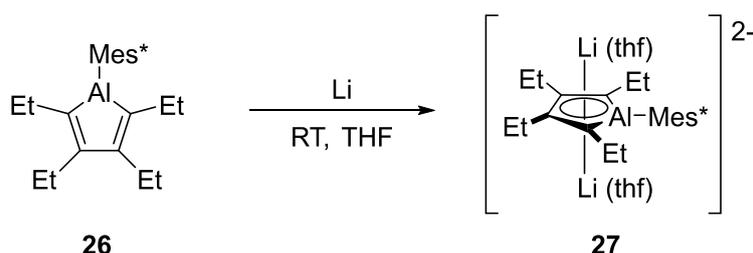
Durch Zugabe von Tetrahydrofuran (THF) oder dem *N*-heterocyclischen Carben 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IDipp) zu dem Bromaluminol **23** wurde das Dimer aufgebrochen und es entstand das jeweilige Lewis-Basen-Addukt.^[39,40]

Ausgehend von dem Halogenaluminol **25** konnten *Tokitoh et al.* durch eine einfache Salzeliminierung mit Mes^*Li ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-Tri-}t\text{-butylphenyl}$) zu dem $\text{Mes}^*\text{-Aluminol}$ **26** gelangen (**Schema 15**).^[39]



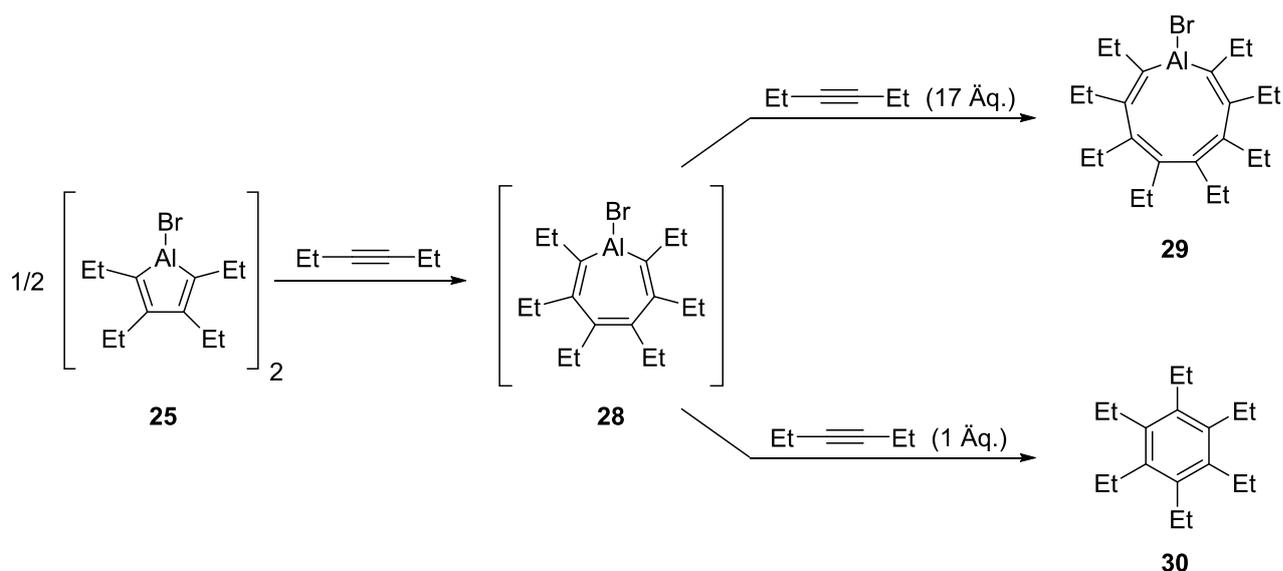
Schema 15 Synthesemöglichkeiten für $\text{Mes}^*\text{Aluminol}$ (**26**).^[39]

Alternativ ist die Darstellung von **26** auch über die doppelte Salzeliminierung durch Umsetzung von Tetraethyl-1,4-dilithiumbutadien (**24**) mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylaluminiumdibromid möglich. Der große sterische Anspruch des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Liganden ermöglicht die Darstellung einer monomeren lösungsmittelfreien Verbindung. Der sterische Anspruch wird auch bei der Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln, wie THF, deutlich, da diese nicht an das Aluminiumzentrum koordinieren können. *Tokitoh* und Mitarbeiter konnten ebenfalls Reaktivitäten von $\text{Mes}^*\text{-Aluminol}$ (**26**) bzw. Bromaluminol (**25**) gegenüber Lithium und 3-Hexin erforschen.^[13,41] Die Reduktion des Aluminaheterocyclus **26** erfolgte analog zu den Borolen. Jeweils ein Lithiumkation befindet sich ober- und unterhalb des planaren Rings und liegt η^5 -artig von dem AlC_4 -Ring gebunden vor (**Schema 16**).^[13]



Schema 16 Reduktion des $\text{Mes}^*\text{-Aluminols}$ (**26**) zum Dianion (**27**).^[13]

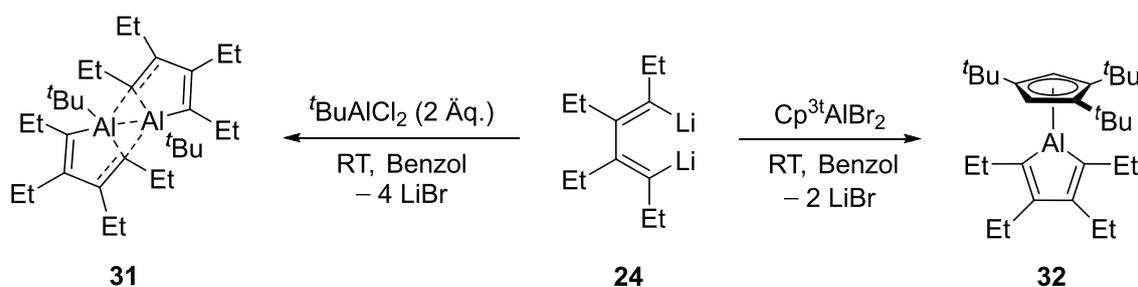
Die Bindungslängen des Butadienrückgrats gleichen sich nahezu vollständig aneinander an. Des Weiteren verdeutlicht der berechnete NICS-Wert ($\delta = -15.0$ ppm) eine deutliche Tendenz zur Aromatizität für das Dianion **27** (vgl. **26**: $\delta = +2.8$). Bei der Reaktion des Bromaluminols (**25**) gegenüber dem Alkin 3-Hexin ist die Produktbildung abhängig von der Stöchiometrie (**Schema 17**).^[41]



Schema 17 Ringerweiterung von Bromaluminol (**25**) mit Diethylacetylen.^[41]

Ein deutlicher Überschuss an 3-Hexin ergab den neungliedrigen Aluminiumheterocyclus **29** durch die Insertion zweier Alkin-Einheiten. Bei Zugabe von lediglich zwei Äquivalenten kam es ebenfalls zu einer Ringerweiterung, allerdings zudem zum Ausschluss der AlBr-Einheit und damit zur Bildung des Benzolderivats **30**, wobei der neungliedrige aluminiumhaltige Cyclus **29** nur in Spuren gefunden wurde. Durch quantenmechanische Berechnungen konnte das siebengliedrige Aluminepin **28** als Übergangszustand identifiziert werden.

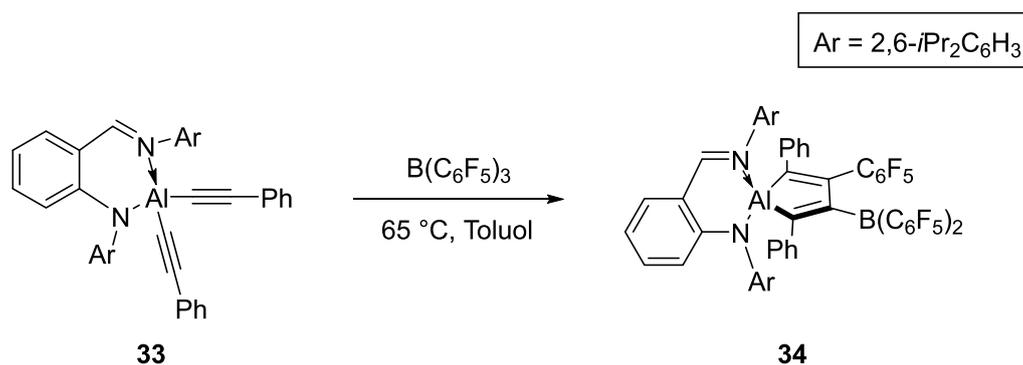
Zusätzlich zu den bereits dargestellten Aluminolen konnten *Braunschweig* und Mitarbeiter zwei weitere Aluminacyclen darstellen.^[14] Die Darstellung der Aluminolderivate erfolgte wiederum über die doppelte Salzeliminierung durch Umsetzen von Tetraethyl-1,4-dilithiumbutadien (**24**) mit *tert*-Butylaluminiumdichlorid ($t\text{BuAlCl}_2$) bzw. 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl-Aluminiumdibromid ($\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$) (**Schema 18**).^[14]



Schema 18 Darstellung des $t\text{Bu}$ -Aluminols (**31**) und des Cp^{3t} -Aluminols (**32**).^[14]

Das entstandene *tert*-Butylaluminol (**31**) liegt dabei analog zu dem Bromaluminol (**25**) dimer im Festkörper vor. Das Cp^{3t}-Aluminol (**32**) dagegen kann als monomere Struktur im Festkörper isoliert werden. Der fünfgliedrige Ring (**32**) ist nicht vollständig planar und nimmt eine leicht verdrehte Konformation an. Während die Aluminole **30** und **32** bei Raumtemperatur keine Adduktbildungen mit Tetrahydrofuran eingingen, bildete sich ein stabiler Lewis-Säure-Base-Komplex zwischen Cp^{3t}-Aluminol (**32**) und 2-Dimethylaminopyridin (DMAP).

Kürzlich konnten die Synthesemöglichkeiten der Aluminole von Roesky und Mitarbeitern durch eine Variante ergänzt werden.^[42] Hierbei wird die durch einen *N,N*-Chelatliganden stabilisierte Dialkynylaluminiumverbindung **33** mit der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran umgesetzt. Dieser Reaktionstyp verläuft über einen stufenweise ablaufenden Organoborierungmechanismus und ist bereits für einige andere Heterocyclopentadienylverbindungen, wie zum Beispiel Silole,^[43] Stannole^[44] und Plumbole^[45] bekannt.



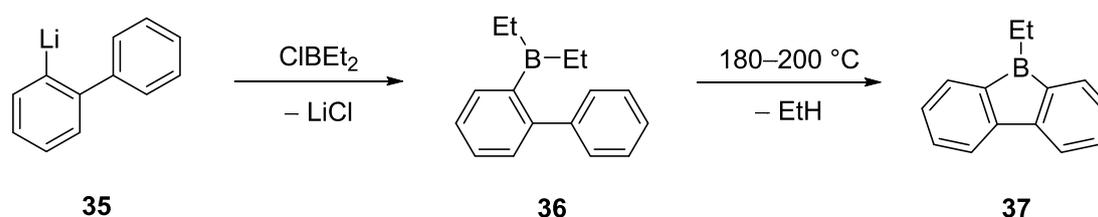
Schema 19 Reaktion des Aluminiumdialkynyls, eingeschlossen von einem β -Diketiminatoligand, mit $B(C_6F_5)_3$ zur Bildung des Aluminols **34**.^[42]

3 Heterofluorene der Gruppe 13

3.1 Borafluorene

Aufgrund der größeren Stabilität rückten neben den klassischen Borolen zunehmend die benzanellierte Borole in den Fokus der Forschung. 9-Borafluorene bestehen aus einem tricyclischen System mit einem BC_4 -Ring mit zwei kondensierten Aren-Gruppen.^[46] Diese Moleküle können als polycyclische Varianten von Borolen mit erweiterter Konjugation angesehen werden, da sowohl Borole als auch 9-Borafluorene einen antiaromatischen ungesättigten BC_4 -Ring mit vier π -Elektronen enthalten. Alternativ können 9-Borafluorene als Bor-dotierte Fluorene beschrieben werden, bei denen das tetraedrische Kohlenstoffzentrum, das die Biphenyleinheit verbindet, durch ein trigonal-planares Bor-Zentrum mit einem vakanten p-Orbital ersetzt ist. Die erweiterte Konjugation und der antiaromatische Zustand der 9-Borafluorene erzeugen einzigartige optoelektronische Eigenschaften und eine vielfältige Reaktivität.^[47] Die Bindungslängenalternanz bei 9-Borafluorenen ist im Gegensatz zu den nicht-anellierten Borolen bezüglich des BC_4 -Rings stärker ausgebildet. Ursächlich dafür ist eine strukturelle Besonderheit des Fluorenrückgrats. Polycyclische Kohlenwasserstoffe neigen dazu, sogenannte Clar-Sextette auszubilden.^[48] Clars Regel besagt, dass die Aromatisierung der beiden anellierten Benzolringe mit je einem Elektronensextett von $(4n+2)$ π -Elektronen günstiger ist als eine Delokalisierung der insgesamt 12 π -Elektronen. Eine derartige Delokalisation hätte eine Antiaromatisierung zur Folge.^[49]

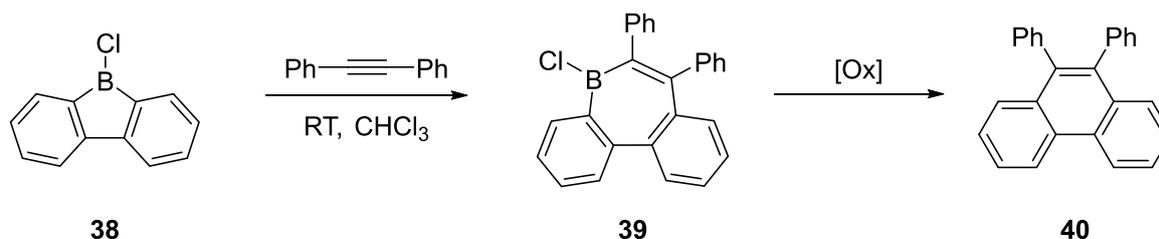
Das erste Borafluoren konnte von *Köster et al.* dargestellt werden.^[50] Durch starkes Erhitzen von 2-Biphenyldialkylboranen (**35**), welche aus 2-Lithiumbiphenyl (**36**) und Dialkylchlorboranen zugänglich sind, wird ein Alkanrest abgespalten und es entstehen die gewünschten 9-Alkylborafluorene (**Schema 20**).



Schema 20 Darstellung der ersten Borafluorene am Beispiel des 9-Ethylborafluorens (**37**).^[50]

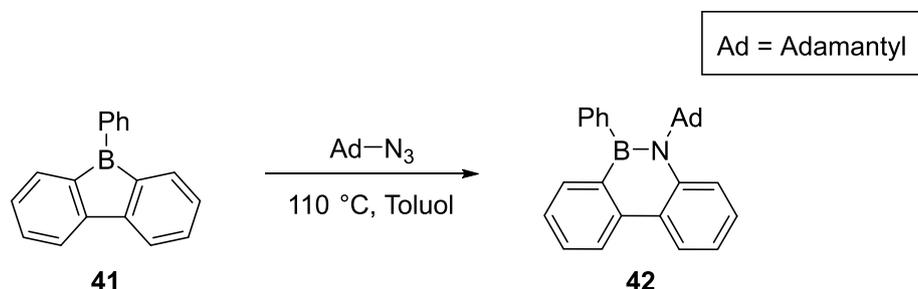
Über die Jahre wurden verschiedene Darstellungsmethoden für Borafluorene entwickelt, darunter intramolekulare Ringschlussreaktionen ausgehend von Organoboronsäureestern.^[46,51] Zudem erwies sich 2,2'-Dilithiobiphenyl nach Zugabe von Bortrihalogeniden als nützliche Vorstufe für 9-Chlor- bzw 9-Bromborafluorene.^[52] Eine weitere Methode zur Darstellung der 9-Halogenborafluorene ist eine von *Narula* und *Nöth* entwickelte Transmetallierungsreaktion von 9-Quecksilberfluorenen mit BCl_3 oder BBr_3 sowie BI_3 .^[53] Ausgehend von diesen 9-Halogenborafluorenen ergab sich eine weitere effiziente Methode zur Diversifizierung des Substituenten am Boratom. Die Borafluoreneinheit ist bereits gebildet und es erfordert nur noch geeignete Aryllithium-Verbindungen für einen Austausch des Halogens mit dem Aryl-Substituenten.^[54] Die Triebkraft der Reaktion bildet dabei die Eliminierung des anorganischen Salzes. Durch die zahlreichen Darstellungsmethoden wuchs die Datenbank der Borafluorenderivate stark an. Ebenso wie die 9-Quecksilberfluorene bewährten sich auch benzanellierte Stannole als Ausgangsverbindungen.^[55] Die anschließende Transmetallierungsreaktion erfolgte analog der von *Narula* und *Nöth* entwickelten Methode.

Neben den verschiedenen Synthesevarianten ist zudem schon eine Vielzahl an Reaktivitäten bekannt. Abgesehen von Insertionsreaktionen sind vor allem die Redoxeigenschaften hervorzuheben. *Fukushima* und Mitarbeiter konnten beispielsweise Diphenylacetylen in eine Reihe von Borafluorenen insertieren und so einen sieben-gliedrigen Ring generieren.^[56] So konnte aus dem 9-Chlorborafluoren (**38**) das Dibenzoborepin **39** erhalten werden (**Schema 21**). Mechanistischen Studien zufolge erfolgt zunächst eine π -Bindung ausgehend von dem Alkin an das Boratom unter anschließender endocyclischer B–C-Bindungsspaltung, welche die Insertion der Alkin-C₂-Einheit zur Folge hat. Wurde der gebildete siebengliedrige Ring dann mit einem Einelektronenoxidationsmittel umgesetzt, so erfolgte ein Ausschluss der B–Cl-Einheit und die Entstehung von 9,10-Diphenylphenanthren (**40**) resultierte.



Schema 21 Ringinsertionsreaktion mit Diphenylacetylen am Beispiel des 9-Chlorborafluorens (**38**).^[56]

Durch Umsetzung von Borafluorenen mit Aziden kann ebenfalls eine Insertion beobachtet werden. Die Reaktivitätsstudien dazu wurden von den Gruppen um *Martin* und *He* maßgeblich geprägt. Die Reaktion von 9-Phenylborafluoren mit 1-Azidoadamantan resultierte in der Entstehung des 9,10-Azaboraphenanthrens **42** (**Schema 22**).^[57]

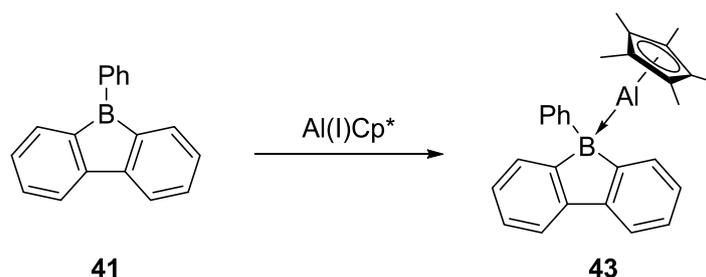


Schema 22 Reaktion von 9-Phenylborafluoren (**41**) mit Adamantylazid.^[57]

Dabei insertierte das α -Stickstoffatom in die endocyclische B–C-Bindung unter Freisetzung von Distickstoff. Ein analoges 9,10-Azaboraphenanthren isolierten *He* und Mitarbeiter durch die Reaktion von 9-Phenylborafluoren mit Mesitylazid.^[58] Lediglich die Reaktion von Phenylazid mit 9-Phenylborafluoren wich von dem bisherigen Reaktionsschema ab. Hierbei insertierte anstelle des α -Stickstoffatoms das Stickstoffatom in γ -Position. Die N_3 -Einheit blieb dabei intakt.

Bei Betrachtung der Reduktionseigenschaften spielen die Molekülorbitale eine große Rolle, da durch eine Reduktion das LUMO besetzt wird. Die Aromatizität ist bei den Borafluorenen in den Phenylringen lokalisiert, weshalb das LUMO hauptsächlich dem Boratom zugeordnet ist und nicht wie bei den Borolen der $\text{C}_\alpha\text{-B-C}_\alpha$ -Einheit.^[59] Daraus resultiert ebenfalls, dass die Antiaromatizität der zentralen BC_4 -Einheit in den Borafluorenen aufgrund der Phenylringe nicht so stark ausgeprägt ist wie in den Borolen. Durch zwei zusätzliche Elektronen wird der aromatische Charakter der Phenylringe im Rückgrat gestört, denn die π -Elektronen der flankierenden Phenylgruppen interagieren mit denen im C_4B -Ring. Durch Reduktion mit Hilfe eines starken Reduktionsmittels wie Lithium gelang es unter anderem *Wehmschulte* und Mitarbeitern dennoch eine dianionische Spezies mit η^5 -Bindungsmodus zu isolieren.^[60] Die veränderten elektronischen Eigenschaften der Borafluorene im Gegensatz zu nicht-anellierten Borolen zeigen sich auch bei der Reaktion mit einer von *Schnöckel* und Mitarbeitern dargestellten Aluminium(I)-Verbindung. Das Tetramer $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ kann entweder als Lewis-Base reagieren, wobei es seine Oxidationsstufe I beibehält oder als Reduktionsmittel, wobei es

selbst zum Aluminium(III) oxidiert wird.^[61] Bei der Reaktion des 9-Phenylborafluorens (**41**) mit dem Tetramer $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ kommt es immer zu einem η^1 -Bindungsmodus an das Borzentrum (**Schema 23**).^[59] Dies liegt unter anderem auch an dem größeren sterischen Anspruch des benzanellierten Systems. Das Cp^*Al -Fragment fungiert bei den anellierten Borolen also nur als Elektronenpaar-Donor und nicht als Reduktionsmittel. Bei den nicht-anellierten Borolen wurde Aluminium(I) zu Aluminium(III) oxidiert und der C_4B -Ring wurde durch zwei zusätzliche Elektronen reduziert, wobei nach der Hückel-Regel ein aromatischer Zustand vorliegt.

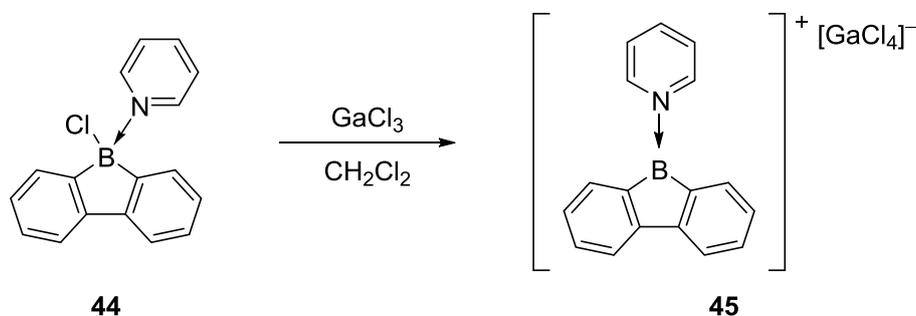


Schema 23 Bildung des Lewis-Basen-Addukts **43** mit Al(I)Cp^* .^[59]

Neben der möglichen Darstellung dianionischer Spezies, gelang es *Gilliard* und Mitarbeitern neutrale Borafluoren-Radikale zu generieren.^[46,62] Als Ausgangsmaterial diente das NHC- sowie CAAC-Addukt (NHC: N-heterocyclische Carbene, CAAC: cyclisches Alkyl(amino)carben) des 9-Bromborafluorens, welches mit äquimolaren Mengen KC_8 reduziert wurde. Die entstehenden Radikale zeigten je nach Lewis-Base veränderte Spindichteverteilungen. Während das ungepaarte Elektron bei der NHC-stabilisierten Spezies hauptsächlich über das 9-Borafluorengerüst delokalisiert ist, befindet sich bei der CAAC-stabilisierten Verbindung signifikante Spindichte auf dem Carbenliganden. Dies ist auf die bessere π -Akzeptorfähigkeit des CAAC-Liganden zurückzuführen.^[63] Kürzlich berichteten *Gilliard* und Mitarbeiter von dem ersten isolierten und strukturell charakterisierten 9-Carben-9-Borafluoren-Monoanion.^[64] Das CAAC-stabilisierte 9-Bromborafluoren wurde mit einem Überschuss an Lithiumnaphthalid, Natrium oder Kaliumgraphit versetzt. Zunächst zeigte eine Violett-färbung die Entstehung des korrespondierenden Radikals an. Erst durch starkes Rühren über Nacht färbte sich die Lösung tiefrot, woraus das Borafluoren-Monoanion isoliert werden konnte.

Zusätzlich zu möglichen Reduktionen an Borafluorenen berichteten *Narula* und *Nöth* 1985 über die Darstellung von 9-Borafluorenium-Kationen.^[53] Die Halogenabstraktion gelang beispielsweise am Pyridin-stabilisierten 9-Chlorborafluoren (**44**) durch Zugabe

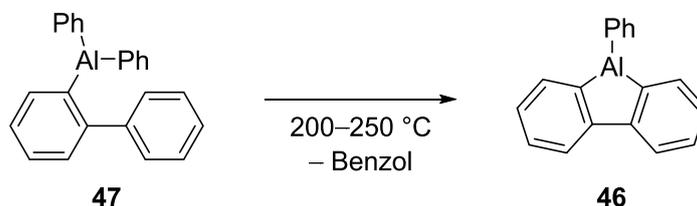
der Lewis-Säure Galliumtrichlorid. Das dabei entstandene Borafluorenium-Kation **45** trägt Tetrachlorgallat als Gegenion (**Schema 24**). In jüngerer Zeit gelang es *Wilson, Gilliard* und Mitarbeitern weitere Carben-stabilisierte 9-Borafluorenium-Kationen aus 9-Bromborafluorenen zu erzeugen.^[65]



Schema 24 Synthese des 9-Borafluorenium-Kations **45**.^[53]

3.2 Aluminafluorene

Die zum Borafluoren analoge aluminiumhaltige Verbindung ist bislang kaum untersucht. Obwohl deren erste Darstellung schon 1962 von *Eisch* und *Kaska* durchgeführt wurde,^[11,66] wurden die Aluminafluorene erst im Jahr 2014 von den Gruppen um *Chujo* und *Tanaka* wieder aufgegriffen.^[67,68] Das in den 1970er Jahren von *Eisch* und *Kaska* synthetisierte anellierte Aluminafluoren stellte das 9-Phenylaluminafluoren (**46**) dar (**Schema 25**). Die Synthese war ausgehend von *o*-Biphenylyldiphenylaluminium (**47**) durch Erhitzen auf über 200 °C unter Abspaltung von Benzol möglich.^[11,66] Ein Strukturbeweis von **46** konnte nicht erhalten werden, dafür bestätigte eine Elementaranalyse der Verbindung den entsprechenden prozentualen Aluminiumgehalt von 10.52% (berechnet: C₁₈H₁₃Al: Al, 10.12%).



Schema 25 Darstellung des ersten Aluminafluorens **46**.^[11,66]

Röntgenkristallographisch konnte die Verbindungsklasse der 9-Aluminafluorene erstmals 2014 von *Chujo, Tanaka* und Mitarbeitern untersucht werden.^[67,68] Die Synthese der vierfach- (**48**) und fünffach- (**49**) Aluminium-koordinierten 9-Aluminafluorene

erfolgte ausgehend von 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit dem entsprechenden Arylaluminiumdichlorid unter doppelter Lithiumchlorid-Eliminierung (**Abbildung 4**). Durch den Einsatz von chelatisierenden, sterisch anspruchsvollen Liganden (2,4-Di-*tert*-butyl-6-[(dimethylamino)methyl]phenyl und 2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]phenyl) wird das Aluminiumzentrum stabilisiert.

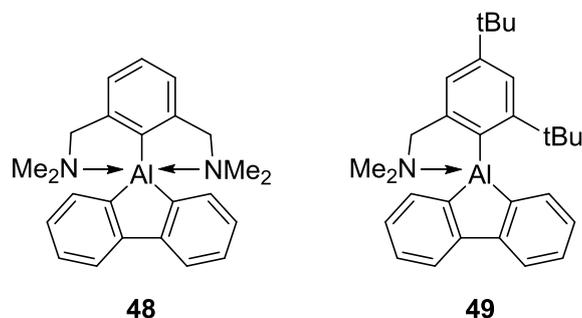


Abbildung 4 Darstellung von 4-fach (**48**) und 5-fach-Aluminium-koodinierten (**49**) Aluminafluorenen.^[67,68]

Die 9-Aluminafluorene wurden auf deren photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht und mit 9-Borafluorenen, 9-Gallafluorenen sowie 9-Indafluorenen verglichen.^[68] Ein Problem bei der Analyse von photophysikalischen Eigenschaften war die Instabilität der 9-Aluminafluorene an Luft und Wasser. Trotz der stabilisierenden Substituenten konnten die Verbindungen nur unter Inertgas gehandhabt werden. Die Untersuchungen ergaben energetisch höhere Emissionen (um 360 nm) von 9-Borafluorenen und 9-Aluminafluorenen mit einer Lebensdauer von 5 ns, welche auf Fluoreszenz zurückzuführen sind und energetisch niedrigere Emissionen von 9-Gallafluorenen und 9-Indafluorenen (490 nm) mit Lebensdauern von 50 μ s, die Phosphoreszenz zugeordnet werden konnten. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Beitrag der Phosphoreszenz durch den Schweratomeffekt verstärkt wurde. Die Reaktivität der 9-Aluminafluorene blieb dagegen bislang komplett unerforscht.

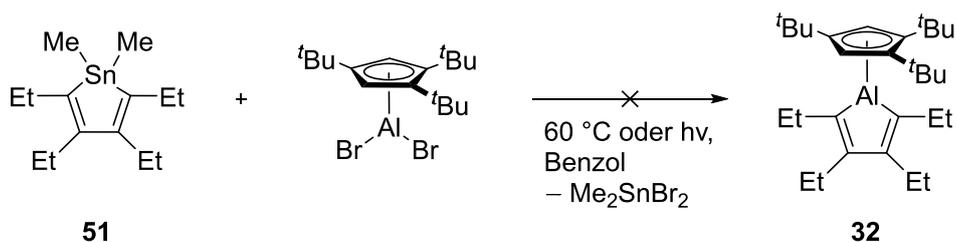
II Ergebnisse und Diskussion

1 Aluminole

1.1 Darstellung von Aluminolen

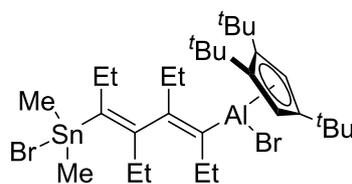
Für die Darstellung von Aluminacyclopentadienen wurden bisher verschiedene Syntheserouten etabliert.^[37] Eine davon ist, wie bereits in der Einleitung beschrieben, die doppelte Salzeliminierung, wobei Dilithio(1,2,3,4-tetraethyl)butadien mit RAlBr_2 (R : Mes^* , Cp^{3t}) umgesetzt wurde.^[13,69] Auch die einfache Salzeliminierung, beschrieben von *Tokitoh et al.*, führte zu dem gewünschten Mes^* -Aluminol (**26**).^[70] Hierbei reagierte das Bromaluminol (**25**) mit dem entsprechenden Mes^*Li . Ein großer Vorteil der einfachen Salzeliminierung ist, dass RAlBr_2 (R = Alkyl, Aromat, Cp) nicht dargestellt werden muss, sondern direkt das leichter zugängliche RLi eingesetzt werden kann. Neben diesen beiden Möglichkeiten konnte, für die Darstellung von Cp^{3t} -Aluminol (**32**), auch das Zirkonol **50** als Ausgangsverbindung eingesetzt werden.^[69] Die Zugabe von $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ resultierte in einer Salzeliminierung wobei das Cp^{3t} -Aluminol (**32**) entstand. Für diese Methode spricht die schnellere Synthese des Zirkonols **50** als Ausgangsverbindung. Die alternativen Syntheserouten erforderten zunächst die Synthese von Diido(1,2,3,4-tetraethyl)butadien aus dem Zirkonol **50**, welches dann durch Zugabe von *tert*-Butyllithium zu dem Dilithio(1,2,3,4-tetraethyl)butadien reagierte. Gegen diese Darstellung spricht die sehr geringe Ausbeute von 17%, da die Abtrennung des Salzes Cp_2ZrBr_2 von dem Aluminol **32** ein großes Hindernis darstellte.

Aufgrund der bisher nur schlechten Ausbeuten bei der Umsetzung von dem Zirkonol **50** mit $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ sollte eine alternative Syntheseroute für Verbindung **32** gefunden werden. Hierbei sollte die Stannolroute, welche bereits bei den Borolen etabliert ist, ein vielversprechender Weg sein (**Schema 26**).



Schema 26 Versuch der Darstellung von Cp^{3t} -Aluminol (**32**).

Diese Route profitiert von der leichten Abtrennbarkeit des Nebenprodukts Me_2SnBr_2 im Hochvakuum. Die Darstellung des literaturbekannten Stannols **51** erfolgte durch Zugabe von Me_2SnCl_2 und CuCl zum Zirkonol **50**.^[71] Bei der Umsetzung des Stannols **51** mit $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ wurde bei Raumtemperatur kein Umsatz detektiert und es konnten lediglich die beiden Edukte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Erst durch Erhitzen der Reaktionslösung konnte eine Umsetzung durch die Bildung neuer Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Das analoge Spektrum wurde bei photolytischer Reaktionsführung erhalten. Das Spektrum zeigt sowohl neue Triplett- als auch Quartettresonanzen, welche den Ethylgruppen zugeordnet werden können. Diese überlagern jedoch stark mit den Resonanzen des Edukts **51**, sodass keine genaue Aussage über die Stöchiometrie getroffen werden konnte. Auch für die Wasserstoffatome der *tert*-Butyl-Gruppen können neue Resonanzen beobachtet werden. Eine weitere neue Resonanz bei 0.06 ppm mit charakteristischen Satelliten deutet auf eine gebildete Zinnspezies hin. Diese Resonanz stimmte allerdings nicht mit der erwarteten Resonanz bei 0.5 ppm überein, welche dem freigesetzten Me_2SnBr_2 entsprechen würde. Auch die Bildung des Cp^{3t} -Aluminols (**32**) kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Je länger die Lösung bei 60 °C erhitzt oder mit UV-Licht bestrahlt wurde, desto mehr Umsatz konnte NMR-spektroskopisch beobachtet werden. Nach drei Tagen war keine weitere Veränderung zu erkennen und es resultierte ein Gemisch aus den Edukten und der neugebildeten Spezies. Die neue, weiterhin farblose, Substanz konnte bisher nicht isoliert werden. Ferner ist unklar, warum die Reaktion nicht vollständig abläuft. Ein möglicher Produktvorschlag ist in **Abbildung 5** gezeigt.

**52****Abbildung 5** Mögliches Reaktionsprodukt **52**.

Die Verbindungen **52** kann die veränderten Resonanzen erklären, jedoch nicht die unvollständig ablaufende Reaktion. Ob im Falle der Verbindung **52** das gezeigte *E*-Konformer oder das *Z*-Konformer erhalten wird, kann aufgrund der stark überlagerten Resonanzen der Ethylgruppen nicht aufgeklärt werden.

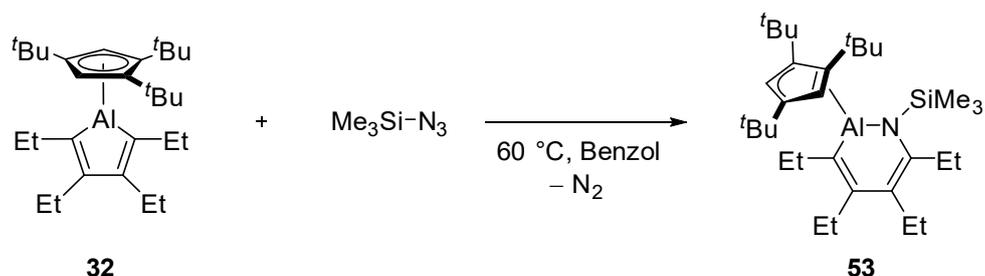
1.2 Reaktivitäten von Aluminolen

1.2.1 Ringerweiterung von Aluminolen mit organischen Aziden

Abgesehen von der Lewis-Säure-Base-Chemie ist die Reaktionschemie der Aluminacyclopentadiene, im Gegensatz zu den borhaltigen Analoga dieses Systems, kaum untersucht. Bezüglich Ringerweiterungsreaktionen ist dabei nur eine Darstellung von *Tokitoh et al.* bekannt.^[41] Im Jahr 2015 berichtete die Gruppe von der Isolierung eines neungliedrigen Aluminacyclus durch Reaktion des Bromaluminols (**25**) mit einem Überschuss an 3-Hexin. Die Verwendung von nur zwei Äquivalenten Alkin führte zur Bildung des C–C-Kupplungsprodukts, Hexaethylbenzol.

Um weitere Details über Ringerweiterungsreaktionen mit Aluminolen zu erhalten, wurde die Reaktivität gegenüber organischen Aziden getestet. Dabei sollten stabile Aluminium-Stickstoff-Heterocyclen erhalten werden, welche strukturelle Analoga zu den 1,2-Azaborininen wären. Dies ist eine aufstrebende Klasse von Verbindungen mit potenziellem Nutzen als therapeutische Wirkstoffe, Katalysatoren und Komponenten in funktionellen Materialien.^[72]

Zunächst wurde das Trimethylsilylazid mit dem Cp^{3t}-Aluminol (**32**) umgesetzt.^[14] Erst bei Erhitzen der Lösung in deuteriertem Benzol auf 60 °C war eine Reaktion im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten. Aus der ursprünglich symmetrischen Verbindung entstand eine unsymmetrische Spezies. Dies ist aus der Aufspaltung der zwei Triplettresonanzen in nun insgesamt vier Triplettresonanzen zu erkennen, die jeweils die CH₃-Gruppe der Ethylgruppen im Rückgrat darstellen. Anhand des CH₂-Fragments war dies nicht eindeutig zu erkennen, da beide Quartetts des Edukts nun in eine sehr breite Resonanz übergingen. Neben den Resonanzen des Rückgrats weisen auch die Resonanzen der Protonen an der Cp^{3t}-Einheit eine Veränderung auf. Die Resonanz der Wasserstoffatome direkt am Cp-Ring liegt bei 6.25 ppm und ist im Vergleich zum Edukt (**32**: $\delta = 6.60$ ppm) um 0.35 ppm hochfeldverschoben. Dies weist auf eine Insertion des Stickstoffatoms in die Al–C-Bindung hin und ist vermutlich auf dessen +M-Effekt zurückzuführen. Die Resonanzen der Methylgruppen an der Silylgruppe sind um 0.34 ppm tieffeldverschoben ($\delta = 0.28$ ppm). Dies spricht für eine Insertion eines Nitrens und die Abspaltung von Distickstoff, da so die Elektronendichte zu den benachbarten Methylgruppen herabgesetzt wird (**Schema 27**).



Schema 27 Reaktivität **32** gegenüber $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$.^[14]

Verbrennungs- und Röntgenstrukturanalysen bestätigen den durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum angenommenen Aufbau. Die Festkörperstruktur, wie sie in **Abbildung 6** dargestellt ist, zeigt das Produkt der formalen Trimethylsilylnitren-Insertion in die endocyclische Al–C-Bindung. Die Verbindung **53** konnte durch Umkristallisieren in Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als farbloser, kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 61% erhalten werden. Der resultierende sechsgliedrige Aluminacyclus **53** nimmt eine verzerrte Boots-konformation mit alternierenden Einfach- ($d(\text{C2-C3}) = 1.501(2)\text{ \AA}$) und Doppelbindungen ($d(\text{C1-C2}) = 1.358(2)$ und $(\text{C3-C4}) = 1.359(2)\text{ \AA}$) an.^[14]

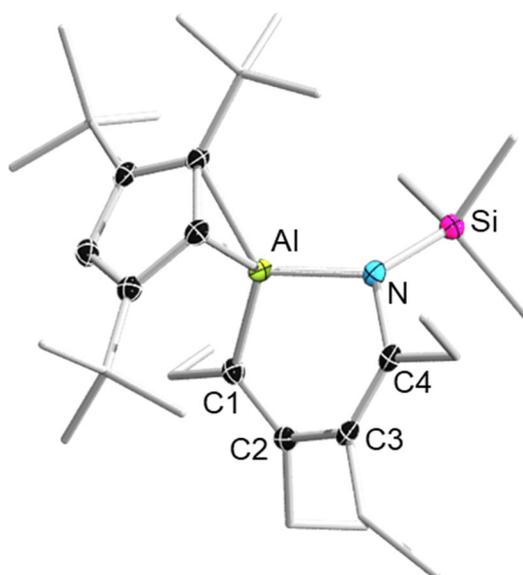
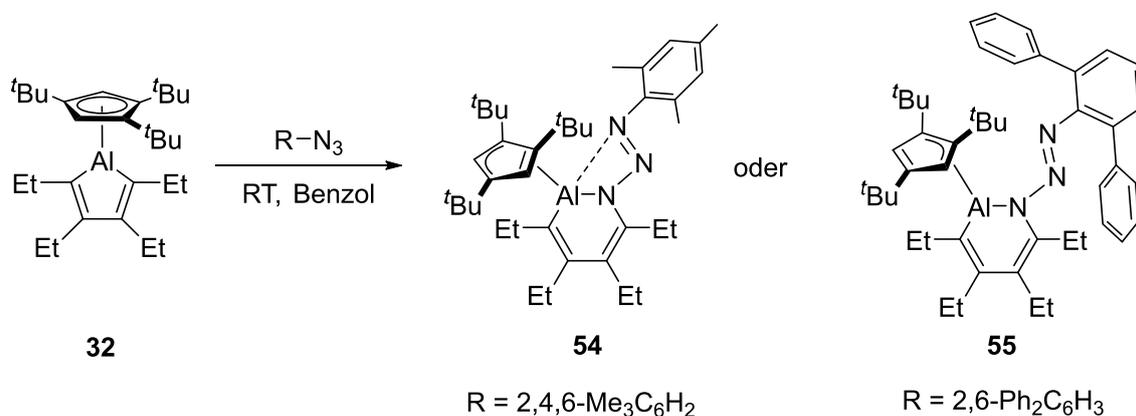


Abbildung 6 Festkörperstruktur von **53**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Al–N1 1.828(1), N1–C4 1.436(2), C4–C3 1.359(2), C3–C2 1.501(2), C2–C1 1.358(2), C1–Al 1.940(1), N1–Si 1.733(1); C1–Al–N1 102.75(5), Al–N1–C4 102.34(7), N1–C4–C3 123.46(10), C4–C3–C2 124.25(10), C3–C2–C1 122.33(10), C2–C1–Al 108.84(9); C4–N1–Al1–C1 60.2.^[14]

Die Al–N-Bindungslänge von 1.821(1) Å liegt im kürzeren Bereich derer, die in monomeren Aluminiumamidkomplexen der Form $t\text{Bu}_2\text{AlNR}_2$ zu erwarten sind (Dimer: $d(\text{Al}–\text{N}) = 1.857(3)$ Å).^[73] Außerdem ist sie etwas kürzer als die in zwei verwandten Aluminacyclen, die von *Roesky* und Mitarbeitern dargestellt wurden ($d(\text{Al}–\text{N}) = 1.832(2)$ bzw. 1.857(2) Å), in denen das Aluminiumatom intramolekular durch eine Aminogruppe stabilisiert ist.^[74] Da die Al–N-Bindung in **53** stark von einer planaren Anordnung abweicht ($\angle\text{C4}–\text{N1}–\text{Al1}–\text{C1} = 60.2^\circ$) und das Stickstoffatom stark pyramidalisiert vorliegt ($\Sigma^\circ(\text{N}) = 353,8$), kann ein Beitrag von einer Al–N- π -Bindung sicher vernachlässigt werden.^[14] Der Cp^{3t} -Ligand ist mit einer η^2 -Haptizität an das Aluminiumatom koordiniert, wie zwei kurze ($d(\text{C}–\text{Al}) = 2.135(1)$ und 2.143(1) Å) und drei lange Aluminium-Kohlenstoffatomabstände ($d(\text{C}–\text{Al}) = 2.594(1)$, 2.604(1) und 2.808(1) Å) zeigen.

Die Reaktion von Aluminol **32** mit Arylaziden wie Mesityl- (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) oder 2,6-Diphenylphenylazid führt hingegen zu einem Farbwechsel von farblos zu orange. Während auch hier das ¹H-NMR-Spektrum der beiden Verbindungen die Nicht-Äquivalenz der vier Methylgruppen der Ethylsubstituenten und den Einbau einer weiteren Einheit anzeigt (**Schema 28**), wurde die vollständige molekulare Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.^[14]



Schema 28 Reaktivität des Aluminols **32** gegenüber Mesityl- oder 2,6-Diphenylphenylazid.^[14]

Die Festkörperstrukturen, wie in **Abbildung 7** dargestellt, zeigen dass es sich bei den Produkten um die arylazosubstituierten Derivate handelt, bei denen die N₃-Bindungen des Azids intakt bleiben. Aufgrund des Vorhandenseins einer intramolekularen Stickstoff-Aluminium-Wechselwirkung ($d(\text{N3}–\text{Al1}) = 2.080(1)$ Å), die durch die sterisch weniger gehinderte Mesitylgruppe ermöglicht wird, ist die Azo-N–N-Bindungslänge bei **54** ($d(\text{N2}–\text{N3}) = 1.308(2)$ Å) deutlich länger als die in **55** ($d(\text{N2}–\text{N3}) = 1.277(4)$ Å). Die

intramolekulare Elektronendonation durch das Stickstoffatom führt zu deutlichen Strukturveränderungen um das Aluminiumatom. Während der Koordinationsmodus des Cp^{3t}-Liganden in **54** näher an η^2 liegt, ist er in **55** im Wesentlichen η^3 . Die zusätzliche Stickstoffkoordination an das Aluminiumatom in **54** spiegelt sich in der Verlängerung der endocyclischen Al–N- ($d(\text{Al1–N1})$: **54**: 1.921(1) vs. **55**: 1.884(3) Å) und Al–C-Bindung ($d(\text{Al1–C1})$: **54**: 1.995(1) vs. **55**: 1.940(4) Å) wider. Die C–N-Bindungen in **54** ($d(\text{C4–N1}) = 1.427(2)$ Å) und **55** ($d(\text{C4–N1}) = 1.427(5)$ Å) sind im Vergleich zu denen in **53** ($d(\text{C4–N1}) = 1.436(2)$ Å) leicht kontrahiert, aber durchaus im normalen Bereich für eine C–N-Einfachbindung ($d(\text{Al–N}) = 1.469$ Å).^[75]

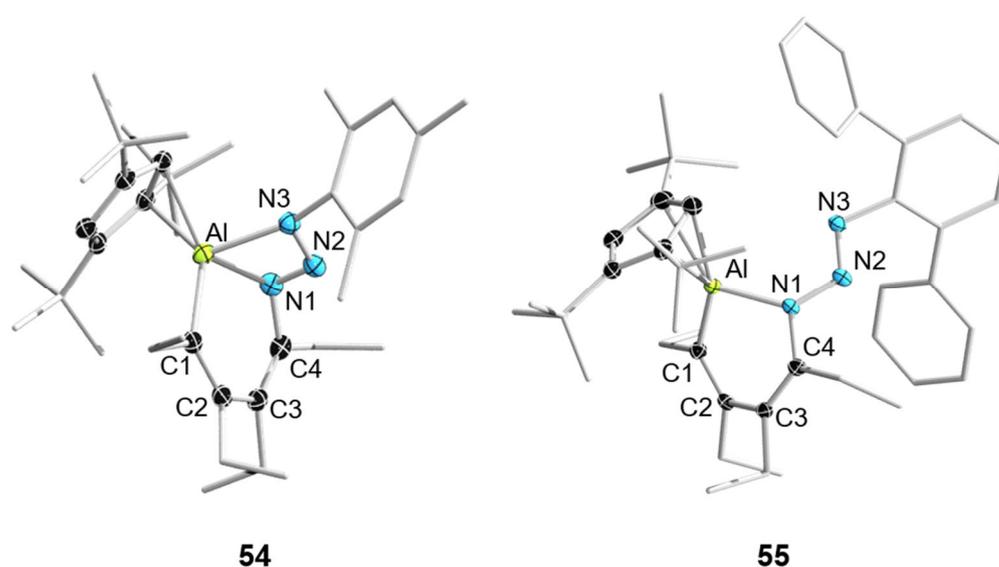


Abbildung 7 Molekülstrukturen von **54** (links) und **55** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **54** Al–N1 1.9210(12), N1–C4 1.4268(17), C4–C3 1.341(2), C3–C2 1.5124(19), C2–C1 1.3676(19), C1–Al 1.9947(14), N1–N2 1.3198(16), N2–N3 1.3079(16), Al–N3 2.0800(12), C1–Al–N1 91.26(5), Al–N1–C4 128.66(9), N1–C4–C3 117.52(12), C4–C3–C2 124.69(12), C3–C2–C1 126.51(12), C2–C1–Al 121.12(10). **55** Al–N1 1.884(3), N1–C4 1.427(5), C4–C3 1.356(5), C3–C2 1.499(5), C2–C1 1.354(5), C1–Al 1.940(4), N1–N2 1.342(4), N2–N3 1.277(4); C1–Al–N1 97.48(15), Al–N1–C4 114.1(2), N1–C4–C3 120.9(3), C4–C3–C2 124.6(3), C3–C2–C1 124.5(3), C2–C1–Al 114.9(3); C1–Al1–N1–C4 50.0.^[14]

Das endocyclische Stickstoffatom in **55** ist perfekt trigonal planar ($\Sigma^\circ(\text{N}) = 360.0$), während das Stickstoffatom in **54** stark pyramidalisiert vorliegt ($\Sigma^\circ(\text{N}) = 340.5$) und daher nicht an π -Bindungen mit dem Aluminiumatom beteiligt sein dürfte. Die sterisch induzierte nichtplanare Konformation entlang der Al–N-Bindung in **55** mit einem Diederwinkel von 50.0° verhindert dennoch die Überlappung der jeweiligen p-Orbitale.

Darüber hinaus wurde erwartet, dass die Unterschiede in der N₃-Bindung auch durch ihre N–N-Streckfrequenzen in den Infrarotstrahlung (IR)-Schwingungsspektren deutlich werden. Obwohl die experimentelle Auswertung der N–N-Streckfrequenzen durch das Vorhandensein mehrerer Banden im Bereich von 1300-1500 cm⁻¹ erschwert wurde, spiegeln die berechneten IR-Daten deutlich die im festen Zustand beobachteten Unterschiede in den Azobindungsängen wider, mit niedrigeren Frequenzen für **54** (1343, 1347 cm⁻¹) und höheren für **55** (1357 cm⁻¹).^[14] Angesichts der Reaktionsbedingungen, die für die Synthese von **53** und seinen azosubstituierten Derivaten **54** und **55** erforderlich waren, wurde deutlich, dass die betrachteten Ringerweiterungsreaktionen sehr unterschiedliche Energiebarrieren aufweisen. Während die Reaktion von Aluminol **32** mit Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur keinen Umsatz zeigte und höhere Temperaturen erforderte, reagierten die Arylazide bereits bei Raumtemperatur. Beide Reaktionen verliefen laut ¹H-NMR-Spektroskopie ohne nachweisbare Zwischenprodukte. Um nähere Informationen über den Mechanismus zu erhalten, wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen von der Gruppe um *Zhenyang Lin* (Funktional: B3LYP, Basissatz: def2-TZVP) durchgeführt. Für diese Analyse wurden die Reaktionen von Trimethylsilyl- und Mesitylazid mit dem Cp^{3t}-substituierten Aluminol (**32**) betrachtet, dessen Struktur leicht vereinfacht wurde, indem die Ethyl- durch Methylgruppen in der Peripherie des Aluminols **32** und die *tert*-Butyl- durch Methyl-Gruppen im Cp-Ring ersetzt wurden (**32'**). Da die Reaktivität von Aluminol **32** gegenüber organischen Aziden der von verwandten Borolen ähnelt, wurden für diese Systeme etablierte Wege betrachtet. Darin eingeschlossen der initiale Angriff der terminalen (γ) und internen (α) Stickstoffatome des Azids auf das Aluminiumatom sowie verschiedener 1,3-dipolarer Cycloadditionen zwischen dem Azid und dem Aluminol **32'**.^[76]

Dies führte zur Bildung des achtgliedrigen Ringsystems P3-IN1, in dem das Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft zum Aluminiumatom die Trimethylsilylgruppe trägt (**Abbildung 8**). Eine Ringisomerisierung des Cp-Liganden von η^1 zu η^3 , gefolgt von einer schrittweisen Wanderung der Silylgruppe zu dem vom Aluminiumatom am weitesten entfernten Stickstoffatom, ergibt nach Verlust des Distickstoffs das Aluminacyclobuten P3-IN4. Intramolekulare Al–N-Koordination mit gleichzeitiger Spaltung der endocyclischen Al–C-Bindung ergibt schließlich das beobachtete ring-expandede Produkt **53'**. Von diesen Schritten hat die Abspaltung des Distickstoffs die höchste Energiebarriere (28.7 kcal/mol). Diese Energiebarriere ist mehr als doppelt so groß, wenn Mesitylazid anstelle von Trimethylsilylazid in der gleichen Reaktionssequenz verwendet wird, was die leichtere 1,2-Migration der Silylgruppe widerspiegelt. Ein alternativer Weg, der in **Abbildung 8** rot dargestellt ist und die Cycloadditionsübergangszustände P3-TS1-5 und P3-TS5-6 einschließt, ist kinetisch wesentlich ungünstiger.

Im Gegensatz dazu wird für die Bildung des arylazosubstituierten Azaaluminabenzols **54'** die direkte Insertion des terminalen Stickstoffatoms des Azids in die Al–C-Bindung des Aluminols **32'** bevorzugt. Das Energieprofil, das in **Abbildung 9** dargestellt ist, zeigt, dass die Reaktion durch einen einzigen Übergangszustand (P2'-TS) verläuft, um das ring-expandede Zwischenprodukt P2'-IN1 zu bilden, das nach intramolekularer Al–N-Koordination das Endprodukt **54'** liefert. Die gesamte freie Energiebarriere für diesen Prozess ist etwa 7 kcal/mol niedriger als für die stickstoffeliminierende Ringerweiterung und steht im Einklang mit der experimentellen Tatsache, dass die Reaktion von Aluminol **32** mit Mesitylazid bei Raumtemperatur schnell abläuft. Obwohl es das kinetisch stabilisierte Produkt ist, können die Azo-Derivate **54** und **55** nicht durch thermische (60-80 °C) oder photolytische Behandlung unter Verlust von Distickstoff in die entsprechenden arylierten AlN-Heterocyclen überführt werden. Die rechnerischen Untersuchungen deuten darauf hin, dass für die Stickstoffeliminierung eine relativ hohe Barriere überwunden werden muss, die durch 1,2-Silylgruppenverschiebungen in den silylhaltigen Verbindungen begünstigt wird. Aus diesem Grund wird bei den Arylaziden, deren Arylgruppe weniger zur Migration neigt, nur das kinetische Produkt beobachtet.

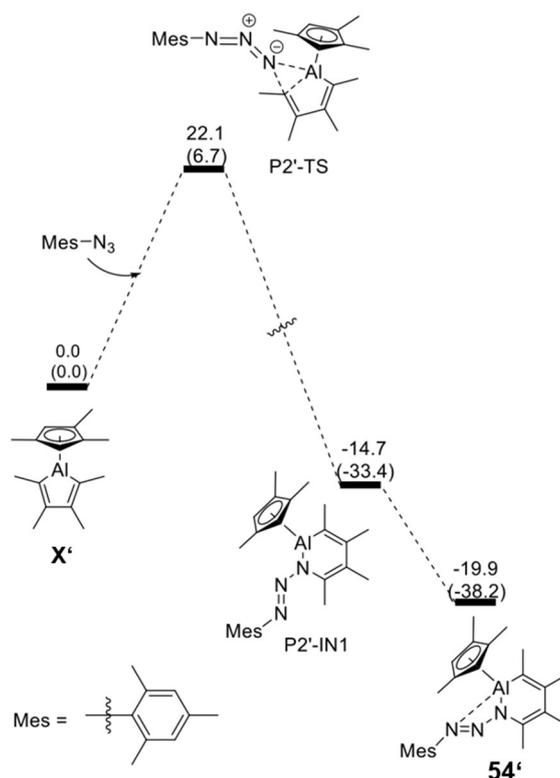


Abbildung 9 Berechnetes freies Energieprofil in kcal/mol⁻¹ für die Umwandlung von dem Aluminol **32'** in den Arylazo-substituierten Al-N-Heterocyclus **54'**. Die elektronischen Energien sind in Klammern angegeben.

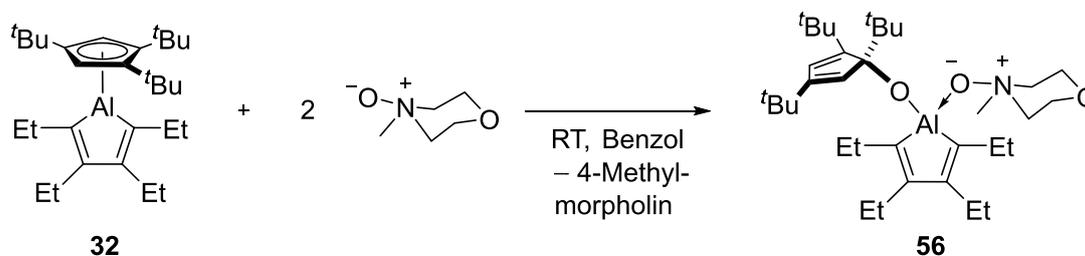
1.2.2 Reaktivitäten gegenüber *N*-Oxiden

N-Oxide finden ihre Anwendung in der Darstellung von Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren, ausgehend von primären oder sekundären Alkoholen,^[78] sowie beispielsweise bei der Jacobsen-Epoxidierung zur Koordination und Stabilisierung der verwendeten Mangan-Oxo-Spezies.^[79]

Ein weiteres Gebiet eröffneten *Martin* und Mitarbeiter im Jahr 2016, wobei ihnen der präparative Zugang zu einem 1,2-Oxaborin ausgehend von 1,2,3,4,5-Pentaphenylborol durch Reaktion mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMMO) gelang.^[35] Diese Systeme waren bis dahin noch sehr wenig erforscht und konnten bislang zum Beispiel über die Kondensation eines Alkylphenylketons und Borans dargestellt werden.^[80]

Die zu den 1,2-Oxaborin analogen Aluminiumsysteme scheinen bislang noch komplett unerforscht zu sein. Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde das Aluminol **32** mit einem Äquivalent *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid in Benzol umgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine Aufspaltung der aromatischen Protonen am Cp-Ring in zwei

Dubletts ($\delta = 6.17$ und 5.97 ppm), welche im Vergleich zu dem Cp^{3t} -Aluminol (**32**) ($\delta = 6.60$ ppm) hochfeldverschoben sind und für ein elektronenreiches Sauerstoffatom in der Nachbarschaft sprechen. Weitere Aufhebungen der chemischen Äquivalenz zeigten die drei, statt vorher nur zwei, Resonanzen für die $t\text{Bu}$ -Gruppen, sowie nun vier Triplettsätze für die aliphatischen Protonen der Methylgruppen am Rückgrat. Weitere Resonanzen im aliphatischen Bereich, vor allem ein Singulett, welches der Methylgruppe am NMMO zugeordnet werden kann, deuten das Vorhandensein der ganzen Morpholineinheit an. Das bei einer möglichen Sauerstoffinsertion entstandene 4-Methylmorpholin kann im Hochvakuum entfernt werden und ist somit nicht mehr im NMR-Spektrum detektierbar. Erwähnenswert ist zudem, dass für eine vollständige Umsetzung des Eduktes insgesamt zwei Äquivalente NMMO benötigt werden. Diese Befunde deuten auf die Insertion eines Sauerstoffatoms in die Cp^{3t} -Al-Bindung hin (**Schema 29**).



Schema 29 Reaktivität von **32** gegenüber *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid.

Die Bindungsspaltung des Substituenten am Heteroatom ist bereits für cyclische Triorganoborane bekannt.^[81] Durch den Einsatz von zwei Äquivalenten Trimethylamin-*N*-oxid kommt es sowohl zur endocyclischen BC-Oxygenierung als auch zur Insertion eines weiteren Sauerstoffatoms in die Bor-Kohlenstoffbindung des exocyclischen Substituenten. Da die in **Schema 29** gezeigte Reaktion allerdings weiterhin die Morpholin-Einheit im NMR-Spektrum aufweist, wird von einer Koordination des *N*-Oxids ausgegangen, anstelle der Insertion in den Ring. Aus einer gesättigten Pentanlösung konnten bei -30 °C farblose Kristalle in einer Ausbeute von 47% isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle verifizierte die Bildung des Adduktes **56** (**Abbildung 10**).

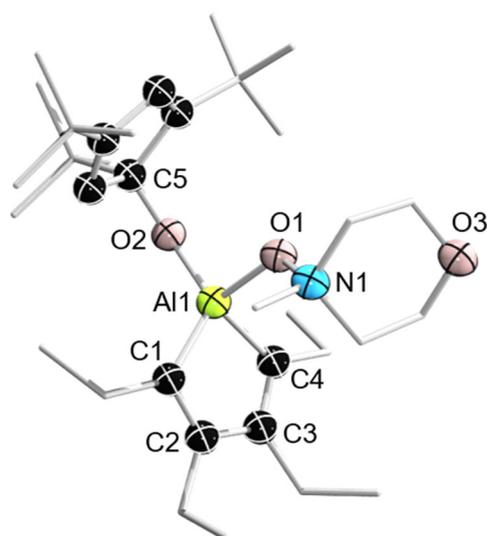
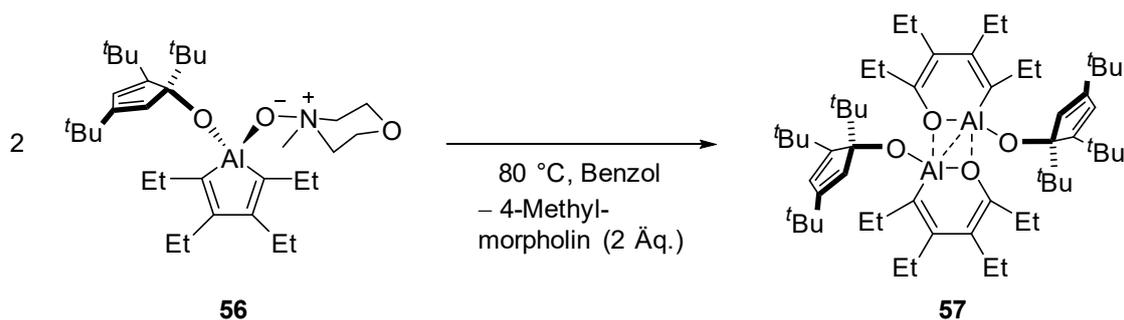


Abbildung 10 Festkörperstruktur von **56**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.863(8), C1–C2 1.351(10), C2–C3 1.259(10), C3–C4 1.341(10), C4–Al1 1.990(8), Al1–O2 1.720(8), C5–O2 1.406(13), Al1–O1 1.924(6), O1–N1 1.403(8); C1–Al1–C4 93.4(3), C1–C2–C3 118.5(7), C2–C3–C4 118.2(6), C3–C4–Al1 103.0(5).

Die Struktur von **56** besitzt zwei Aluminium-Sauerstoffbindungen, wobei die Al1–O1 Bindung mit 1.924(6) Å wesentlich länger ist als die Al1–O2-Bindung (1.720(8) Å). Dies bestätigt, dass das *N*-Oxid lediglich eine Koordination an das Aluminiumatom aufweist. Erst durch Erhitzen der Verbindung auf 80 °C bildete sich das thermodynamisch stabilere Produkt **57**, bei dem das Morpholin-*N*-Oxid abgespalten wird und eine dimere Verbindung mit insertiertem Sauerstoffatom entsteht (**Schema 30**).



Schema 30 Dimerisierung von **56** zu **57** durch thermische Behandlung.

Die Bildung des farblosen dimeren Produkts **57** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (**Abbildung 11**). Eine Al–O- π -Bindung kann vernachlässigt werden, da eine Planarität nicht vorhanden ist (\angle C1–Al1–O1–C4 = 32.4°) und das Sauerstoffatom pyramidalisiert vorliegt ($\Sigma^\circ(\text{O}) = 346.7$). Das Molekül enthält einen perfekt planaren

Al_2O_2 -Ring und eine Transanordnung der beiden Butadien-Einheiten zueinander. Ein Strukturbeweis eines 6-gliedrigen Rings mit benachbarten Aluminium-Sauerstoffatomen und alternierenden C–C-Einfach- ($d(\text{C}–\text{C}) = 1.497(8) \text{ \AA}$) und Doppelbindungen ($d(\text{C}=\text{C}) = 1.358(7)$ und $1.344(7) \text{ \AA}$) konnte bereits 2013 von *Crimmin* und Mitarbeitern erbracht werden.^[82] Der AlOC_4 -Cyclus liegt monomer vor und wurde durch die Umsetzung von Benzofuran mit κ^2 - $[\text{MesNC}(\text{CH}_3)]_2\text{CH}]\text{AlH}_2$ dargestellt. Die Addition der C–O-Bindung an das Aluminiumzentrum erfolgte mit Hilfe von Zirconocendichlorid als Katalysator. Die Al1–O1-Bindung ist mit einer Länge von $1.746(1) \text{ \AA}$ wesentlich länger als die des in **Abbildung 11** gezeigten Dimers **57** ($d(\text{Al1}–\text{O1}) = 1.830(4) \text{ \AA}$). Dies ist vor allem auf die veränderte strukturelle Umgebung der Sauerstoffatome zurückzuführen. Die Sauerstoffatome sind in der dimeren Verbindung von zwei Aluminiumatomen und in der monomeren nur von einem Al-Atom umgeben. Ebenfalls bekannt sind vollständig gesättigte AlOC_4 -Cyclen, welche in den meisten Fällen eine $[\text{Al}_2\text{O}_2]$ -Dimerisierung zeigen. Diese Systeme wurden durch die Reduktion eines THF-Dichloroarylaluminium-Adduktes^[83] oder einer THF-haltigen Dichloridverbindung der Form $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CALCl}_2 \cdot \text{THF}]$ ^[84] erhalten.

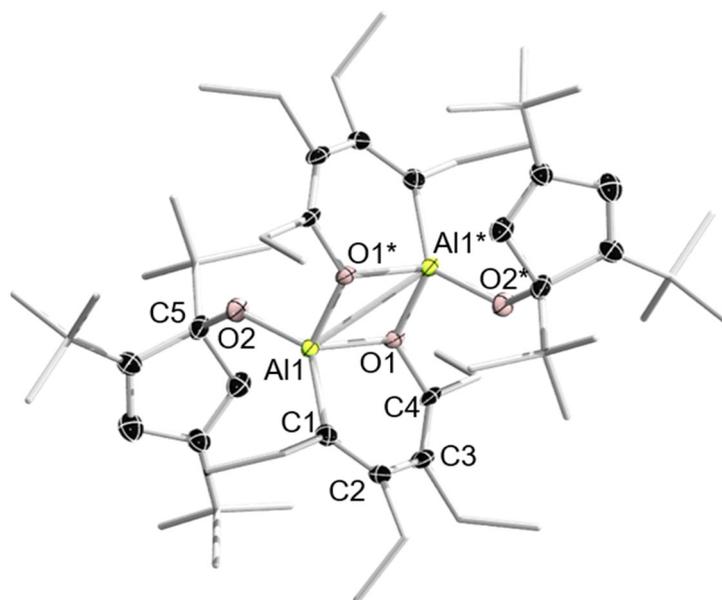
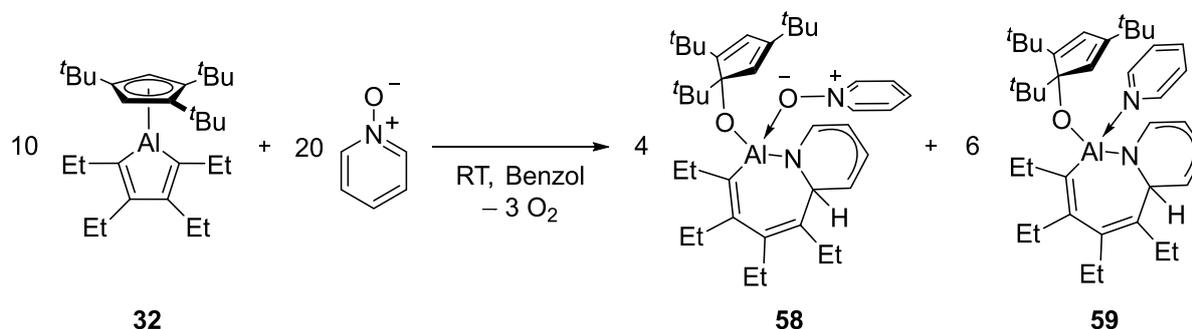


Abbildung 11 Festkörperstruktur von **57**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Al1–C1 1.933(5), C1–C2 1.358(7), C2–C3 1.497(8), C3–C4 1.344(7), C4–O1 1.405(6), Al1–O1 1.830(4), Al1–O2 1.710(4), C5–O2 1.439(6), Al1–O1* 1.855(4), Al1–Al1* 2.766(3); C1–Al1–O1 99.0(2), Al1–C1–C2 118.4(4), C1–C2–C3 123.7(5), C2–C3–C4 125.5(5), C3–C4–O1 121.5(5).

Bei der reduktiven Eliminierung kam es nicht zur Bildung der gewünschten Mehrfachbindung sondern zur Ringöffnung des THF-Moleküls, welche folglich zur Dimerisierung führt. Die Al1–O1-Bindung (**57**: 1.830(4) Å) ist mit denen in der Literatur aufgeführten Bindungslängen ($d(\text{Al}-\text{O}) = 1.884(2)^{[83]}$ bzw. $1.863(2) \text{ Å}^{[84]}$) vergleichbar.

Neben der Umsetzung des Aluminacyclopentadiens mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid wurde auch Pyridin-*N*-oxid als Reagenz eingesetzt. Wurden die Substanzen äquimolar eingesetzt, so kam es lediglich zu einer sehr starken Verbreiterung der alkyliischen Resonanzen. Entgegen der Vermutung, dass die Reaktion, unter Einsatz von zwei Äquivalenten *N*-Oxid, analog zur Vorgegangenen abläuft, zeigte eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung deutlich mehr Resonanzen als erwartet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte sechs Singulettresonanzen im aliphatischen Bereich, bei denen jeweils drei mit derselben Intensität auftraten. Unter zusätzlicher Berücksichtigung von mindestens fünf erkennbaren Triplettsets, wird davon ausgegangen, dass zwei leicht unterschiedliche Systeme entstehen, die sowohl die Cp^{3t}-Gruppe als auch das Ethylrückgrat enthalten (**Schema 31**).



Schema 31 Reaktivität von **32** gegenüber Pyridin-*N*-oxid.

Erst durch geeignete rote Einkristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse die entstehenden Produkte **58** und **59** aufgeklärt werden (**Abbildung 12**). Diese konnten auch unter dem Mikroskop nicht separiert werden, da sie keine optischen Unterschiede aufwiesen.

Die Auswertung der Integrale der Singulettresonanzen ergibt ein Verhältnis der Substanzen von 2:3. Dabei ist unklar, welche der Verbindungen das Hauptprodukt darstellt, da die Resonanzen in den NMR Spektren größtenteils überlagern und der elektronische Unterschied der beiden Substanzen sehr gering ist. Es wird ausschließlich aus stöchiometrischen Gründen davon ausgegangen, dass Verbindung **59** in größerem

Maße entsteht, da so molekularer Sauerstoff frei werden kann. Versuche, den Mechanismus aufzuklären, z.B. durch die Zugabe von 1 bar O₂ um die Stabilität demgegenüber zu testen, scheiterten bislang. In diesem Fall konnte nur ein Zerfall der Verbindungen in den Cp³⁺-Liganden und weitere Zersetzungsprodukte beobachtet werden. Trotzdem ist nicht ausgeschlossen, dass während der Reaktion geringe Mengen an Sauerstoff entstehen, welche nicht zwangsläufig zur Zersetzung führen müssen.

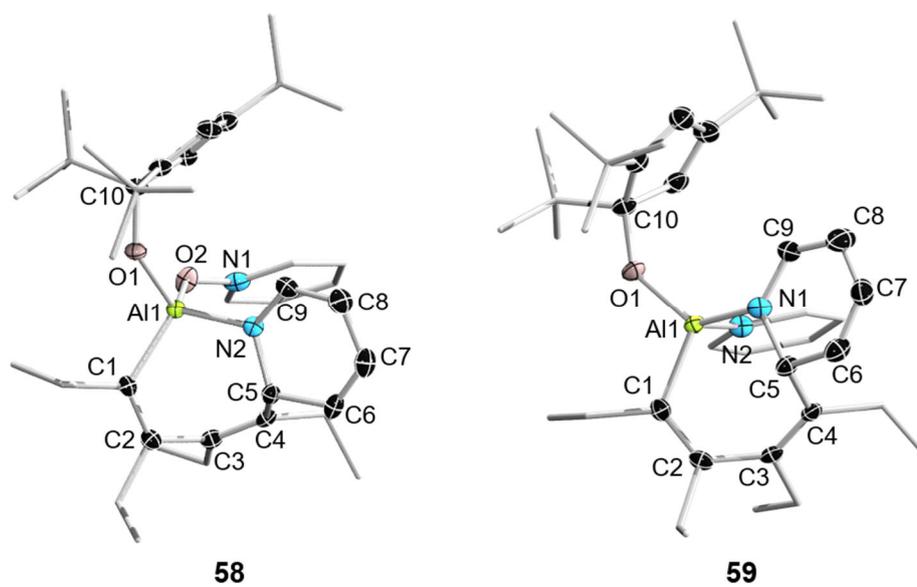


Abbildung 12 Molekülstrukturen von **58** (links) und **59** (rechts) im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **58** Al–C1 1.965(3), C1–C2 1.346(4), C2–C3 1.500(3), C3–C4 1.349(3), C4–C5 1.526(3), C5–N1 1.499(3), N1–Al 1.864(2), C5–C6 1.513(3), C6–C7 1.333(4), C7–C8 1.444(4), C8–C9 1.348(4), C9–N1 1.365(3); Al–C1–C2 121.1(1), C1–C2–C3 120.0(2), C2–C3–C4 124.4(2), C3–C4–C5 121.0(2), C4–C5–N1 109.19(18), C5–N1–Al 114.49(15), N1–Al–C1 106.32(11). **59** Al–C1 1.966(3), C1–C2 1.356(4), C2–C3 1.496(4), C3–C4 1.343(4), C4–C5 1.527(4), C5–N1 1.501(3), N1–Al 1.848(2), C5–C6 1.512(4), C6–C7 1.331(4), C7–C8 1.437(5), C8–C9 1.352(4), C9–N1 1.367(4); Al–C1–C2 120.9(2), C1–C2–C3 121.2(2), C2–C3–C4 123.7(2), C3–C4–C5 121.6(2), C4–C5–N1 109.6(2), C5–N1–Al 113.92(16), N1–Al–C1 109.63(11); C1–Al1–N1–C5 24.5.

Die ungewöhnliche Insertion der Pyridin-Einheit in den Ring, ohne thermische oder photolytische Einwirkung, und damit die Aufhebung der Aromatizität konnte bislang nicht erklärt werden. Ein in der Literatur bekanntes Beispiel für eine C–N-Bindungsspaltung in einem Pyridin-Molekül, zeigt die Reaktion von Pyridin-*N*-Oxid mit Thallium-Cumulen.^[85] Im Produkt kann jedoch wiederum ein zwar verändertes, aber konjugiertes π -System gefunden werden. Ein weiteres Beispiel für die Aufhebung der Aromatizität eines Pyridin-Rings zeigten *Wang et al.* im Jahr 2017.^[86] Sie setzten eine 2-Phenylpyridin(ppy)-chelatisierte Organoborverbindung (B(ppy)(Mes₂)) ein. Unter UV-

Licht isomerisiert das System zu einem Boriranring. Eine anschließende thermische Belastung führt zu einer Übertragung des H-Atoms des Aromaten auf das Pyridin, was zu einer Azaborepin-artigen Struktur führt. Das ehemals zweifach arylsubstituierte Boratom, kann jetzt das freie p_z -Orbital für eine π -Bindung zum benachbarten Stickstoffatom nutzen. Der Arylrest ist nun Teil des siebengliedrigen Rings. Auch in diesem Beispiel besteht am Ende ein konjugiertes System fort. Die Triebkraft im Falle der Reaktion des Aluminols **32** mit dem Pyridin-*N*-oxid bleibt weiter unbekannt, da durch die Vierfachkoordination am Aluminiumatom kein freies p_z -Orbital für eine π -Wechselwirkung zur Verfügung steht. Zudem ist die Al–N-Bindung verdreht ($\angle C1-Al1-N1-C5 = 24.5^\circ$). Die Isolierung der beiden Produkte gelang bisher nicht. Eine Sublimation konnte aufgrund der thermischen Umlagerung nicht durchgeführt werden und mittels UV-Bestrahlung konnte nur Zersetzung beobachtet werden. Auch die Auftrennung durch Säulenchromatographie war aufgrund der Instabilität auf Kieselgel und Aluminiumoxid nicht möglich. Der Versuch, eines der Produkte in das andere zu überführen, scheiterte ebenfalls. Dies sollte durch Zugabe von weiteren Äquivalenten Pyridin-*N*-oxid oder Pyridin erfolgen.

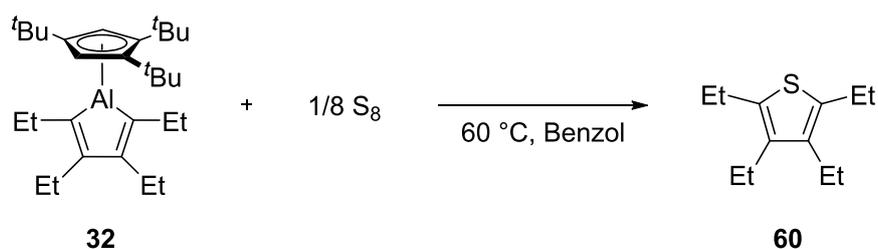
Da die Umwandlung der Produkte ineinander nicht möglich war, sollte die Bildung eines Produktgemischs direkt bei der Synthese verhindert werden. Wurde die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte verändert, so bleibt dennoch das Produktverhältnis gleich. Auch die Lösungsmittelwahl scheint dabei keinen Einfluss zu nehmen, weder durch den Einsatz eines polaren (CD_2Cl_2 : deuteriertes Dichlormethan), noch durch ein koordinierendes Lösungsmittel (d_8 -THF) konnte selektiv eine der beiden Verbindungen hergestellt werden. Eine Umsetzung des Aluminol-Pyridin-Addukts mit dem *N*-Oxid führte nicht zu dem erwarteten Produkt **59**, sondern zu einer neuen unbekanntem Spezies. Bei der Reaktion konnten die Resonanzen für freies Pyridin im 1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden. Eine vorherige Koordination einer Lewis-Base an das Aluminiumatom scheint die Umsetzung zu den Verbindungen **58** sowie **59** zu verhindern. Obwohl es nicht gelang, die Produkte selektiv darzustellen, ist es eine sehr interessante Reaktion, da es möglich ist, die Aromatizität einer Pyridin-Einheit aufzuheben. Durch Erhitzen der Lösung scheinen wiederum zwei verschiedene Verbindungen zu entstehen. Die Resonanzen im 1H -NMR-Spektrum verschieben sich hierbei, jedoch bleibt beispielsweise die Anzahl der Singulettresonanzen unverändert.

1.2.3 Weitere Ringerweiterungsreaktionen

Phosphor und Schwefel

Neben der Darstellung des 1,2-Azaaluminabenzols und der dimeren Form des Sauerstoffatom-insertierten Aluminols, soll nun auch die Insertion von Phosphor sowie Schwefel in die endocyclische Al–C-Bindung des Cp^{3t}-Aluminols (**32**) erfolgen. Das 1,2-Phosphaborinin, welches das Boranalogon darstellt, konnte im Jahr 2015 von *Martin* und Mitarbeitern etabliert werden.^[33] Hierfür wurde (PPh)₅ mit Pentaarylborolen umgesetzt. Durch Bestrahlung mit UV-Licht entstand *in situ* Phenylphosphiniden, welches dann in die B–C-Bindung insertieren konnte. Es entstand ein planarer BP-Heterocyclus, welcher eine gemäßigte Aromatizität aufweist. Die Triebkraft der Reaktion ist klar der Verlust der Antiaromatizität und das Erreichen einer gewissen Aromatizität. Um nun die entsprechenden Aluminiumanaloga darzustellen, wurde **32** mit dem cyclischen, oligomeren Phosphan (PPh)₅ zur Reaktion gebracht. Dazu wurde die farblose Lösung mit UV-Licht bestrahlt. Dabei kam es jedoch zu keiner Umsetzung. Die Edukte liegen über neun Tage nebeneinander vor, bis dann durch Entstehen eines schwarzen Feststoffes, der Zerfall von **32** beobachtet wurde. Die geminderte Reaktivität kann auf die Nichtaromatizität von **32** zurückgeführt werden.

Die Einlagerung eines Schwefelatoms in den Aluminiumring soll mit Hilfe von elementarem Schwefel erreicht werden. Auch hier ist das 1,2-Thioborinin bereits bekannt und wurde mit dem cyclischen achtatomigen Allotrop S₈ erfolgreich dargestellt.^[32] Die Umsetzung des Cp^{3t}-Aluminols (**32**) mit Schwefel erfolgte bei 60 °C, da erst durch Erhitzen der Lösung eine Reaktion zu beobachten war. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Zersetzung der Verbindung in das freie Cp^{3t}-Fragment. Weiterhin ergaben sich zwei neue Quartett- und Tripletresonanzen, die eine leichte Tieffeldverschiebung aufweisen. Die Ergebnisse deuten auf eine Extrusion des Aluminiumatoms aus dem Ringsystem und auf die Bildung des Thiophenderivats **60** als aromatisches Kupplungsprodukt hin (**Schema 32**). Bestätigt werden konnte dies durch die übereinstimmenden Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum mit denen der Literaturdaten.^[87]

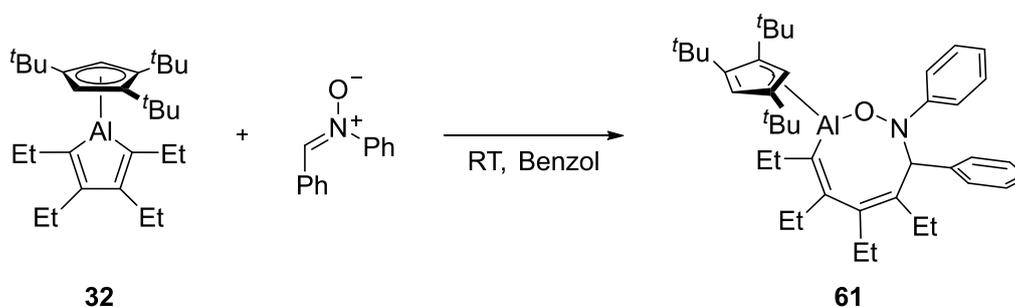


Schema 32 Reaktivität von **32** gegenüber S_8 .

Bereits 2015 beobachtete *Xi et al.* eine ähnliche Reaktivität, bei der ein Lithiumaluminatkomplex, sowie das Dimer eines 1-Ethylaluminols, mit Methyl- und Trimethylsilylgruppen im Rückgrat, mit einem Überschuss an Schwefel umgesetzt wurden.^[88] Auch hier entstand das entsprechende Thiophenderivat.

Nitron

Bislang sind keine Aluminiumcyclen mit direkt benachbarten Sauerstoff- und angrenzendem Stickstoffatom bekannt. Erreicht werden sollen diese Strukturmuster durch die Umsetzung von Aluminolen mit einem 1,3-dipolaren Reagenz, wie Nitron es sind. Für die Reaktionsstudie gegenüber dem Aluminol **32** wurde eine Benzollösung des Aluminacyclus mit *N*, α -Diphenylnitron zur Reaktion gebracht (**Schema 33**).



Schema 33 Reaktivität von **32** gegenüber *N*, α -Diphenylnitron.

Bei der Zugabe konnte eine Rotfärbung beobachtet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte Resonanzen, die zwei Spezies zugeordnet werden konnten, erkennbar an den *tert*-Butylgruppen am Cyclopentadienring. Diese weisen zum einen drei Singulettssignale mit der gleichen Intensität, als auch zwei Resonanzen der Intensität 18:9, auf. Um die auftretende Nebenreaktion zu verhindern, wurde die Reaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol durchgeführt. Jedoch konnte weder hierdurch, noch durch das Verwenden eines polaren Lösungsmittels wie Dichlormethan ein selektives Reaktionsmuster erreicht werden. Ein

Erhitzen auf 60 °C führte nicht zu einer Umlagerung in das thermodynamisch stabilere Produkt, sondern zu einer Zersetzung der Verbindungen. Eine Separierung der beiden Verbindungen erfolgte in Toluol bei –30 °C. Hierbei konnten farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 47% erhalten werden, die sowohl NMR-spektroskopisch als auch röntgenkristallographisch untersucht wurden und die Bildung eines achtgliedrigen ONAlC₅-Heterocyclus bestätigten (**Abbildung 13**). Durch Abdestillieren des Lösungsmittels der verbleibenden roten Lösung im Vakuum wurde ein rotes Öl erhalten, wovon bislang keine Struktur erhalten werden konnte.

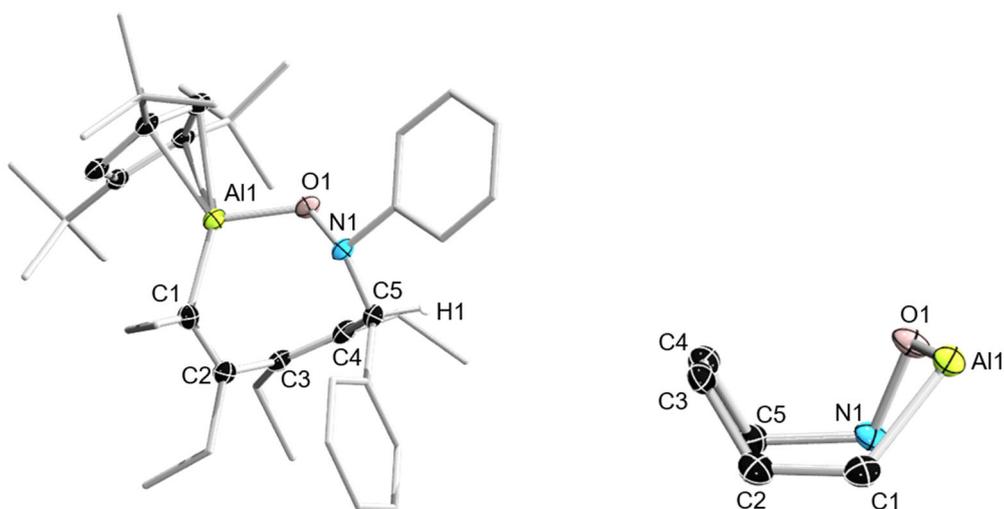


Abbildung 13 Festkörperstruktur von **61** (links). Seitenansicht des Achtrings (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.976(2), C1–C2 1.352(3), C2–C3 1.500(3), C3–C4 1.342(3), C4–C5 1.529(3), C5–N1 1.510(2), N1–O1 1.4417(19), O1–Al1 1.754(2); Al–C1–C2 119.3(2), C1–C2–C3 121.3(2), C2–C3–C4 123.9(2), C3–C4–C5 123.1(2), C4–C5–N1 113.2(2), C5–N1–O1 111.0(1), N1–O1–Al1 114.60(9), O1–Al1–C1 110.86(8).

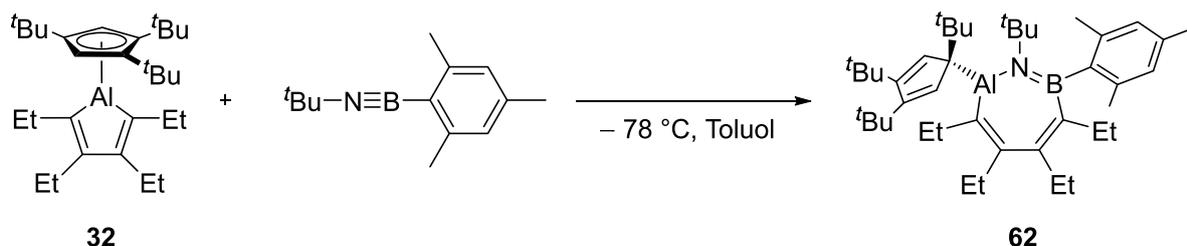
Die Struktur von **61** zeigt eine Integration des Sauerstoff- und Stickstoffatoms als auch des zur Nitroneinheit gehörenden Kohlenstoffatoms in den Ring. Dieses Kohlenstoffatom (C5) zeigt eine Pyramidalisierung von sp²- im Nitron hin zu einer sp³-Hybridisierung. Die Bindungen C1–C2 (1.352(3) Å) und C3–C4 (1.342(3) Å) liegen im typischen Bereich von C=C-Doppelbindungen ($d(\text{C}=\text{C}) = 1.337(6) \text{ Å}$).^[89] Der AlONC₅-Cyclus weist eine Wannenform auf und erinnert damit an die Struktur des 1,3,5,7-Cyclooctatetraens (**Abbildung 13**). Die elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich jedoch stark, da hier durchweg alternierende Doppel- und Einfachbindungen ausbleiben. Dies ist zum einen dem sp³-Kohlenstoff (C5) geschuldet als auch der Al1–O1-Einfachbindung.

Dementgegen steht zudem die Verdrillung über die N1-O1-Al1-C1-Einheit (\angle N1-O1-Al1-C1 = 30.9°).

Iminoborane

Iminoborane sind sowohl isoster, als auch isoelektronisch zu dem organischen Molekül Ethin, da Bor und Stickstoff direkte Nachbarn des Kohlenstoffs sind. Die Synthese der HBNH-Stammverbindung war jedoch aufgrund der starken Neigung zur Oligomerisierung erst im Jahr 1973 in einer Argon-Matrix bei 5 K möglich.^[90] Eine kinetische Stabilisierung der Iminoborane konnte durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Reste als Substituenten erreicht werden. Eine Handhabung bei tiefen Temperatur und in hoher Verdünnung ist meist jedoch weiterhin nötig. Mit diesem Wissen konnte vor allem die Gruppe um *Paetzold* zahlreiche Iminoborane darstellen.^[91,92] Die Synthese erfolgte meist durch eine Halogensilan-Eliminierung des entsprechenden Aminoborans. Zu den häufigsten Reaktivitäten zählen neben den Oligomerisierungsreaktionen, Diels-Alder-analoge [4+2]-Cycloadditionen^[91]. Die Polarität und die relativ schwache BN-Bindung im Vergleich zu der analogen CC-Bindung führt zu einer deutlichen Bindungsaufweitung und einer erhöhten Reaktivität von Iminoboranen.

Tokitoh et al. erzielten bereits 2015 eine Ringerweiterung durch die Umsetzung eines Aluminols mit einem Alkin. Um die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Aluminolen gegenüber den isosteren Iminoboranen durchzuführen, wurde Verbindung **32** mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran umgesetzt. Sowohl im ¹H-NMR- als auch im ¹¹B-NMR-Spektrum ($\delta = 41.2$ ppm) wurde das Dimerisierungsprodukt des Iminoborans detektiert. Nach Entfernen des Dimers im Vakuum konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum keine eindeutige Resonanz mehr beobachtet werden, was möglicherweise der extremen Verbreiterung des Signals durch den nahen quadrupolaren Aluminiumkern geschuldet ist. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine sehr selektive Umsetzung (**Schema 34**).



Schema 34 Reaktivität von **32** gegenüber (*tert*-Butylimino)mesitylboran.

Neben den drei Triplettensignalsätzen für die *tert*-Butylgruppen am Cp-Ring, konnte eine weitere Resonanz der gleichen Intensität für die *tert*-Butylgruppe am Stickstoffatom des Iminoborans detektiert werden. Weiterhin zeigte das Spektrum Singulettresonanzen bei $\delta = 2.62, 2.20$ und 2.07 ppm, die den Methylgruppen der Mesitylgruppe am Boratom zugeordnet werden konnten. Des Weiteren konnten sowohl Resonanzen für die Protonen am Cp-Ring, als auch für die Wasserstoffatome an der Mesitylgruppe im aromatischen Bereich beobachtet werden. Den strukturellen Beweis für die Insertion des Iminoborans lieferte die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle (**Abbildung 14**). Das Produkt (**62**) wurde in einer Ausbeute von 85% in farbloser, kristalliner Form erhalten.

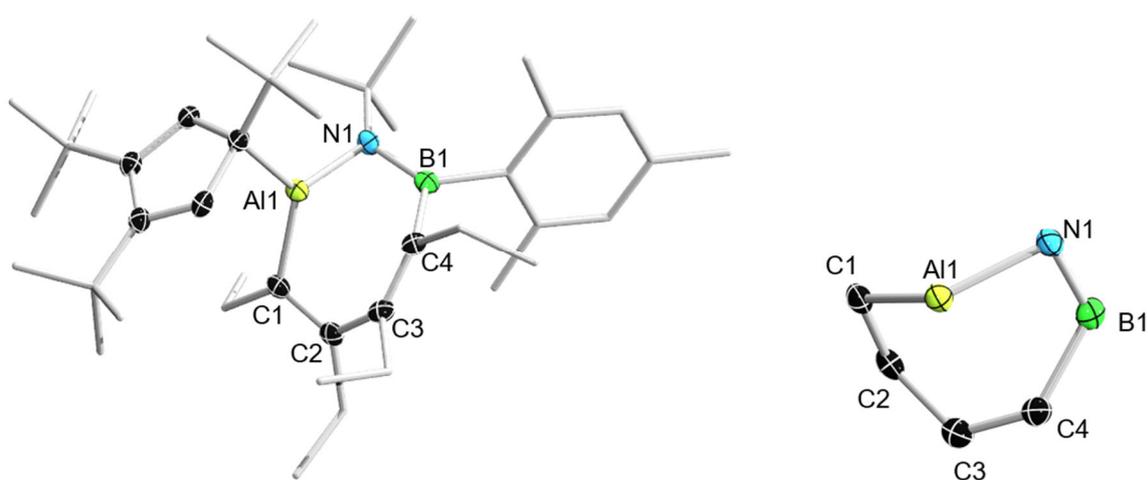


Abbildung 14 Festkörperstruktur von **62** (links). Seitenansicht des Siebenrings (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.950(2), C1–C2 1.351(2), C2–C3 1.496(2), C3–C4 1.368(2), C4–B1 1.629(2), B1–N1 1.395(2), N1–Al1 1.860(1); Al–C1–C2 108.2(1), C1–C2–C3 118.7(1), C2–C3–C4 124.4(1), C3–C4–B1 128.5(1), C4–B1–N1 118.5(1), B1–N1–Al1 99.2(1), N1–Al–C1 108.63(6).

Die Bindungslängen im Festkörper liegen alle im erwarteten Bereich. So ergibt sich beispielsweise für die N1=B1-Doppelbindung eine Länge von $1.395(2)$ Å, welche vergleichbar mit der von Verbindung $\text{Cl}_2\text{B}=\text{NPh}_2$ ($d(\text{B}=\text{N}) = 1.380(6)$ Å) ist.^[93] Bemerkenswert an der Struktur ist ein Einknicken des Aluminiumatoms in Richtung des Boratoms (**Abbildung 15**). Um nachzuvollziehen, ob dies aufgrund von Wechselwirkungen beider Atome hervorgeht, wurden quantenmechanische DFT- und NBO-Rechnungen auf B3LYP/def2-SVP-Niveau von *Benedikt Ritschel* angefertigt. Die berechneten Wiberg-Bond-Indizes (WBI) sind in **Abbildung 15** gezeigt. Ein Vergleich der erhaltenen Daten zeigt zwischen Al1–B1 einen Wert von 0.046, was lediglich einem Zehntel der kovalenten Bindungen des Aluminiumatoms mit dem Stickstoffatom (Al1–N1

0.33) oder dem Kohlenstoffatom (Al1–C1 0.47) entspricht. Weiterhin ergibt sich für Al1–B1 eine Bindungslänge von 2.4978(18) Å, welche wesentlich länger ist als Al–B-Bindungen, die in der Literatur zu finden sind. In einem Cluster von *Churchill* und Mitarbeitern ist Beispielsweise eine Al–B-Bindungslänge von 2.138(8) Å dargestellt (B₉C₂H₁₁AlEt).^[94] Weiterhin beschreibt die Gruppe um *Braunschweig* eine Aluminium-Bor-Bindung in dem Cp^{3t}B(I)-AlI₃-Addukt ((*d*(Al–B) = 2.102(7) Å).^[95] Die Verdrillung des Rings scheint ihren Ursprung also eher in sterischen Effekten zu haben.

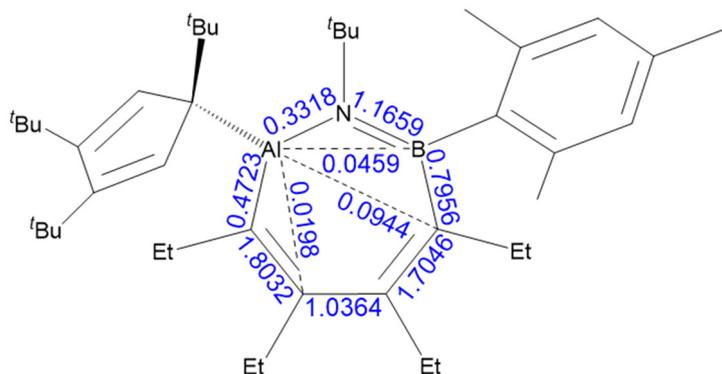


Abbildung 15 Molekülstruktur von **62** mit Wiberg-Bond-Indizes.

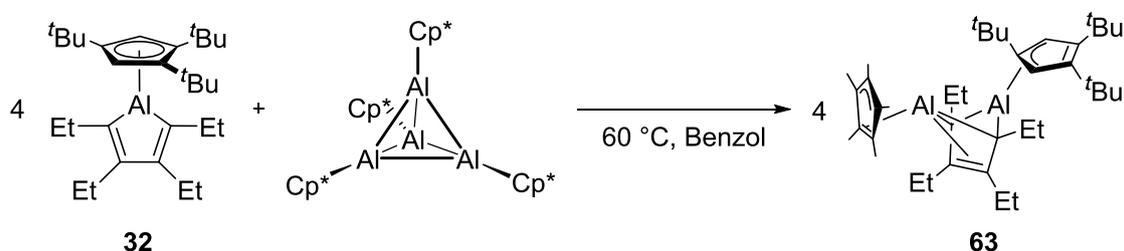
1.2.4 Reaktivitäten gegenüber niedervalenten Aluminiumverbindungen

Das Aluminiumatom liegt in organometallischen Verbindungen bevorzugt in der Oxidationsstufe +III vor, da es infolgedessen die Edelgaskonfiguration des Neonatoms erreicht. Die Konfiguration mit acht Valenzelektronen ist besonders stabil und so ist die Reaktivität der jeweiligen Verbindung am geringsten. Demnach ist es schwieriger Substanzen darzustellen, in denen das Aluminiumzentrum in der Oxidationsstufe +I vorliegt. Trotzdem gelang es *Schnöckel et al.* 1991, eine bei Raumtemperatur stabile niedervalente Aluminium(I)-Verbindung (Cp*Al)₄ zu isolieren.^[96] Die Synthese erfolgte durch die Umsetzung einer metastabilen Al(I)Cl-Lösung mit Cp*₂Mg. Das Produkt liegt im Feststoff als Tetramer vor und dissoziiert in Lösung zu monomerem Cp*Al, welches die eigentlich reaktive Spezies darstellt.^[97] Bei der Umsetzung von (Cp*Al)₄ mit verschiedenen Al(III)-Spezies kommt es meist zur Bildung von Al(I)→Al(III)-Addukten.^[98] Dabei fungiert Cp*Al(I) mit seinem freien Elektronenpaar als Lewis-Base. Ein Nachteil der Al(I)-Verbindung von *Schnöckel* ist bedingt durch die schlechte Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln.^[99] So erfordert es oft lange Reaktionszeiten oder erhöhte Temperaturen

um das Gleichgewicht auf die Seite des Monomers zu verschieben. *Braunschweig et al.* konnte dieses Problem durch die Darstellung der permanent monomeren Al(I)-Spezies $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ umgehen.^[100] Für deren Synthese war zunächst die Bildung des $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)} \rightarrow \text{Cp}^*\text{Al(III)Br}_2$ -Adduktes Voraussetzung. Dies gelang durch Umsetzung von $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ mit $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$, wobei $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ als Reduktionsmittel fungierte und dabei selbst zu Cp^*AlBr_2 oxidiert wurde. Die Freisetzung der $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ -Verbindung erfolgte anschließend durch Zugabe einer Lewis-Base, beispielsweise CAAC^{Me} . Das Nebenprodukt $\text{CAAC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{Cp}^*\text{AlBr}_2$ ist schwerlöslich und konnte durch Filtration von der Al(I)-Spezies separiert werden.

Die bisherigen Daten zeigten, dass Al(I)-Spezies, sowohl als Lewis-Basen, als auch als Reduktionsmittel auftreten können. 2017 zeigte die Gruppe um Braunschweig bereits das Reaktionsverhalten eines Aluminols gegenüber dem $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ auf.^[69] Bei Umsetzung von Bromaluminol (**25**) mit $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$, fungiert die Al(I)-Spezies als Lewis-Base und koordiniert an eines der Aluminiumatome im Dimer, welches ähnlich bestehen bleibt, wobei sich nur die Konfiguration der jeweiligen Monomere unterscheidet. Die Reaktivität des von *Schnöckel* und Mitarbeitern dargestellten Cp^*Al -Präparats gegenüber dem Aluminol **32** wurde bislang nicht getestet. Hierbei wurde ebenfalls eine Adduktbildung erwartet, da in cyclovoltammetrischen Messungen für Cp^{3t} -Aluminol (**32**) in THF kein Redoxereignis im messbaren Bereich detektiert werden konnte und damit eine Reduktion eher unwahrscheinlich schien. Aufgrund der schlechten Löslichkeit liegt $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ in Benzol als Suspension vor und wurde mit dem Cp^{3t} -Aluminol (**32**) versetzt. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum kann lediglich eine Resonanz bei -81.1 ppm detektiert werden, welche der tetraedrischen Form der Al(I)-Verbindung zugeordnet werden kann ($\delta = -80.8$ ppm^[96]). ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten das Vorliegen von **32** mit dessen bekannten Resonanzen und der niedervalenten Aluminiumspezies mit einem Singulett bei 1.88 ppm. Erst nach vier Stunden im Ultraschallbad konnte sowohl eine orangene Färbung als auch neue Resonanzen in den NMR-Spektren beobachtet werden. Durch Erhitzen der Reaktionslösung über Nacht konnte ein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigte eine neue Resonanz bei -165.1 ppm. Diese könnte ein Hinweis auf die Bildung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ ($\delta = -161$ ppm^[100]) sein, und einen Austausch der Substituenten oder der ganzen RAl-Einheit ($\text{R} = \text{Cp}^*/\text{Cp}^{3t}$) andeuten, wobei das Cp^* -Aluminol entstehen würde. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten widersprechen allerdings diesen Überlegungen, da die Protonen der $\text{Cp}^{3t}\text{Al(I)}$ -Spezies bei

5.94 ppm (Cp-H) und die beiden Resonanzen der *tert*-Butylgruppen bei 1.37 und 1.20 ppm liegen müssten. Diese waren insgesamt hochfeldverschoben im Vergleich zu den hier Vorliegenden ($\delta = 6.56, 1.44$ und 1.30 ppm). Folglich war der naheliegende Strukturvorschlag die Koordination von Cp*Al(I) an das Aluminol (**32**) (**Schema 35**).



Schema 35 Reaktivität von **32** gegenüber (Cp*Al(I))₄.

Ein Strukturbeweis konnte durch die Isolierung roter Einkristalle aus einer Pentanlösung bei -30 °C erbracht werden. Hierbei konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse die Bildung von Cp*Al→AlCp^{3t}C₄Et₄ (**63**) (**Abbildung 16**) nachgewiesen werden. Es kam nicht zu der alleinigen Koordination an das Aluminiumatom, sondern zu einer formalen [4+1]-Cycloaddition, wodurch die alternierenden Einfach- und Doppelbindungen aufgehoben und es zu einer η^4 -Koordination der C₄-Einheit des Aluminols (**32**) an das Al(I)-Atoms kommt. Dadurch liegen die C1–C2- ($1.500(2)$ Å) und C3–C4-Bindungen ($1.500(2)$ Å) nun als Einfachbindungen und die C2–C3-Bindung ($1.398(2)$ Å) als Doppelbindung vor. Weiterhin kommt es zu der Verkippung des Al1-Atoms um 43° aus der C₄-Ebene. Anders als bei dem (Cp*Al)-Tetramer sind die Al–C^{Cp*}-Bindungslängen in **63** unterschiedlich lang ($2.159(2)$ Å – $2.498(1)$ Å). Hierbei deutet sich eine pseudo η^2 -Koordination der Cp*-Einheit an. Auch die Bindungslängen des Al1-Atoms zu den Kohlenstoffatomen des Cp^{3t}-Rings zeigen unterschiedliche Bindungslängen ($2.280(1)$ Å, $2.370(1)$ Å), woraus eine η^3 -Koordination resultiert. Weiterhin tritt eine Wechselwirkung der beiden Aluminiumkerne mit einer Al1–Al2-Bindungslänge von $2.7411(7)$ Å auf. Diese ist merklich verlängert im Vergleich zu den Aluminium-Aluminium-Koordinationen in den literaturbekannten Aluminoldimeren, bei denen Brom- bzw. *tert*-Butyl-Gruppen die Substituenten darstellen ($d(\text{Al}–\text{Al}) = 2.588(2)^{[70]}$ bzw. $2.638(1)$ Å)^[14].

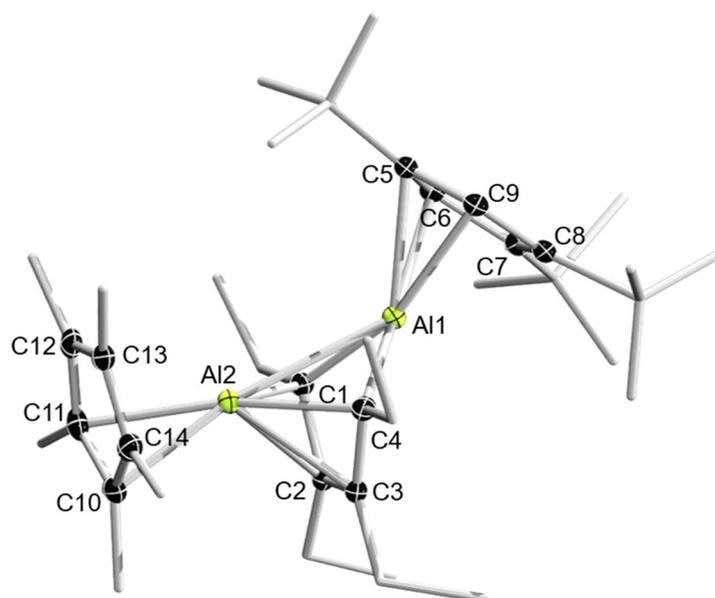


Abbildung 16 Festkörperstruktur von **63**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 2.0001(14), C1–C2 1.5000(17), C2–C3 1.3984(18), C3–C4 1.4995(18), C4–Al1 1.998(14), Al1–Al2 2.7411(7), Al1–C5 2.2799(14), Al1–C6 2.2989(15), Al1–C7 2.3595(14), Al1–C8 2.3698(14), Al1–C9 2.2909(14), Al2–C10 2.1592(15), Al2–C11 2.2188(14), Al2–C12 2.4212(14), Al2–C13 2.4982(14), Al2–C14 2.3432(14); Al1–C1–C2 101.73(8), C1–C2–C3 115.35(11), C2–C3–C4 115.30(11), C3–C4–Al1 101.65(8), C4–Al1–C1 84.24(5), Al1–C1–Al2 84.89(5), Al1–C4–Al2 85.26(5), Al2–C1–C2 76.68(7), Al2–C4–C3 77.11(7).

Neben der Reaktion der niedervalenten $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ -Struktureinheit, wurde nun auch die $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ -Spezies mit dem Aluminol **32** umgesetzt. Bereits bekannt ist die Reaktivität der Aluminium(I)-Verbindung mit dem strukturverwandten Pentaphenylborol.^[31] Hierbei kam es zu einer Reduktion des BC_4 -Rings, welcher nun η^5 an das Aluminiumatom gebunden war. Der Cp^{3t} -Ligand wies nun stattdessen eine η^1 -Anordnung auf. Wie bereits erwähnt, ist eine Reduktion des Cp^{3t} -Aluminols (**32**) aufgrund des fehlenden Redoxpotentials nicht zu erwarten. Wengleich mit der Al(I)-Spezies von Schnöckel eine Reaktion mit den Aluminolen **25** und **32** erfolgte, führt die Umsetzung von $\text{Cp}^{3t}\text{Al}(\text{I})$ weder mit dem Bromaluminol (**25**), noch mit dem Cp^{3t} -Aluminol (**32**) zu einer Reaktion. Auch ein Erhitzen oder eine Bestrahlung mit UV-Licht führte zu keinem Erfolg. Der Grund hierfür liegt offenbar an der erhöhten sterischen Abschirmung am Al-Zentrum durch den Cp^{3t} -Liganden im Vergleich zu dem Cp^* -Liganden. Die Vorteile des von Braunschweig *et al.* dargestellten Cp^{3t}Al liegen darin, dass es bereits bei Raumtemperatur vollständig gelöst und in seiner monomeren Form vorliegt. Hierdurch kann es bevorzugt mit thermisch instabilen Reagenzien zu Reaktion gebracht werden. Steht einer Umsetzung

jedoch der erhöhte sterische Anspruch des 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien-Liganden (Cp^{3t}) im Weg, so kann dieser durch eine thermische Belastung nicht umgangen werden, lediglich die erforderliche Aktivierungsenergie kann erreicht werden. Ist das Erreichen der Energie durch thermische Belastung nicht möglich, greifen die Vorteile des $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ -Tetramers. Die niedervalente Spezies von *Schnöckel* zeigt zwar im festen Zustand eine Reaktionsträgheit, welche auf der sterischen Abschirmung des Aluminiumtetraeders durch die Cp^* -Liganden beruht. Kann sie jedoch durch Ultraschallbehandlung oder thermische Belastung in die monomere $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{I})$ -Spezies überführt werden, stellt sie in Folge des sterisch weniger anspruchsvollen Cp^* -Liganden die reaktivere Verbindung dar. Folglich war eine Reaktion der Aluminole nur mit der sterisch zugänglicheren monomeren $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{I})$ -Spezies möglich.

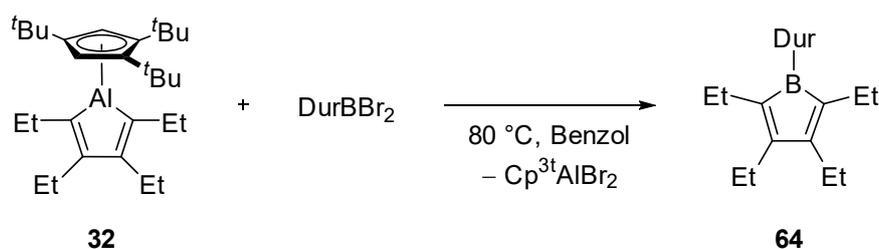
1.2.5 Al–B-Austausch

Die Darstellung von Borolen gelang vor allem mit Arylsubstituenten im Rückgrat. Dabei wurden die entsprechenden Alkine einer reduktiven Kupplung mit elementarem Lithium unterzogen und anschließend entweder direkt mit Aryl(dihalogen)boran zum Borol umgesetzt oder zunächst in das entsprechende Stannol überführt. Eine anschließende Zinn-Bor-Austauschreaktion mit verschiedenen Dihalogenboranen führte ebenfalls zum gewünschten Borol. Eine Rückgratvariation konnte durch die reduktive Kupplung von Alkinen mittels Rosenthals Komplexen erreicht werden. Hierbei entstanden zunächst Zirkonole, die selten direkt, meist jedoch durch vorherige Umwandlung in ein Stannol, zum Borol umgesetzt wurden. Auf diese Weise konnte das vollständig fluoridierte Pentaphenylborol von *Piers* und Mitarbeitern dargestellt werden.^[101] 2012 gelang es *Yamaguchi et al.* 1-Mesityl-2,3,4,5-tetrakis(2-methylthienyl)borol darzustellen. Das entsprechende Alkin wurde zunächst über ein Zirkonacyclopentadienzwischenprodukt in 1,4-Diiodbutadien umgewandelt, gefolgt von einer Behandlung mit Iod in Gegenwart von CuCl , entsprechend der von *Takahashi* und Mitarbeitern beschriebenen Methode.^[102] Das resultierende Diiodid wurde nach anschließender Lithiierung mit MesBCl_2 zum Borol umgesetzt. Eine wesentliche Einschränkung bei der Synthese von Borolen war der erforderliche sterische Anspruch des Rückgrats, als auch des Substituenten, um eine kinetische Dimerisierung zu verhindern. Der hohen Reaktivität von Borolen liegt der antiaromatische Charakter zu Grunde. Neben der Gruppe um *Fagan*,^[103] zeigten auch *Martin* und Mitarbeiter, dass die Ringinsertionsreaktionen keine monomeren Borolvorstufen erforderten, sondern auch

mit deren dimeren Verbindungen die gewünschten Reaktionen, wie die Stickstoff- oder Schwefelinsertion eingingen.^[104] Die Ausgangsverbindung stellte das 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylborol dar.

Sollen dennoch monomere Borole mit Alkylresten dargestellt werden, so könnten Aluminole eine geeignete Vorstufe darstellen. So ist beispielsweise das C_4Et_4 -Fragment bei den Aluminacyclopentadienen ein etabliertes Rückgrat. Da die Aluminiumcyclen keine Antiaromaten, sondern Nichtaromaten darstellen, ist durch deren verminderte Reaktivität eine Synthese ohne Dimerisierung möglich. Um nun aus diesen Systemen Borole darzustellen, müsste ein Aluminium-Bor-Austausch stattfinden. Dies sollte allerdings aufgrund der stärkeren Bor-Kohlenstoff-Bindung (Bindungsdissoziationsenergie (BDE): B–C (372 kJ/mol)^[1] thermodynamisch begünstigt sein (BDE: Al–C 255 kJ/mol).^[89] Erste Reaktionen dieser Art konnten bereits 1990 von Ramakrishnan und Chung durchgeführt werden.^[105] Sie berichteten von der erfolgreichen Austauschreaktion zwischen Trialkylalanen sowie Alkyl(halogen)alanen und dem BF_3 -Etherat oder BCl_3 . Die erste Darstellung von Boracycloalkanen^[106], sowie 2,3-Dihydro-1*H*-borolen^[107] unter Verwendung von Organoaluminiumverbindungen gelang der Gruppe um *Khusainova et al.* in den Jahren 2012 und 2014. Sie brachten 1,3-substituierte Aluminacyclopentane mit $BF_3 \cdot Et_2O$ als Transmetallierungsmittel zur Reaktion. Das Produkt wird als monomere Verbindung mit $EtBF_2$ komplexiert erhalten. Wird hingegen BCl_3 als Metallierungsreagenz eingesetzt, so wird ein freier Cyclus ohne Etherkoordination beschrieben.

Um auf die gleiche Art und Weise ein Aluminol zu einem Borol umzusetzen, wurde das Cp^{3t} -Aluminol (**32**) mit $DurBBr_2$ ($Dur = 2,3,5,6$ -Tetramethylphenyl) versetzt. Bei Raumtemperatur konnten im 1H -NMR-Spektrum lediglich die Resonanzen der Edukte detektiert werden. Ab einer Temperatur von 60 °C konnte eine Reaktion beobachtet werden, die bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 80°C stark beschleunigt wurde. So konnte nach zwei Stunden die Resonanz des Eduktes ($DurBBr_2$: $\delta(^{11}B) = 63.0$ ppm) nicht mehr detektiert werden, was auf einen quantitativen Reaktionsverlauf schließen ließ. Die breite Resonanz bei 77.0 ppm ist im Vergleich zum Edukt tieffeldverschoben und folgt somit dem allgemeinen Trend für Borole. Das Pentaphenylborol zeigt eine Resonanz bei 65.4 ppm^[108] und das Mesityl-2,3,4,5-tetraphenylborol bei 79.4 ppm.^[109]



Schema 36 Reaktivität von Aluminol **32** gegenüber DurBBr₂.

Bestätigt wird der Reaktionsverlauf durch eine Resonanz bei -40 ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum, welche auf die Bildung von $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ ($\delta = -42$ ppm)^[100] hindeutet. Dies, sowie ein Farbumschlag von farblos zu rot, spricht für die Bildung des Borols **64** (Schema 36). Aus einer Pentanlösung bei -30 °C konnten sowohl farblose, als auch rote Einkristalle erhalten werden. Beide konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden, wobei die farblosen Kristalle das $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ und die roten das gewünschte Borol **64** darstellen. Die Qualität der erhaltenen Daten reicht für eine Diskussion der strukturellen Parameter nicht aus, allerdings kann die Konnektivität der Verbindung zweifelsfrei bestätigt werden.

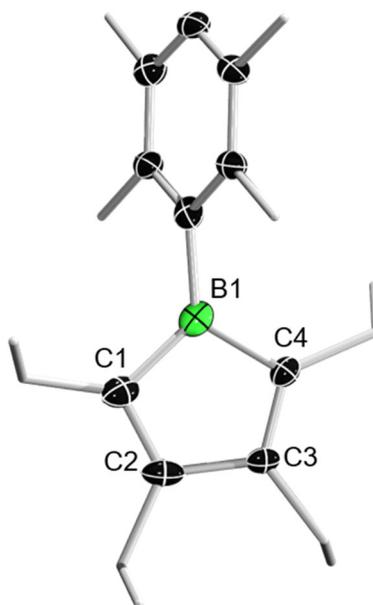
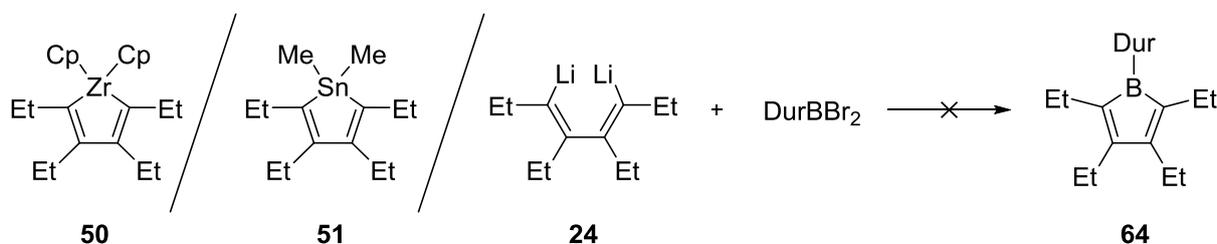


Abbildung 17 Festkörperstruktur von **64**. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Das Borol **64** ist das erste seiner Art mit Ethylgruppen im Rückgrat. Daher wurde nun dessen Zugang über die bekannten Synthesemethoden zu Borolen überprüft. Zunächst wurde das Zirkonol **50** mit DurBBr₂ umgesetzt. Hier kam es bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion, auch bei Erhitzen der Lösung auf 80 °C zeigte sich keine Veränderung

der Signale im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum. Erst durch Bestrahlung der Lösung mit UV-Licht konnte ein Farbumschlag zu braun-schwarz beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte keine klaren Signale für die Ethylgruppen mehr und es gibt keine Übereinstimmung mit dem Produkt **64**. Eine Umsetzung des Stannols **51** mit DurBBr_2 führt auch bei thermischer Belastung ($80\text{ }^\circ\text{C}$) zu keiner Reaktion. Erst bei UV-Bestrahlung kann eine leichte Rotfärbung beobachtet werden. Die dabei entstehenden Resonanzen stimmen jedoch nicht mit denen des Durylborols **64** überein. Zuletzt ergab die Umsetzung von 1,4-Dilithiotetraethylbutadien mit DurBBr_2 bei Raumtemperatur ebenfalls keinen Umsatz. Durch Erhitzen der Lösung auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Gelbfärbung beobachtet. Diese und die NMR-Spektren schlossen die Bildung des gewünschten Borols **64** aus (**Schema 37**). Dies zeigt, dass die hier gezeigte Aluminolroute einen bislang exklusiven Zugang zu Borolen mit Ethylrückgrat bietet.



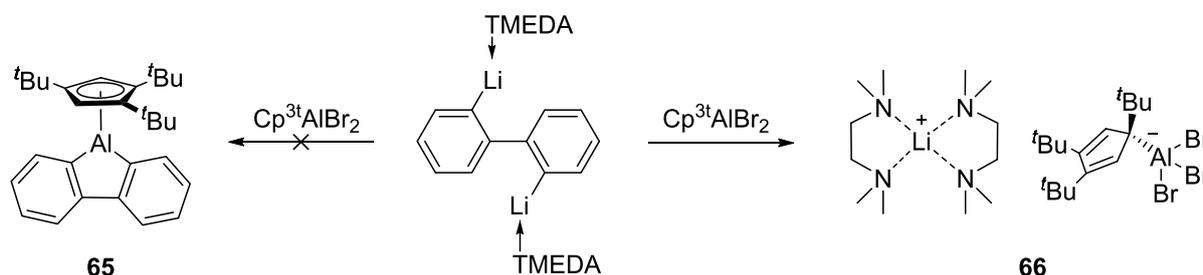
Schema 37 Versuchte Darstellung des Durylborols **64**.

2 Aluminafluorene

2.1 Darstellung von Aluminafluorenen

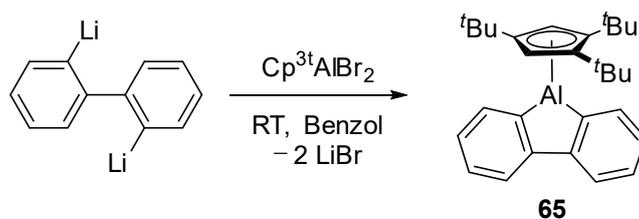
Cp^{3t}-Aluminafluoren

Das von *Eisch* und *Kaska* im Jahr 1962 erstmals beschriebene Phenylaluminafluoren stellt das einzige bisher bekannte Aluminafluoren dar, welches nicht basenstabilisiert oder dimerisiert vorliegt.^[110] Bislang gelang es nicht, einen strukturellen Beweis der Verbindung darzulegen. Ein grundlegender Vorteil dieser annelierten Systeme im Vergleich zu den nicht annelierten Aluminolen ist die erhöhte Stabilität. Als Ausgangsverbindung der Synthese des Cp^{3t}-Aluminafluorens (**65**) wurde das TMEDA-(Tetramethylethylendiamin) stabilisierte 2,2'-Dilithiumbiphenyl verwendet. Durch den Umsatz mit Cp^{3t}AlBr₂ kam es allerdings zu der Bildung eines Aluminats, wobei Lithium, komplexiert durch TMEDA, als Gegenion fungiert (**Schema 38**). Die Bildung des Aluminats **66** konnte durch geeignete Einkristalle röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.



Schema 38 Versuch der Darstellung von Cp^{3t}-Aluminafluoren (**65**).

Da das aluminiumhaltige Reagenz nicht stabil gegenüber dem Diamin war, wurde das freie 2,2'-Dilithiumbiphenyl synthetisiert. Dafür wurde zunächst das 2,2'-Diiodobiphenyl dargestellt, mit *n*BuLi lithiiert und anschließend mit 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienylaluminiumdibromid zur Reaktion gebracht. Dabei kam es zur Bildung des gewünschten Aluminafluorens **65** (**Schema 39**).



Schema 39 Darstellung des Cp^{3t}-Aluminafluorens (**65**).

Aus einer gesättigten Toluollösung konnten bei -30 °C farblose Einkristalle erhalten werden. Die kristallographischen Daten belegen die Bildung von **65** (**Abbildung 18**, links). Damit konnte der Strukturbeweis für das erste freie Aluminafluorene gegeben werden. Die erhaltenen Daten sollen nun mit dem äquivalenten nicht-annelierten Aluminol (**32**) (**Abbildung 18**, rechts) verglichen werden. Die relevanten Bindungslängen wurden zur besseren Übersicht in **Tabelle 1** gegenübergestellt

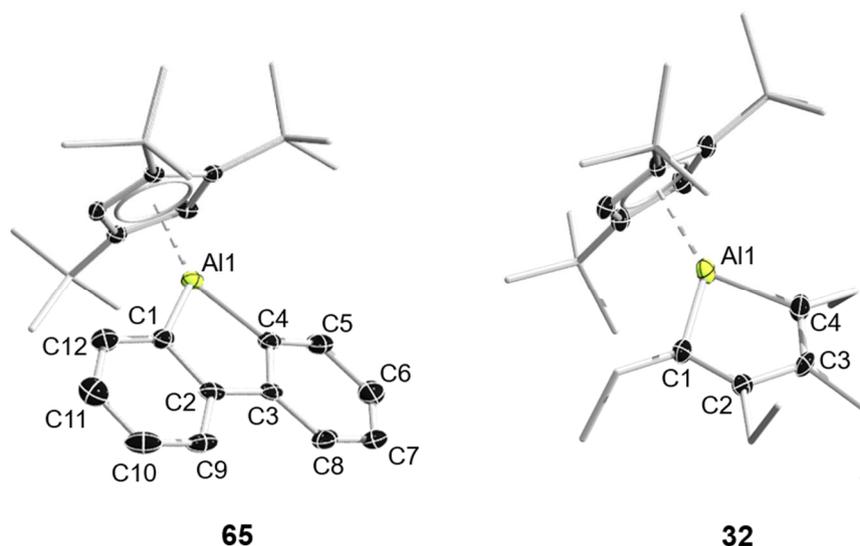


Abbildung 18 Festkörperstruktur von **65** (links) und **32** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **65**: Al1–C1 1.969(2), C1–C2 1.411(3), C2–C3 1.497(3), C3–C4 1.417(3), C4–Al1 1.9716(19), C4–C5 1.394(3), C5–C6 1.394(3), C6–C7 1.382(3), C7–C8 1.382(3), C8–C3 1.397(3), C2–C9 1.402(3), C9–C10 1.382(3), C10–C11 1.387(3), C11–C12 1.389(3), C12–C1 1.392(3); Al1–C1–C2 107.6(1), C1–C2–C3 117.5(2), C2–C3–C4 116.9(2), C3–C4–Al1 107.4(1), C4–Al1–C1 90.19(8); C1–Al1–C4–C3 6.9°.

Die Bindungslängen von C1–C2 und C3–C4 des Aluminols (**32**) ($d(\text{C1–C2}) = 1.345(4)$ und $d(\text{C3–C4}) = 1.357(3)$ Å) stellen eindeutig Doppelbindungen dar, die entsprechenden Bindungen des Aluminafluorens (**65**) sind hingegen deutlich länger. Bei dem kondensierten Aluminol **65** deuten diese mit Abständen von $d(\text{C1–C2}) = 1.411(3)$ und $d(\text{C3–C4}) = 1.417(3)$ Å auf eine gewisse Elektronendelokalisierung über die

aromatischen Benzolringe hin und liegen damit eher im Bereich aromatischer C–C-Bindungen ($d(\text{C}–\text{C}_{\text{arom}}) = 1.395(3) \text{ \AA}$).^[89] Auch die Länge der C2–C3-Bindung ist im Falle des Aluminafluorens **65** um 0.02 \AA kürzer als bei **32**. Die C1–Al1–C4-Winkel unterscheiden sich in den Aluminacyclen kaum (**65**: $90.19(8)^\circ$, **32**: $91.6(1)^\circ$).

Tabelle 1 Übersicht der Bindungslängen des Cp^{3t}-Aluminafluorens **65** sowie Aluminols **32**.

| <i>Bindungslängen Aluminafluoren 65 [Å]</i> | | <i>Bindungslängen Aluminol 32 [Å]</i> | |
|---|----------|---|----------|
| C1–C2 | 1.411(3) | C1–C2 | 1.345(4) |
| C2–C3 | 1.497(3) | C2–C3 | 1.518(4) |
| C3–C4 | 1.417(3) | C3–C4 | 1.357(3) |
| C4–Al1 | 1.972(2) | C4–Al1 | 1.976(3) |
| Al1–C1 | 1.969(2) | Al1–C1 | 1.966(3) |

Beide AlC₄-Ringe sind nicht vollständig planar, weisen aber nur einen geringen Torsionswinkel entlang der Bindung C1–Al1–C4–C3 auf ($\angle\text{C1–Al1–C4–C3}$, **65**: 6.9° , **32**: 10.0°). In **Abbildung 19** ist die energetische Lage der Molekülorbitale des Aluminafluorens **65** (links) und des Aluminols **32** (rechts) gegenübergestellt, welche freundlicherweise von Benedikt Ritschel auf B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnet wurde.

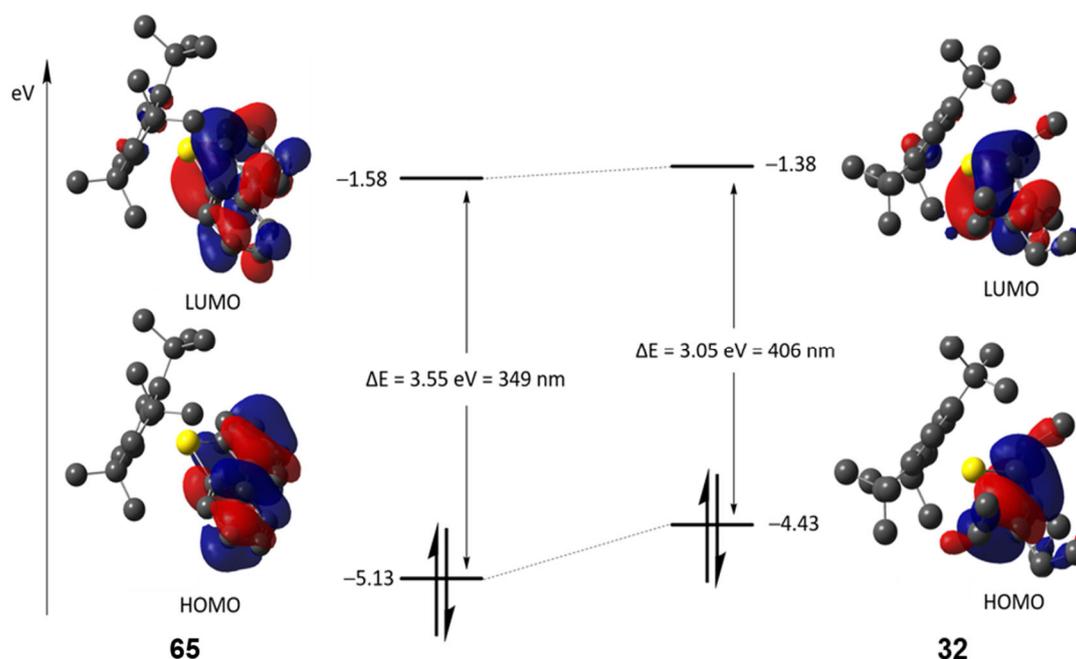
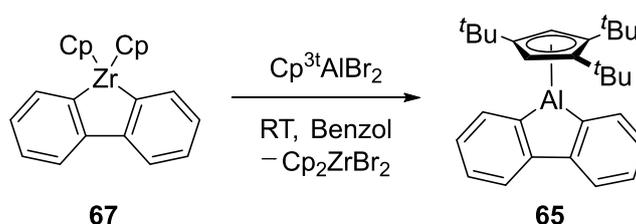


Abbildung 19 Energetische Lage der HOMOs und LUMOs des Aluminafluorens **65** (links) und des Aluminols **32** (rechts).

Wie erwartet kommt es bei dem LUMO zu keiner starken Veränderung, da dieses hauptsächlich am Aluminiumatom sitzt und maßgeblich durch den Substituenten beeinflusst wird, welcher in beiden Fällen das Tri-*tert*-butylcyclopentadien darstellt. Durch die starke Absenkung des HOMOs, beeinflusst durch das Rückgrat, zeigt das Aluminafluoren eine hypsochrom verschobene Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm}$ (vgl.: **32**: 406 nm)

Neben der erfolgreichen Darstellung des Aluminafluorens **65** durch die doppelte Salzeliminierung, sollte nun auch eine mögliche Transmetallierung ausgehend von einem Zirconafluorens geprüft werden. Da die Synthese des zirkonhaltigen Edukts ebenfalls den Einsatz von 2,2'-Dilithiumbiphenyl erfordert, diente sie nicht einer Verbesserung der Methode, vielmehr dem Interesse eines möglichen Zr-Al-Austauschs. Zunächst wurde das Zirconocendichlorid mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl versetzt, bei dem es nicht direkt zu der Bildung des gewünschten (Cyclopentadienyl)zirconium-2,2'-biphenyldiyl (**67**) kam, sondern unter Verlust von Cp^- zu dem Ionenpaar $[\text{Li} \cdot (\text{THF})_4][\text{CpZr}(\text{biphe})_2]$.^[111] Erst durch Zugabe eines weiteren Äquivalentes CpH war die Darstellung von **67** möglich. Nun erfolgte die eigentliche Umsetzung mit $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$, wobei es erst bei Erwärmen der gelben Lösung auf 60 °C zu einer Reaktion, unter fast vollständigem Entfärben, kam. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigte den Zirconium-Aluminium-Austausch und die Bildung des Cp^{3t} -Aluminafluorens (**65**) (**Schema 40**).

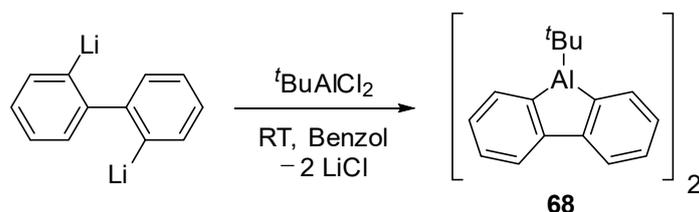


Schema 40 Darstellung von **65** ausgehend von dem Zirkonium-Fluoren (**67**).

^tBu-Aluminafluoren

Bei der Darstellung des Aluminafluorens **68** mit einer *tert*-Butyl-Gruppe als Substituent ist vor allem interessant ob es hier, wie im Falle des ^tBu-Aluminols (**31**), zur Dimerisierung kommt oder ob das Fluorenrückgrat eine ausreichende Stabilisierung bietet. Nachdem auch das Reagenz ^tBuAlCl₂ nicht stabil gegenüber dem Diamin TMEDA war, wurde es ebenfalls mit dem unkomplexierten 2,2'-Dilithiumbiphenyl zur Reaktion

gebracht. Hierbei zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine deutlich unselektivere Reaktion als mit der $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Spezies. Das Produkt konnte jedoch mit Hexan gewaschen werden und kristallisierte in der Kälte in Toluol in einer Ausbeute von 31% als farbloses Produkt (**Schema 41**). Der geringe Umsatz steht im Einklang mit dem noch deutlich geringeren des ^tBu -Aluminols (**31**) mit nur 6%.^[14]



Schema 41 Darstellung des ^tBu -Aluminafluorens (**68**).

Anhand geeigneter Einkristalle zur Röntgendiffraktometrie wurde ebenfalls eine dimere Struktur des Produkts **68** im Festkörper nachgewiesen, welche durch Wechselwirkungen zwischen einem endocyclischen Kohlenstoffatom einer AlC_4 -Einheit und dem Lewis-sauren Aluminiumzentrum einer anderen stabilisiert wird (**Abbildung 20**, links).

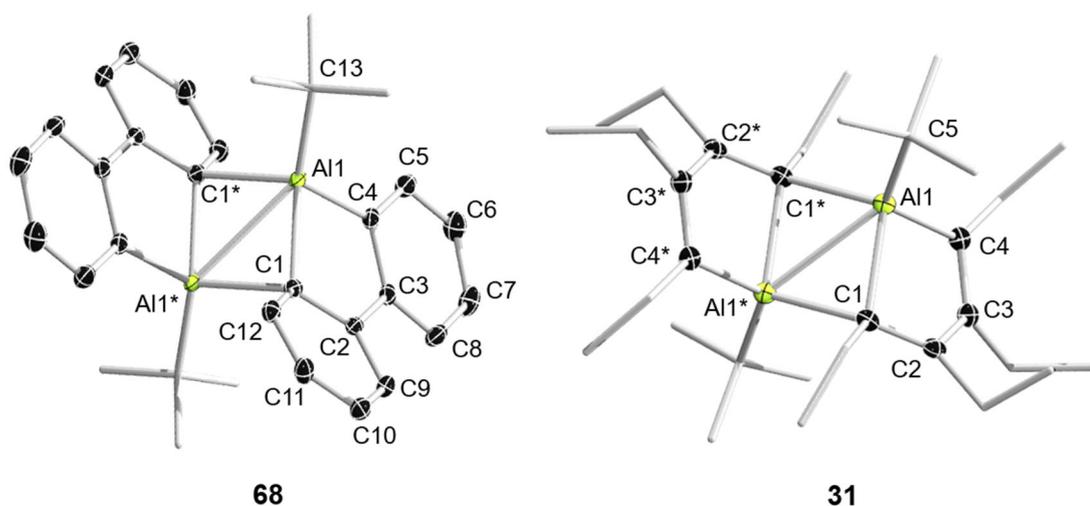


Abbildung 20 Festkörperstruktur von **68** (links) und **31** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **68**: Al1–C1 2.107(1), C1–C2 1.433(2), C2–C3 1.491(2), C3–C4 1.411(2), C4–Al1 1.966(1), C4–C5 1.400(2), C5–C6 1.391(2), C6–C7 1.391(2), C7–C8 1.387(2), C8–C3 1.399(2), C2–C9 1.396(2), C9–C10 1.376(2), C10–C11 1.387(2), C11–C12 1.387(2), C12–C1 1.415(2), Al1–Al1* 2.6285(8), Al1–C1* 2.147(1); Al1–C1–C2 103.63(8), C1–C2–C3 118.6(1), C2–C3–C4 116.5(1), C3–C4–Al1 110.41(9), C4–Al1–C1 88.05(5); C1–C2–C3–C4 17.7.

Die endocyclische Al1–C1-Bindung (2.107(1) Å) ist im Vergleich zu der entsprechenden Bindung in der monomeren $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Verbindung **65** ($d(\text{Al1–C1}) = 1.972(2)$ Å) leicht

verlängert. Dieser Befund ist auf die erhöhte Koordinationszahl des Aluminiumatoms im Dimer **68** zurückzuführen. Bei **68** liegt ein deutlich größerer Torsionswinkel im C₄-Rückgrat vor ($\angle\text{C1-C2-C3-C4}$: 17.7°), welcher auf die Wechselwirkung des C₁-Kohlenstoffatoms mit dem Al^{1*}-Atom der anderen monomeren Einheit zurückzuführen ist. Die C₄-Einheit ist im Cp^{3t}-Aluminafluoren **65** mit einem $\angle\text{C1-C2-C3-C4}$ -Winkel von 4.8° nahezu planar.

Werden nun die dimeren Verbindungen **68** und **31** untereinander verglichen, so wird wieder die Delokalisierung der C₁-C₂- (1.433(2) Å) und C₃-C₄-Bindung (1.411(2) Å) über die aromatischen Benzolringe deutlich erkennbar (**Tabelle 2**). Weder die Al₁-C₁- noch die Al₁-Al^{1*}-Bindungen weisen Auffälligkeiten auf. Beide liegen im erwarteten Bereich einer dimeren aluminacyclischen Verbindung, verglichen mit dem Bromaluminol **25** von Tokitoh ($d(\text{Al1-C1}) = 2.192(3)$, $d(\text{Al1-Al1}^*) = 2.588(2)$ Å).^[70]

Tabelle 2 Übersicht der Bindungslängen des Cp^{3t}-Aluminafluorens **68**, sowie Aluminols **31**.

| <i>Bindungslängen Aluminafluoren 68 [Å]</i> | | <i>Bindungslängen Aluminol 31 [Å]</i> | |
|---|-----------|---|----------|
| C1-C2 | 1.433(2) | C1-C2 | 1.373(2) |
| C2-C3 | 1.491(2) | C2-C3 | 1.494(2) |
| C3-C4 | 1.411(2) | C3-C4 | 1.360(3) |
| C4-Al1 | 1.966(1) | C4-Al1 | 1.990(2) |
| Al1-C1 | 2.107(1) | Al1-C1 | 2.154(2) |
| Al1-Al1* | 2.6285(8) | Al1-Al1* | 2.638(1) |

Da sich die strukturellen Daten auf die Festkörperstruktur bei tiefen Temperaturen beziehen, sollte mit Hilfe temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie die Struktur in Lösung bei Raumtemperatur untersucht werden. Dafür wurden ¹H-NMR-Spektren von 40 °C bis -90 °C in einer Toluollösung aufgenommen. Auffallend ist die Aufspaltung der Signale für die aromatischen Protonen in sechs Resonanzen bereits bei Raumtemperatur. Dies deutet daraufhin, dass keine für das Monomer typische C_{2v}-Symmetrie vorliegt und die Protonen folglich nicht chemisch äquivalent sind. Lediglich ein sehr begrenzt fluktuierendes Verhalten kann bei der Separierung der Resonanzen a', b' von c bei tiefen Temperaturen beobachtet werden (**Abbildung 21**). Die temperaturabhängige spektroskopische Messung deutet dennoch darauf hin, dass Verbindung **68** bereits bei 25 °C und bis hin zu 40 °C als Dimer vorliegt. Einen Widerspruch zu den erhaltenen Daten

stellt allerdings das ^1H -DOSY-Experiment (Diffusion Ordered Spectroscopy) bei Raumtemperatur dar. Der aus dem Diffusionskoeffizienten ($D = 8.62 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) geschätzte hydrodynamische Radius von $r_{\text{H}} = 4.1 \text{ \AA}$ ist viel kleiner als der für die dimere Spezies erwartete ($r = 5.4 \text{ \AA}$, Rotationsradius aus röntgenkristallographischen Daten abgeleitet). Eine mögliche Erklärung wäre ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht.

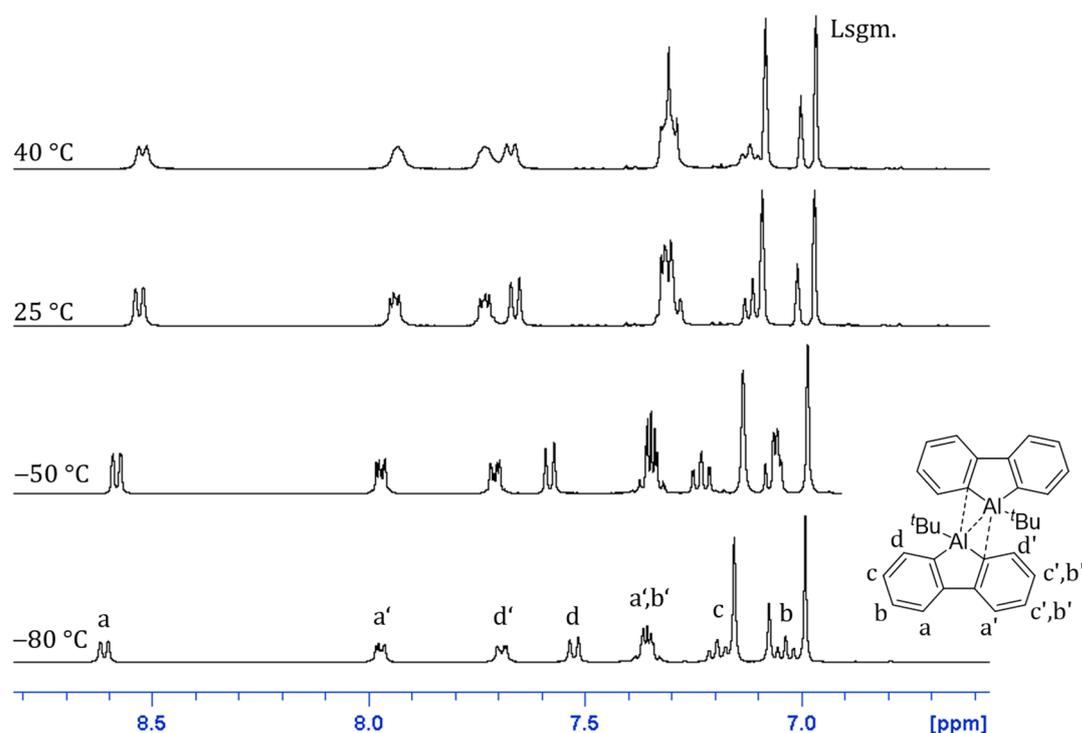
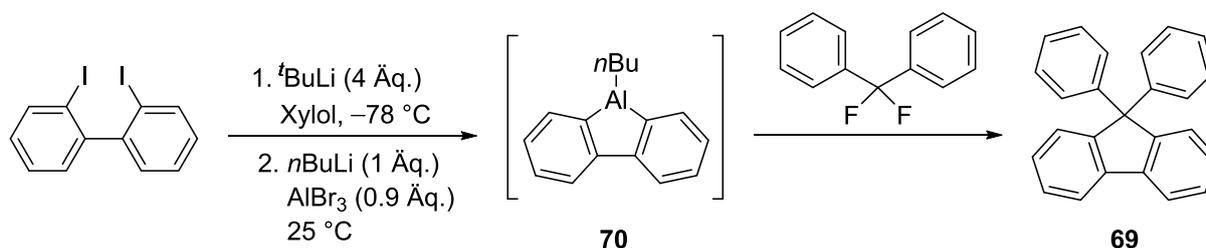


Abbildung 21 Temperaturabhängige ^1H -NMR Spektren von **68** in d_8 -Toluol zwischen 40 °C und -90 °C.

Durch die Zugabe von THF wurde die Wechselwirkung der beiden Einheiten unterbrochen und es entstand das monomere ^tBu -Aluminafluoren-THF-Addukt. Dies wurde deutlich durch die beobachtete Aufspaltung der Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum. Im aromatischen Bereich lagen nun insgesamt vier Signalsätze vor, die jeweils auf zwei integriert wurden und bestätigten die erwartete C_{2v} -Symmetrie. War das Addukt einmal gebildet, konnte das Tetrahydrofuran nicht mehr im Hochvakuum entfernt werden.

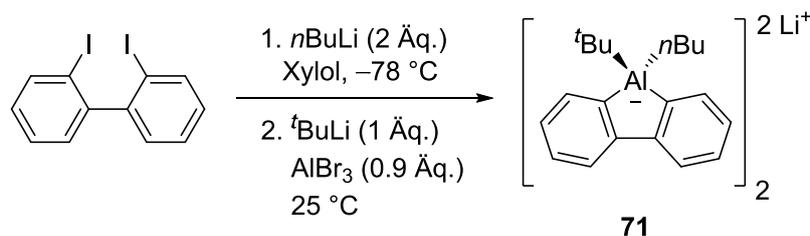
Unabhängig davon, in welcher Form das Fluoren vorliegt wurden weitere Versuche unternommen, die geringe Ausbeute zu steigern. Dafür wurde eine von Narayan und Antonchick vorgeschlagene Syntheseroute gewählt.^[112] Sie postulierten die Bildung von n Butyl-Aluminafluoren **70**, als bislang unisolierte Zwischenstufe, bei der Darstellung des

Diphenylfluorens **69** (**Schema 42**). Um nun anstelle der *n*Butyl-, eine *tert*-Butyl-Gruppe zu erhalten, wurden die Reagenzien dementsprechend angepasst.



Schema 42 Synthese von 9,9'-Diphenylfluoren (**69**) mit *n*Butyl-Aluminafluoren (**70**) als postulierte Zwischenstufe.^[112]

So wurde für die Lithiierung des 2,2'-Diiodobiphenyls im ersten Schritt *n*Butyllithium verwendet und für die Substitution im zweiten Schritt *t*BuLi (**Schema 43**). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte eine sehr unselektive Reaktion und lässt kaum Interpretationen zu. Lediglich eine charakteristische Singulett-Resonanz im aliphatischen Bereich lässt auf das Vorhandensein einer *tert*-Butyl-Gruppe schließen.



Schema 43 Darstellung des Aluminats **71**.

Das entstandene Produkt konnte erst durch geeignete gelbe Einkristalle mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden (**Abbildung 22**). Dabei findet sich in der Tat eine *tert*-Butyl-Gruppe wieder, jedoch in Kombination mit einer *n*Butyl-Einheit, wodurch das Aluminat **71** isoliert werden konnte. Es liegt komplexiert durch die Lithiumkationen in einer dimeren Form vor. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, sodass bisher nicht genügend Substanz für eine vollständige Charakterisierung erhalten werden konnte. Die kristallographischen Daten von **71** zeigen trotz der koordinierenden Lithiumkationen keine nennenswerte Veränderung der Bindungslängen C3–C4 (1.423(3) Å) und C11–C12 (1.390(4) Å) im Vergleich zu den bisher dargestellten Aluminafluorenen **65** (C3–C4: 1.417(3) Å, C11–C12: 1.389(3) Å) und **68** (C3–C4: 1.411(2) Å, C11–C12: 1.387(2) Å). Auch der Torsionswinkel entlang der Bindung C1–Al1–C4–C3 verringert sich nur geringfügig auf 5.9° (vgl **65**: ∠C1–Al1–C4–C3: 6.9°). Einen etwas größeren Einfluss haben

die Kationen auf den $\angle C1-C2-C3-C4$ -Torsionswinkel. Dieser ist mit 2.7° beinahe planar (vgl **65**: $\angle C1-C2-C3-C4$: 4.7°).

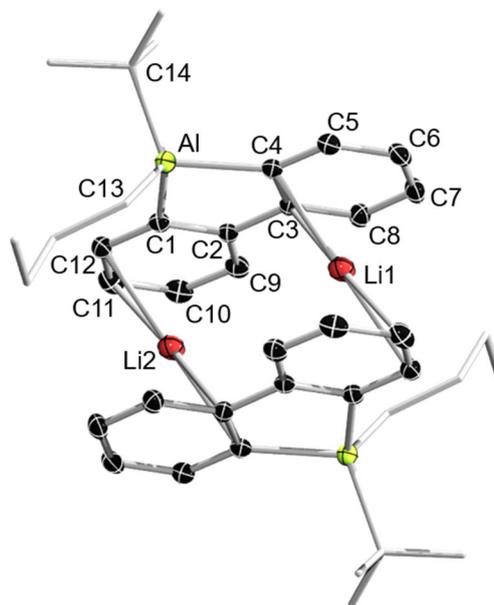
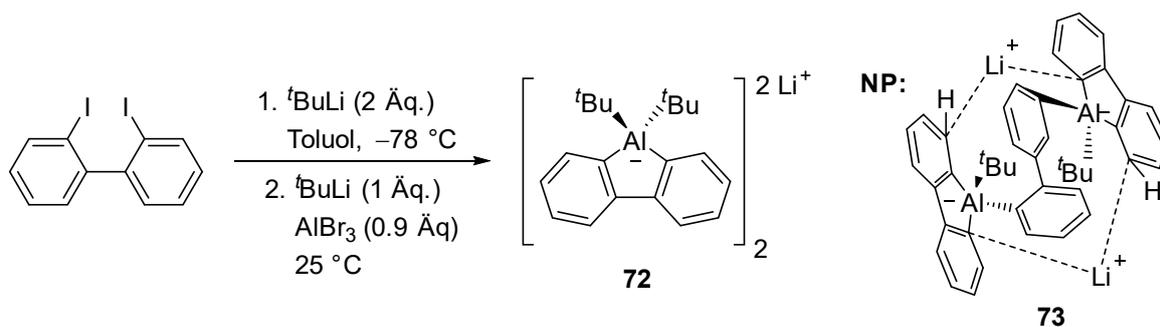


Abbildung 22 Festkörperstruktur von **71**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–C1 2.023(2), C1–C2 1.422(3), C2–C3 1.505(3), C3–C4 1.423(3), C4–Al 2.028(2), C4–C5 1.408(3), C5–C6 1.401(3), C6–C7 1.387(4), C7–C8 1.392(3), C8–C3 1.406(3), C2–C9 1.399(3), C9–C10 1.397(3), C10–C11 1.394(4), C11–C12 1.390(4), C12–C1 1.408(3); Al–C1–C2 109.96(16), C1–C2–C3 116.3(2), C2–C3–C4 116.55(19), C3–C4–Al 109.88(3), C4–Al–C1 86.62(9); C1–C2–C3–C4 2.7° .

Das Problem der Mehrfachalkylierung am elektrophilen Aluminiumzentrum sollte nun mittels einer angepassten Reaktionsdurchführung gelöst werden. Folglich wurde im ersten Schritt ebenfalls $t\text{BuLi}$ zur Lithiierung eingesetzt. Weiterhin wurde darauf geachtet, dass dabei kein Überschuss des Lithiierungsreagenzes verwendet wurde. Der zweite Schritt blieb unverändert. Auch hier zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst eine sehr unselektive Reaktion. Es konnten allerdings durch Eindiffundieren von Hexan in eine Difluorbenzollösung des Produktes gelbe Kristalle erhalten werden.



Schema 44 Darstellung des Aluminats **72** (links) und entstandenes Nebenprodukt **73** (rechts).

Die Singulettresonanz in den nun erhaltenen spektroskopischen Daten entspricht mit einem Integral von 18 zwei *tert*-Butylgruppen. Dies deutet auf die Bildung des Aluminats **72** hin. Die kristallographischen Daten der gelben Einkristalle von **72** bestätigen dessen Bildung (**Abbildung 23**). Der erhöhte sterische Anspruch einer *t*Bu-Gruppe reicht demnach nicht aus, um eine Mehrfachalkylierung zu verhindern. Ein Nebenprodukt **73** (NP), welches bei dieser Reaktion entsteht, konnte ebenfalls röntgenkristallographisch aufgeklärt werden (**Schema 44**). Dabei handelt es sich um ein biphenylverbrücktes Aluminat, welches aufgrund des unvollständigen Ringschlusses des 2,2'-Dilithiumbiphenyls mit AlBr_3 entstehen konnte.

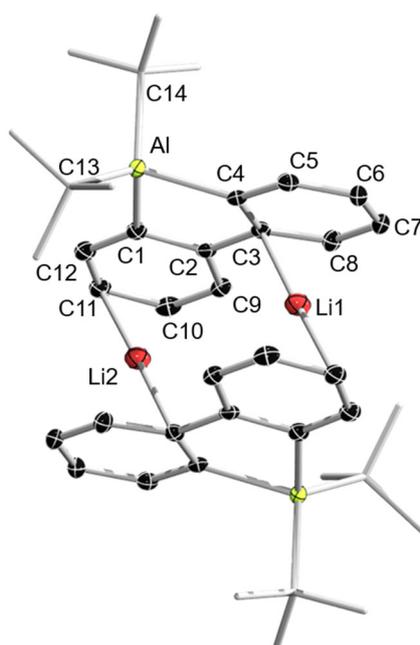
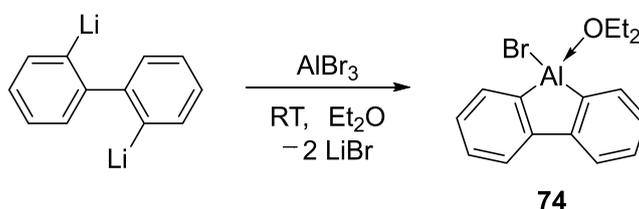


Abbildung 23 Festkörperstruktur von **72**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–C1 2.0357(16), C1–C2 1.427(2), C2–C3 1.501(2), C3–C4 1.425(2), C4–Al 2.0236(16), C4–C5 1.404(2), C5–C6 1.399(2), C6–C7 1.386(2), C7–C8 1.396(2), C8–C3 1.401(2), C2–C9 1.404(2), C9–C10 1.395(2), C10–C11 1.393(2), C11–C12 1.395(2), C12–C1 1.409(2); Al–C1–C2 109.47(11), C1–C2–C3 116.23(13), C2–C3–C4 116.40(13), C3–C4–Al 109.33(11), C4–Al–C1 85.94(6).

Ein letzter Versuch, die Ausbeute von **68** zu verbessern, war die einfache Salzeliminierung ausgehend von Bromaluminafluoren (**74**) mit *tert*-Butyllithium. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen die Signale im aromatischen Bereich auf eine sehr selektive Umsetzung schließen. Werden die Resonanzen entsprechend integriert, wird für den aliphatischen Bereich keine Resonanz mit dem Integral von neun für eine *tert*-Butyl-Gruppe gefunden. Es handelt sich also nicht um das gewünschte Produkt. Die stattdessen entstehende Verbindung konnte bislang nicht identifiziert werden.

Br-Aluminafluoren

Die etablierte Methode für die bisher dargestellten Aluminafluorene und Aluminole ist die Umsetzung von 1,4-Dilithiumbutadienderivaten mit RAlBr_2 . Folglich wurde auch versucht, das Bromaluminafluoren **74** auf diese Art und Weise herzustellen. Hierbei zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen allerdings hauptsächlich die Zersetzung in Biphenyl. Dies ist möglicherweise auf die geringere sterische Abschirmung des Brom-Atoms im Vergleich zu den bisher verwendeten Cp^{3-} - und ^tBu - Substituenten zurückzuführen. Eine Dimerisierung, entsprechend des Aluminafluorens **68** und der Aluminole **31** und **25**, könnte hierbei zwar zu der nötigen Stabilisierung führen, ist aber nicht zu beobachten. Erst durch die Umsetzung von 2,2'-Dilithiobiphenyl mit AlBr_3 unter Zugabe von Diethylether konnte das Produkt **74** dargestellt werden (**Schema 45**).



Schema 45 Darstellung des Br-Aluminafluoren-Ether-Addukts (**74**).

Die Darstellung des Diethyletheraddukts des 9-Bromaluminafluorens (**74**) konnte NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Die Resonanzen von **74** sind im aromatischen Bereich leicht tieffeldverschoben im Vergleich zum Biphenyl. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der zu erwarteten Entschirmung durch die höhere Lewis-Acidität des Aluminiumatoms. Röntgenkristallographische Untersuchungen zeigten jedoch neben der Entstehung des Bromaluminafluorens **74** auch die Bildung des Diethyletherkoordinierten 9-Iodaluminafluorens (**75**) (**Abbildung 24**).

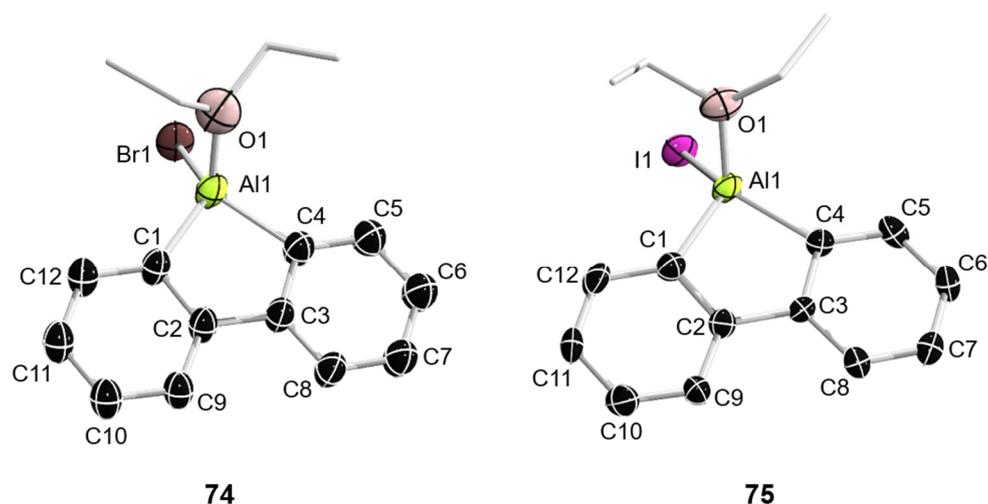
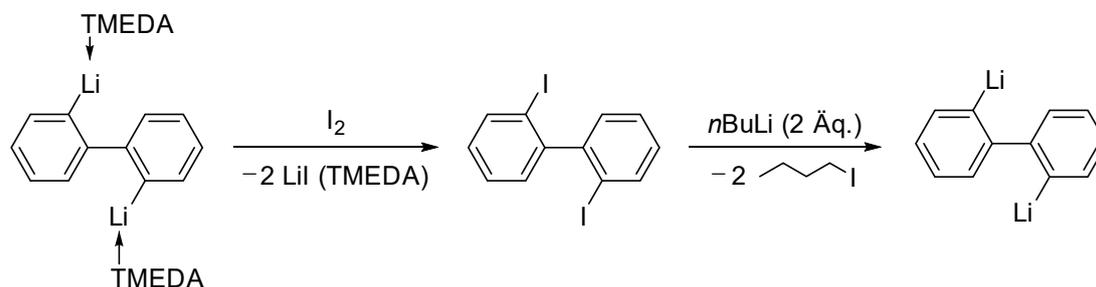


Abbildung 24 Festkörperstruktur von **74** (links) und **75** (rechts). Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **74**: Al1–C1 1.959(5), C1–C2 1.420(6), C2–C3 1.506(5), C3–C4 1.416(6), C4–Al 1.953(5), C4–C5 1.399(6), C5–C6 1.386(7), C6–C7 1.391(7), C7–C8 1.387(6), C8–C3 1.396(6), C2–C9 1.397(6), C9–C10 1.394(6), C10–C11 1.382(7), C11–C12 1.396(7), C12–C1 1.397(6); Al–C1–C2 106.3(3), C1–C2–C3 117.5(4), C2–C3–C4 117.5(4), C3–C4–Al 106.7(3), C4–Al–C1 92.0(2); **75**: Al–C1 1.946(6), C1–C2 1.421(8), C2–C3 1.503(8), C3–C4 1.414(7), C4–Al 1.955(6), C4–C5 1.403(8), C5–C6 1.374(9), C6–C7 1.375(9), C7–C8 1.398(8), C8–C3 1.397(8), C2–C9 1.400(8), C9–C10 1.382(9), C10–C11 1.378(9), C11–C12 1.385(9), C12–C1 1.397(9); Al–C1–C2 106.6(4), C1–C2–C3 117.1(5), C2–C3–C4 117.8(5), C3–C4–Al 106.2(4), C4–Al–C1 92.2(3).

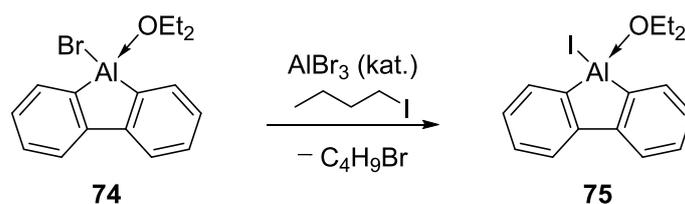
Es ist möglich, dass der Halogenaustausch unter Lewis-Säure-Katalyse mit AlBr_3 durch die Reaktion von **74** mit dem Nebenprodukt 1-Iodbutan, welches bei der Synthese des 2,2'-Diiodobiphenyls entstand, stattfand (**Schema 46**). Derartige Halogenaustausch-Reaktionen sind an organischen Substraten bereits bekannt.



Schema 46 Darstellung von 2,2'-Diiodobiphenyl und das dabei freiwerdende Iodbutan.

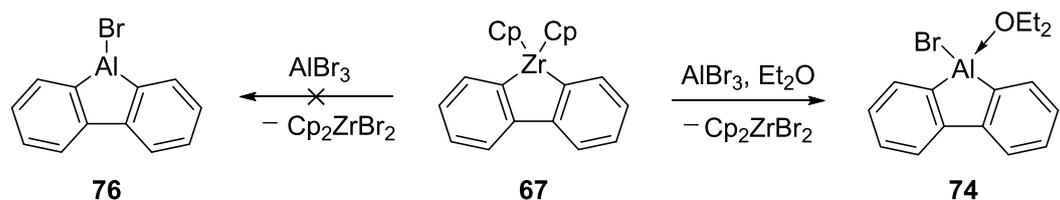
Neben der Finkelstein-Reaktion, bei der es beispielsweise durch Reaktion von Natriumiodid mit Chlor- oder Brommethan zu dem entsprechenden Iodmethan über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus kommt,^[113] gibt es die Möglichkeit eines Halogenaustauschs an 1,1-Dichloroethan mit Ethyliodid unter AlCl_3 -Katalyse.^[114]

Eine gezielte Halogenaustauschreaktion an einem Aluminiumzentrum, wie sie hier angenommen wird (**Schema 47**) ist bis dato allerdings nicht bekannt. Der Versuch, das Bromaluminafluoren (**74**) direkt mit 1-Iodbutan zum Iodaluminafluoren (**75**) umzusetzen, führte zur Zersetzung der Ausgangsverbindung. Dadurch kann allerdings der mögliche Reaktionsverlauf nicht ausgeschlossen werden, da das 1-Iodbutan in leichtem Überschuss eingesetzt wurde und zur Trocknung lediglich eine Nacht über Molsieb gelagert wurde. Um die mögliche Nebenreaktion zu unterdrücken, wurde das 1-Iodbutan, welches einen Siedepunkt von 130 °C besitzt, aus der Ausgangsverbindung 2,2'-Diodobiphenyl über mehrere Stunden im Hochvakuum entfernt. Damit konnte **74** nahezu frei von **75** dargestellt werden. Die Synthese des farblosen Produktes ohne Spuren der iodierten Verbindung konnte nur durch den Einsatz von 2,2'-Dibromobiphenyl als Vorstufe für die Lithiierung erreicht werden. Die Unterscheidung der beiden Aluminafluorene ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum möglich, da die Resonanzen stark überlagern.



Schema 47 Möglicher Reaktionsablauf des Halogenaustausches zwischen AlBr₃ und 1-Iodbutan.

Da nun eine selektive Darstellung von **74** erreichbar war, sollte das koordinierende Lösungsmittel entfernt werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass dies nachträglich im Hochvakuum nicht möglich war. Daher wurde in Anlehnung an die Reaktion in **Schema 40** versucht, durch eine Transmetallierung ausgehend von Bis(cyclopentadienyl)zirconium-2,2'-biphenyldiyl (**67**) mit Aluminiumtribromid das etherfreie 9-Bromaluminafluoren (**76**) darzustellen. Jedoch kommt es auch bei dieser Reaktion direkt zur Zersetzung und der Bildung von Biphenyl. Dies liegt allerdings nicht an dem schlechten Austausch eines Zirkoniumatoms mit dem Aluminiumatom, sondern an der instabilen Verbindung **76**. Durch Zugabe von Diethylether zu der Reaktion konnte das Etheraddukt **74** dargestellt werden.

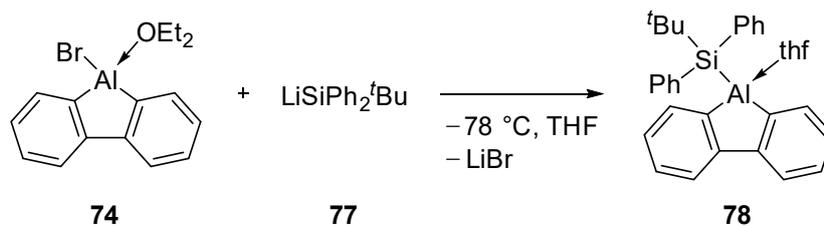


Schema 48 Versuch der Darstellung von **76** sowie die Darstellung von **74** ausgehend von Zr-Fluoren (**67**).

Obwohl es nicht gelang, das Aluminafluoren frei von einer Koordination darzustellen, dient es doch als Präkursor für weitere Aluminafluorene. Durch eine nukleophile Substitution am Aluminiumzentrum durch Zugabe anionischer Nukleophile kann der Zugang für eine Vielzahl neuer Bisbenzoaluminole ermöglicht werden. Wenn das Aluminiumzentrum ausreichend (elektronisch oder sterisch) stabilisiert vorliegt, so ist die Koordination der Lewis-Base möglicherweise aufzuheben.

SiPh₂^tBu-Aluminafluoren

Da der sterische Anspruch des Bromsubstituenten zu gering ist und die Lewis-Acidität durch den -I-Effekt am Aluminiumatom noch gesteigert wird, wurde, um ein basenfreies Aluminafluoren darzustellen, ^tButyldiphenylsilyl als Substituent verwendet. Durch den +I-Effekt des Siliciumatoms und den insgesamt sperrigeren Liganden kommt es möglicherweise zu einer Freisetzung des koordinierenden Lösungsmittels. Die Siliciumverbindung **77** kann mittels Lithiierung von ^tButyldiphenylsilylchlorid mit Lithiumspänen synthetisiert werden.^[115] Das bereitete Lithiumreagenz **77** ist in THF-Lösung einige Tage bei Raumtemperatur stabil, sodass die hergestellte molare Lösung für die weiteren Reaktionen ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden konnte. Das Aluminafluoren **74** wurde mit der Lösung aus **77** in einer Salzeliminierungsreaktion umgesetzt. Zwei ¹H-NMR-Resonanzen bei 0.53 und 3.19 ppm, welche dem Lösungsmittel THF zugeordnet werden konnten, deuteten auf eine Koordination des Lösungsmittels hin (freies THF in *d*₆-Benzol^[116]: δ = 1.40, 3.57 ppm). Das Lösungsmittel Diethylether hingegen, welches zuvor an das Bromaluminafluoren **74** koordiniert vorlag, ist nun frei von Koordination (Et₂O (Diethylether) in *d*₆-Benzol^[116]: δ = 1.11, 3.26 ppm). Dies, sowie die Resonanz bei 0.99 ppm für die ^tBu-Einheit im aliphatischen Bereich und weitere Resonanzen im aromatischen Bereich, deutete auf die Entstehung des THF-stabilisierten Produkts **78** hin (**Schema 49**).



Schema 49 Darstellung des THF-stabilisierten SiPh_2tBu -Aluminafluorens (**78**).

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Toluollösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Einkristalle gewonnen werden (**Abbildung 25**).

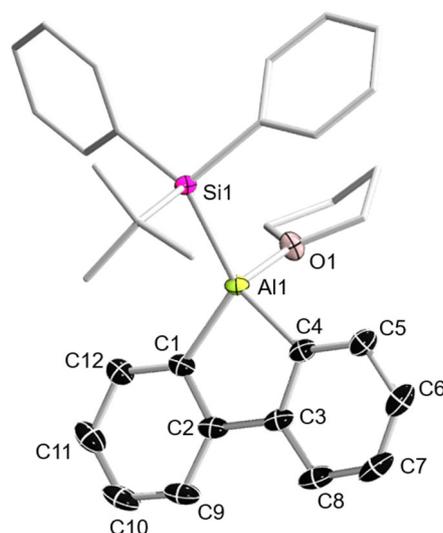
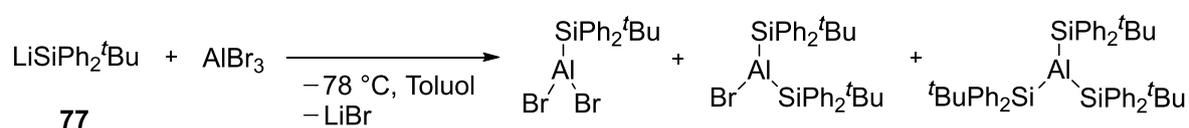


Abbildung 25 Molekülstruktur von **78** im Festkörper. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Al1–C1 1.973(2), C1–C2 1.418(2), C2–C3 1.497(2), C3–C4 1.423(2), C4–Al1 1.985(2), C4–C5 1.396(2), C5–C6 1.396(2), C6–C7 1.384(3), C7–C8 1.387(3), C8–C3 1.401(6), C2–C9 1.404(2), C9–C10 1.382(3), C10–C11 1.388(3), C11–C12 1.394(2), C12–C1 1.399(2); Al–C1–C2 107.6(1), C1–C2–C3 117.3(1), C2–C3–C4 117.3(1), C3–C4–Al1 107.4(1), C4–Al1–C1 90.29(7).

Das Aluminiumatom liegt in einer verzerrt tetraedrischen Struktur vor und zeigt eine Koordination des für die Reaktion verwendeten Tetrahydrofurans. Die Bindungslängen des Aluminafluorensystems entsprechen dabei den Bindungslängen der Ausgangsverbindung. Die geringe Bindungslängenalternanz von etwa 0.1 \AA zwischen C1–C2 bzw. C3–C4 und die Einfachbindung zwischen C2–C3 ($1.497(2)\text{ \AA}$) deutet, wie bereits beschrieben, ein delocalisiertes System der beiden Benzolringe an. Eine Antiaromatizität innerhalb des AlC_4 -Rings wäre aufgrund des besetzten p_z -Orbitals am Aluminiumatom durch das THF-Molekül ohnehin nicht möglich. Durch Erhitzen im

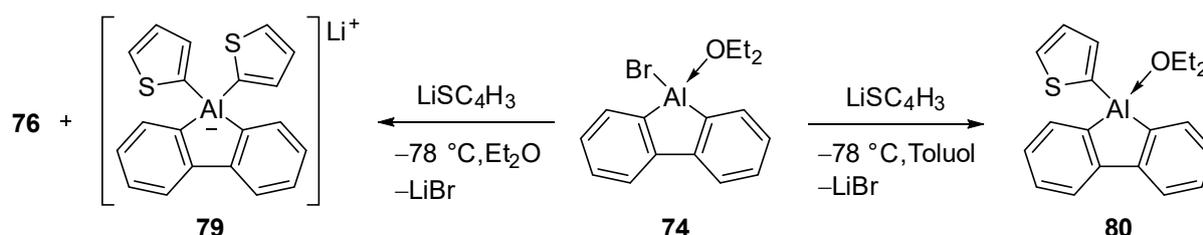
Hochvakuum wurde versucht, **78** in eine lösungsmittelfreie Verbindung zu überführen. Jedoch zeigte sich im Hochvakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ bar, 45 min) bei 100°C eine langsame Zersetzung der Verbindung. Eine lösungsmittelfreie Synthese war über die Vorstufe des Diethylether-kordinierten 9-Bromaluminafluorens (**74**) nicht möglich. Folglich konnte nicht die lithiierte Siliciumspezies **77** eingesetzt werden. Daher wurde diese mit Aluminiumtribromid umgesetzt, um das Aluminiumdibromid mit dem entsprechenden Siliciumsubstituenten zu erhalten. Hierbei konnten im ^{27}Al -NMR-Spektrum drei Aluminiumverbindungen ($\delta = 86.7, 82.6$ und 7.29 ppm) nachgewiesen werden, wobei es sich möglicherweise um unterschiedlich häufig substituierte Spezies handelt (**Schema 50**). Diese Darstellungsmethode wurde nicht weiterverfolgt, da keine einfache Substitution erzielt werden konnte.



Schema 50 Mögliche Mehrfachsubstitution von AlBr_3 mit **77**.

Thiophen-Aluminafluoren

Neben einer Silylgruppe ist auch das Thiophenfragment ein guter Elektronendonator. Deshalb sollte dieser nun, anstelle der SiPh_2^tBu -Einheit, an das Aluminiumatom geknüpft werden. Aufgrund des einfach zugänglichen 2-Lithiumthiophens über die Lithiierung von 2-Bromthiophen, wurde dies zunächst mit Bromaluminafluoren (**74**) umgesetzt. Dabei war die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. Wurde Diethylether verwendet, so resultierten zwei verschiedene Verbindungen, die man im ^1H -NMR-Spektrum beobachten konnte. Dabei handelt es sich bei einer der Spezies wahrscheinlich um das Aluminat **79**, welches allerdings nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Erfolgt die Umsetzung hingegen in Toluol, so konnte fast ausschließlich die Bildung des Produktes **80** beobachtet werden (**Schema 51**).



Schema 51 Mögliche Bildung des Aluminats **79** in Et₂O (links) und Darstellung des Thiophen-Aluminafluorens (**80**) (rechts).

Farblose Einkristalle konnten aus einer gesättigten Toluollösung in der Kälte in Ausbeuten von 79% isoliert werden. Durch Röntgendiffraktometrie dieser Kristalle konnte die Bildung von **80** bestätigt werden (**Abbildung 26**). Wie erwartet, liegt auch diese Verbindung zunächst Diethylether-koordiniert vor. Ebenso wie bei dem SiPh₂^tBu-Aluminafluoren (**78**) ist das nachträgliche Entfernen des koordinierten Lösungsmittels durch Erhitzen der Lösung im Hochvakuum nicht möglich. Dementsprechend sollte ausgehend von dem 2-Lithiumthiophen, das Thiophenylaluminiumdibromid dargestellt werden. Erfolgte die Umsetzung in koordinierenden Lösungsmitteln, so kam es zur Bildung zweier Spezies, was unter anderem durch zwei Signale im ²⁷Al-NMR-Spektrum ($\delta = 115.3$ und 94.0 ppm) deutlich wurde. Um die Mehrfachsubstitution zu vermeiden, wurden die Verbindungen in einer großen Menge Hexan suspendiert und das 2-Lithiumthiophen langsam zu Aluminiumtribromid getropft.

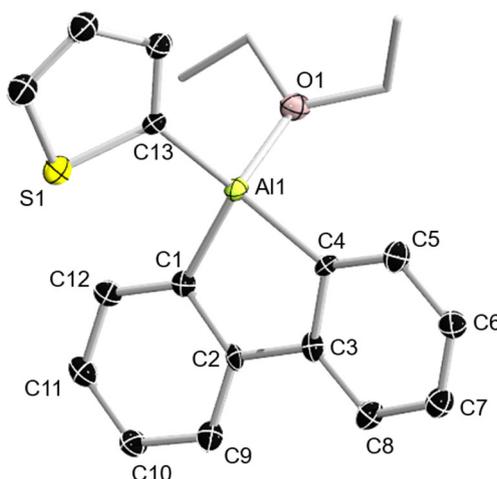


Abbildung 26 Festkörperstruktur von **80**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al–C1 1.963(4), C1–C2 1.413(5), C2–C3 1.506(5), C3–C4 1.420(5), C4–Al 1.975(4), C4–C5 1.396(5), C5–C6 1.389(5), C6–C7 1.376(6), C7–C8 1.395(5), C8–C3 1.398(5), C2–C9 1.403(5), C9–C10 1.393(5), C10–C11 1.381(6), C11–C12 1.388(5), C12–C1 1.406(5); Al–C1–C2 108.0(3), C1–C2–C3 116.9(3), C2–C3–C4 117.2(3), C3–C4–Al 107.2(3), C4–Al–C1 90.5(2).

Im ^{27}Al -NMR-Spektrum kann nur eine Resonanz bei 82.1 ppm detektiert werden, was auf eine selektive Umsetzung schließen lässt. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten sprechen entweder für die Bildung von $\text{SC}_4\text{H}_3\text{AlBr}_2$ oder aber $(\text{SC}_4\text{H}_3)_2\text{AlBr}$, da ebenfalls nur ein Satz mit insgesamt drei Resonanzen im aromatischen Bereich detektiert wurde, bei denen alle jeweils auf eins oder zwei integrieren, was dem Thiophenfragment entsprechend würde. Auffällig dabei ist jedoch, dass diese sehr breit sind. Durch geeignete Einkristalle zur Röntgendiffraktometrie konnte gezeigt werden, dass es zur Bildung des Lithium-at-Komplexes **83** kommt.

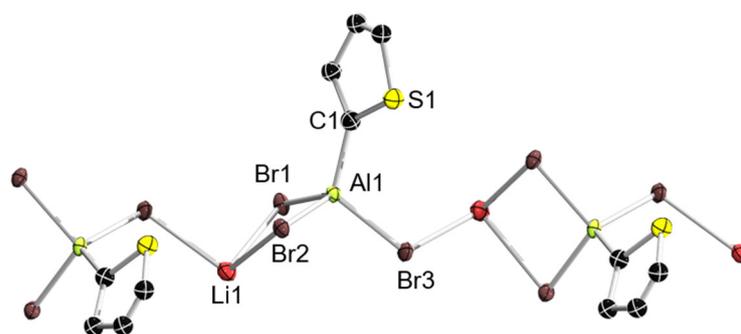


Abbildung 27 Festkörperstruktur von **83**. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Die einzelnen Thiophenaluminiumdibromid-Einheiten sind über das Salz Lithiumbromid miteinander verbrückt. Dies erklärt die Verbreiterung der Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum. Um den Komplex aufzubrechen, wurde **83** in Toluol gelöst und auf 100 °C erhitzt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten keine Veränderung zum vorherigen Spektrum. Der Einsatz von Diethylether könnte zwar zur Spaltung der Einheiten führen, zudem würde dann aber der Ether an das Aluminiumzentrum koordinieren und es kann wiederum kein freies Aluminafluoren dargestellt werden. Die direkte Umsetzung von Verbindung **83** mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl resultierte in einer sehr unselektiven Reaktion und keine der entstandenen Verbindungen konnte isoliert werden.

Vergleich der Aluminafluorene

Es konnte eine Reihe von Aluminafluoren mit unterschiedlichen Substituenten dargestellt werden. Darunter liegt lediglich das $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminafluoren **65** unkoordiniert sowie in seiner monomeren Form vor. Die Dimerisierung bzw. Basenstabilisierung für die anderen Substituenten ist auf den stark Lewis-sauren Charakter des Aluminiumzentrums

zurückzuführen. Interessant wäre es daher zu wissen, inwiefern sich dieser in den verschiedenen Bisbenzoaluminolen unterscheidet. Eine Quantifizierung der Lewis-Acidität ist beispielsweise mit Hilfe der Gutmann-Beckett-Methode möglich. Dabei wird die zu untersuchende Lewis-Säure mit OPEt_3 umgesetzt, wobei sich das Lewis-Säure-Base-Addukt bildet. Anhand der chemischen Verschiebung von Triethylphosphinoxid im ^{31}P -NMR-Spektrum, kann die Akzeptorzahl (AN) berechnet werden, die einen Vergleich der Verbindungen ermöglicht.^[117] Sie kann nach **Gleichung 1** berechnet werden,

$$AN = (\delta(^{31}\text{P} - \text{NMR})_{\text{probe}} \text{ ppm} - 41.0) \times 2.21 \quad (\text{Gl. 1})$$

wobei die Werte für Hexan (AN = 0) und Antimonpentachlorid (AN = 100) beliebige Fixpunkte innerhalb der AN-Skala sind.^[118] Die Quantifizierung erfolgte in Dichlormethan, da es nur eine schwache Donor-Fähigkeit aufweist und eine ausreichende Löslichkeit der Aluminiumverbindungen garantierte. Für Verbindung **74** wurde das OPEt_3 -Addukt vollständig charakterisiert, um zu gewährleisten, dass die entstandenen Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum auch die gewünschten Koordinationen aufweisen. Die erhaltenen Werte aus den ^{31}P -NMR-Spektren und die dazugehörigen Akzeptorzahlen wurden in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Tabelle 3 Quantifizierung der Lewis-Acidität der Aluminafluorene mittels Gutmann-Beckett-Methode.

| <i>Substituent</i> | <i>Verbindungsnr.</i> | $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [ppm] | AN |
|----------------------------|-----------------------|--|------|
| $\text{Cp}^{3\text{t}}$ | 65 | 71.9 | 68.3 |
| ^tBu | 68 | 72.4 | 69.4 |
| SC_4H_3 | 80 | 74.6 | 74.3 |
| SiPh_2^tBu | 78 | 75.7 | 76.7 |
| Br | 74 | 76.6 | 78.7 |

Neben den Aluminafluorenen wurden auch die Aluminiumtrihalogenide mit Triethylphosphinoxid umgesetzt, um einen Vergleich mit gängigen aluminiumhaltigen Verbindungen herzustellen (AN; AlBr_3 : 93.5, AlI_3 : 93.7, AlCl_3 : 99.5). Wie erwartet ist **65** mit einer Akzeptorzahl von 68.3 am wenigsten Lewis-acide, dies zeigte sich an der monomeren Struktur. Es folgt das ^tBu -Aluminafluoren, welches bei tiefen Temperaturen und im Festkörper als Dimer und bei Raumtemperatur bereits teilweise koordiniert

vorliegt. Durch den sperrigen Liganden weist es auch eine im Vergleich eher geringe Lewis-Acidität auf (AN = 69.4). Eine Gegenüberstellung des Silyl- (AN = 76.7) und Thiophensubstituenten (AN = 74.3) zeigte, dass das Thiophenfragment für einen leicht weniger sauren Charakter am Aluminiumatom sorgt. Aus **Abbildung 28** lässt sich entnehmen, dass durch die gezeigten Resonanzstrukturen des Thiophenmoleküls, das Schwefelatom relativ elektronenarm vorliegt, die Kohlenstoffatome dafür aber sehr elektronenreich sein können. Durch die Grenzstruktur c) (**Abbildung 28**) wird der elektronenschiebende Faktor der Thiophen-Einheit verdeutlicht.

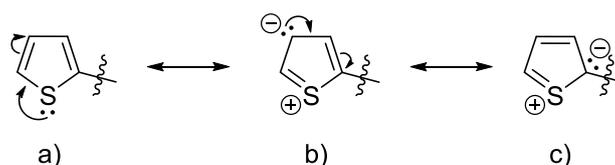
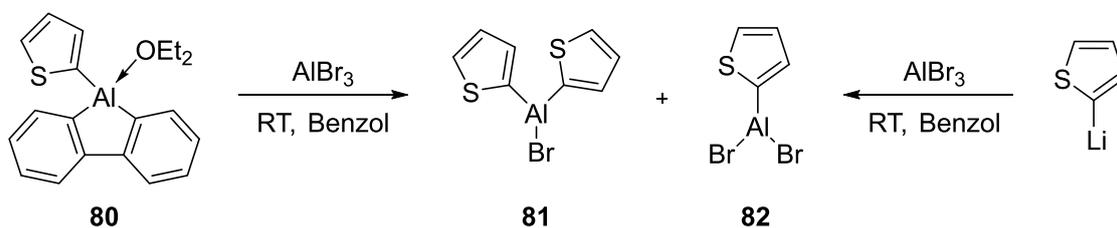


Abbildung 28 Ausschnitt der mesomeren Grenzformeln von Thiophen.

Weiterhin zeigt auch der Silylsubstituent mit seinen σ -Donor-Eigenschaften eine effektive Orbitalüberlappung mit dem Aluminiumzentrum in der $\sigma(\text{Al-Si})$ -Bindung. Folglich kommt es auch hier zu einer geringeren Lewis-Acidität am Aluminiumatom. Der donierende Effekt einer Silylgruppe wurden auch bei der Synthese der ersten neutralen Aluminium-Aluminium-Doppelbindung, welche 2017 von Inoue und Mitarbeitern dargestellt wurde, deutlich.^[119] Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Substituenten bewirkte das Bromatom mit seinen elektronenziehenden Eigenschaften eine erhöhte Lewis-Acidität. So stellt das Bromaluminafluoren (**74**) mit einer Akzeptorzahl von 78.7 die stärkste Lewis-Säure unter den verglichenen Aluminafluorenen dar.

Es konnte nun eine Reihe an Aluminafluorenen synthetisiert und charakterisiert werden, wobei das Aluminiumatom im Thiophenaluminafluoren (**80**) die geringste Lewis-Acidität unter den Lösungsmittel-kooordinierten Aluminafluorenen aufwies. Es sollte also hier am ehesten möglich sein, das Lösungsmittel zu entfernen. Nachdem dies nicht im Hochvakuum gelang, sollte nun eine stärkere Lewis-Säure eingesetzt werden. Dafür wurde AlBr_3 (AN = 93.5) verwendet und mit **74** umgesetzt. Dabei kam es jedoch nicht zur Abstraktion des Diethylethermoleküls, sondern vermutlich zur Bildung von **81** und **82** (**Schema 52**). Dieser Vermutung liegen die NMR-spektroskopisch erhaltenen Daten zugrunde. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigte zwei Resonanzen bei 113.8 und 93.8 ppm. Diese stimmen sehr gut mit den Resonanzen überein, die bei der Reaktion von 2-Lithiumthiophen mit AlBr_3 erhalten wurden ($\delta = 115.3$ und 94.0 ppm). Zudem konnte

kein Unterschied der Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum festgestellt werden. Aus den gewonnen Erkenntnissen war schlusszufolgern, dass eine lösungsmittelfreie Darstellung von **80** auf diese Weise nicht möglich war.



Schema 52 Bildung von **81** und **82** über zwei verschiedene Syntheserouten.

Bei Aluminafluorenen mit freiem p_z -Orbital hängt die energetische Lage des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) maßgeblich von den Substituenten am Aluminiumatom ab, da es hauptsächlich auf dem Aluminiumzentrum lokalisiert ist. Dabei kommt es bei Donoren zu einer energetischen Anhebung. Weist der Ligand Akzeptoreigenschaften auf, so wird eine energetische Absenkung erwartet. Wechselwirkt jedoch das p_z -Orbital mit einem Elektronendonator, sollte dies zu einer Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstands führen. Aufgrund der Besetzung des einstigen LUMOs können π - π^* -Übergänge nur noch in energetisch höherliegende, antibindende Orbitale stattfinden.

In **Abbildung 29** sind die energetischen Lagen der HOMOs und LUMOs sowie die Molekülorbitale von Verbindung **74** (links), **80** (mitte) und **78** (rechts) abgebildet, welche freundlicherweise von *Benedikt Ritschel* auf B3LYP/def2-SVP-Niveau berechnet wurden. Hierbei wird deutlich, dass das LUMO nicht mehr nur auf der C1-Al1-C4-Einheit lokalisiert ist (vgl. **Abbildung 19**, links), sondern über die gesamte Fluoreneinheit. Den geringsten HOMO-LUMO Abstand weist das silylsubstituierte Aluminafluoren **78** mit einer Wellenlänge von 348 nm auf. Dieser ist damit, entgegen den Erwartungen, wesentlich größer als der des monomeren $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminafluorens (**65**) (349 nm). Die Berechnung der hypothetischen Silylverbindung **78'** ohne das koordinierende THF-Molekül ergab allerdings eine Absenkung des LUMOs um genau ein Elektronenvolt, sowie eine leichte Absenkung des HOMOs, woraus eine Energiedifferenz von 2.94 eV (422 nm) resultieren würde. Dies wäre im Einklang mit den π - π^* -Übergängen in energetisch niedrigere Orbitale im Falle von Aluminolen mit unbesetztem p_z -Orbital. Werden die Verbindungen **74**, **80** und **78** untereinander verglichen, so ergeben sich nur sehr geringe Unterschiede. Das HOMO wird maßgeblich durch die Substituenten am Butadienrückgrat beeinflusst,

welche hier immer benzanelliert vorliegen. Heraus sticht lediglich die Absenkung des HOMOs bei dem Bromaluminafluoren **74**. Durch den starken $-I$ -Effekt des Halogenatoms kommt es zu einer geringeren Elektronendichte auf dem Aluminiumatom, welches dann elektronenziehender auf das Rückgrat wirkt und somit das HOMO energetisch abgesenkt wird. Die Energien der höchsten besetzten Molekülorbitale von **80** und **78** unterscheiden sich nicht merklich. Eine Betrachtung der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale zeigt den Trend, dass das LUMO am energieärmsten durch den stärksten Donor (Thiophen) und am energiereichsten durch den stärksten Akzeptor (Brom) vorliegt.

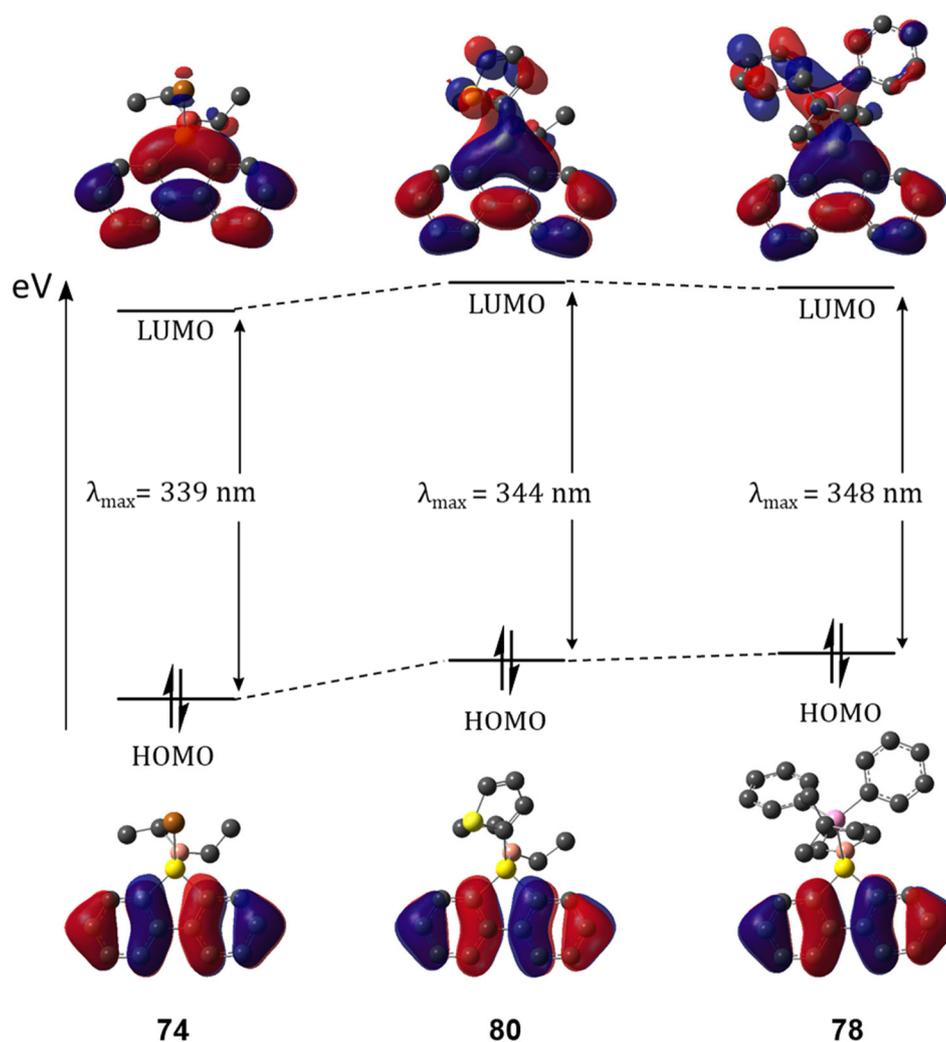


Abbildung 29 HOMOs und LUMOs der Verbindungen **74** (R = Br, links), **80** (R = SC₄H₃, mitte) und **78** (R = Si^tBuPh₂, rechts).

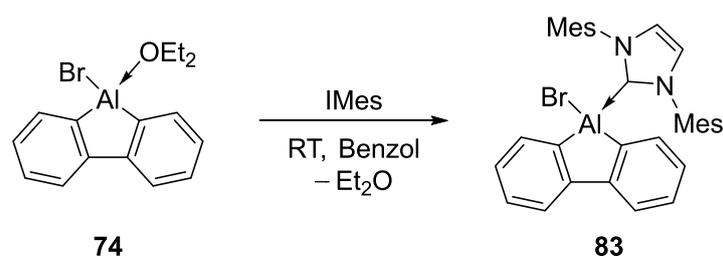
Zusammengefasst lässt sich sagen, dass Aluminafluorene im Gegensatz zu den korrespondierenden Borafluorenen aufgrund ihrer stärkeren Lewis-Acidität meist nur stabilisiert durch ein koordinierendes Lösungsmittel isolierbar sind. Die Schwierigkeit, ein basenfreies Aluminafluoren herzustellen, kann ebenfalls auf den schlechteren

Orbitalüberlapp und die somit schwächeren Al-C-Bindungen zurückgeführt werden. Folglich wird eine stärkere sterische und elektronische Absättigung des Systems notwendig.

2.2 Reaktivitäten von Aluminafluorenen

2.2.1 Adduktbildung mit Lewis-Basen

Besonders in Bezug auf die optischen Eigenschaften liegen erhebliche Unterschiede der Aluminafluorene mit den Borafluorenen vor. Durch das verfügbare p_z -Orbital am Boratom werden Lumineszenzprozesse möglich,^[120] die bei den Lösungsmittelkoordinierten Aluminafluorenen nicht beobachtet werden können. Rivard und Mitarbeiter zeigten jedoch, dass auch einige Lewis-Basen-stabilisierte Borafluorene unter Bestrahlung Lumineszenzverhalten aufweisen.^[120] Dieses Verhalten scheint folglich durch die Fluoreneinheit selbst in Erscheinung zu treten, sodass die fehlende optische Aktivität der Lösungsmittel-stabilisierten Aluminafluorene auf den schlechten Al–C-Orbitalüberlapp und nicht auf das besetzte p_z -Orbital zurückzuführen ist. Im Folgenden werden die Lösungsmittelmoleküle durch *N*-heterocyclische Carbene, ein cyclisches Alkyl(amino)carben sowie durch 4-(Dimethylamino)-pyridin ersetzt, um deren strukturelle und optische Eigenschaften zu untersuchen. Eine erfolgreiche Adduktbildung, und damit die Entstehung der Verbindung **83**, gelang durch äquimolare Umsetzung des NHCs 1,2-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes) mit **74** in Benzol (Schema 53).



Schema 53 Darstellung des IMes-Adduktes **83**.

Die Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum weisen auf die Bildung des Adduktes **83** hin. Aus einer gesättigten Benzollösung konnten bei Raumtemperatur farblose Einkristalle in Ausbeuten von 59% durch Eindiffundieren von Hexan erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser, bestätigte die Entstehung des Produktes **83** (Abbildung 30).

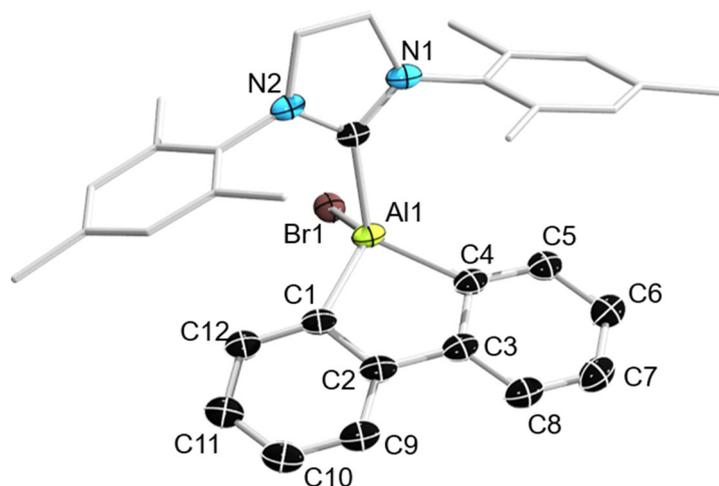
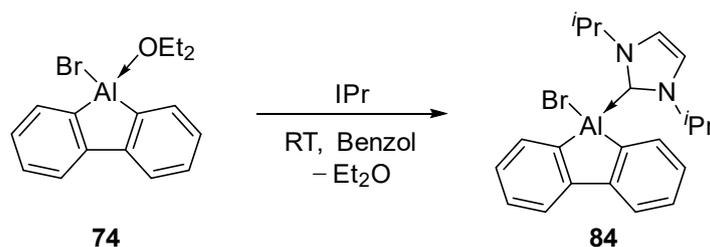


Abbildung 30 Festkörperstruktur von **83**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.971(3), C1–C2 1.420(3), C2–C3 1.505(5), C3–C4 1.420(3), C4–Al1 1.971(3), C4–C5 1.390(4), C5–C6 1.395(4), C6–C7 1.381(4), C7–C8 1.388(4), C8–C3 1.399(4), C2–C9 1.399(4), C9–C10 1.388(4), C10–C11 1.381(4), C11–C12 1.395(4), C12–C1 1.390(4); Al1–C1–C2 107.7(2), C1–C2–C3 117.0(2), C2–C3–C4 117.0(2), C3–C4–Al1 107.7(2), C4–Al1–C1 90.2(2).

Die Bindungslängen des Fluoren-Rückgrats unterscheiden sich nicht merklich. Die größten Geometrieunterschiede sind in der Auslenkung des Aluminiumatoms (Al1) aus der zentralen C₄-Ebene (C1–C2–C3–C4) festzustellen. Dieses ragt mit 0.16 Å aus der Ebene heraus, wobei es eine verzerrt tetraedrische Struktur annimmt. Neben der Lewis-Base IMes sollte nun ein weniger sperriges Carben eingeführt werden, wobei 1,3-Bis(2,6-*isopropylphenyl*)imidazol-2-yliden (IⁱPr) ausgewählt wurde (**Schema 54**).



Schema 54 Darstellung des IPr-Adduktes **84**.

Hierzu wurde ein leichter Überschuss IPr mit dem Bromaluminafluoren **74** versetzt, wobei durch Eindiffundieren von Hexan farblose Kristalle erhalten wurden. Sowohl die Röntgenstrukturanalyse als auch die Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum bestätigen das Vorliegen des Adduktes **84** (**Abbildung 31**).

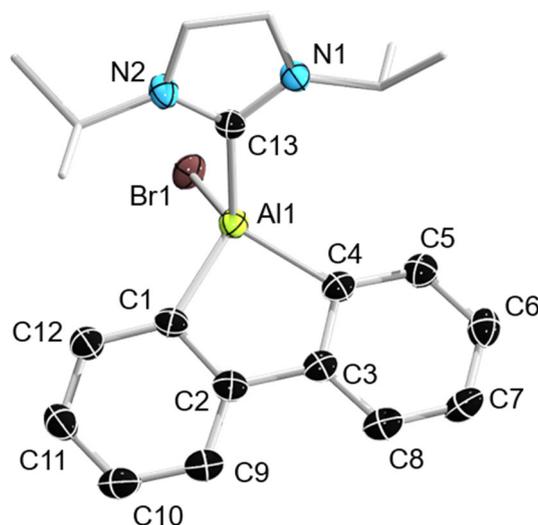
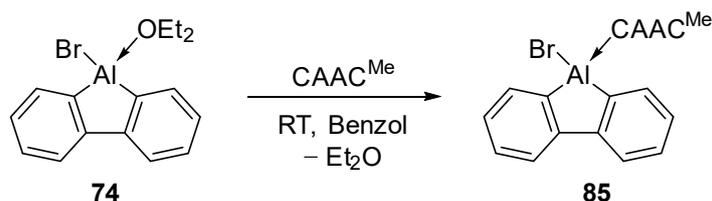


Abbildung 31 Festkörperstruktur von **84**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.977(3), C1–C2 1.419(3), C2–C3 1.506(3), C3–C4 1.416(3), C4–Al1 1.980(2), C4–C5 1.398(3), C5–C6 1.389(4), C6–C7 1.385(4), C7–C8 1.383(4), C8–C3 1.395(4), C2–C9 1.396(4), C9–C10 1.391(4), C10–C11 1.390(4), C11–C12 1.384(4), C12–C1 1.404(3); Al1–C1–C2 107.40(17), C1–C2–C3 117.4(2), C2–C3–C4 117.2(2), C3–C4–Al1 107.5(2), C4–Al1–C1 90.3(1).

Verbindung **84** zeigt eine ähnliche Struktur wie das Addukt **83**, lediglich die Auslenkung des Aluminiumatoms aus der C₄-Ebene ist aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs etwas weniger stark ausgeprägt (0.10 Å). Um nun die elektronische Umgebung des Aluminiumatoms zu verändern und den Einfluss auf die Auslenkung aus der C₄-Ebene zu untersuchen, wurde **74** mit CAAC^{Me} umgesetzt. CAACs weisen im Vergleich zu NHCs eine bessere σ -Donor- als auch π -Akzeptorfähigkeit auf.^[121]



Schema 55 Darstellung des CAAC^{Me}-Adduktes **85**.

Die Adduktbildung **85** konnte durch geeignete Einkristalle röntgenkristallographisch bestätigt werden. Trotz der stärkeren Bindungsfähigkeit des CAAC^{Me}-Liganden an das Aluminiumatom ragt das Aluminiumzentrum in diesem Fall mit 0.017 Å kaum aus der Ebene heraus. Daher wurden die Bindungswinkel um das Aluminiumatom analysiert, um das Ausmaß der Pyramidalisierung zu untersuchen.

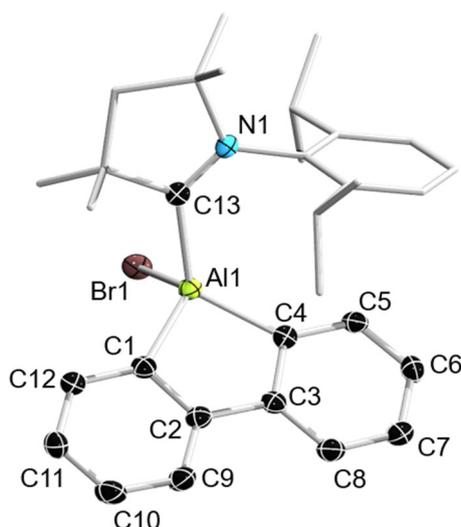
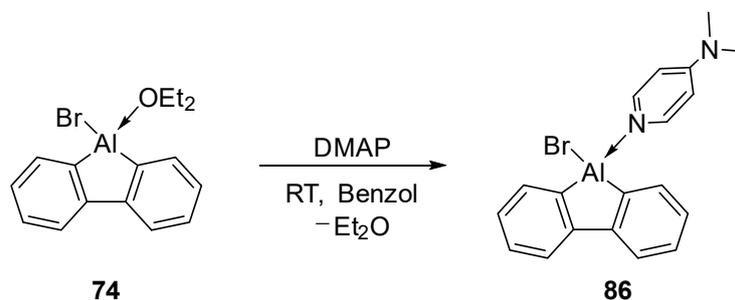


Abbildung 32 Festkörperstruktur von **85**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.973(3), C1–C2 1.414(4), C2–C3 1.497(4), C3–C4 1.419(4), C4–Al1 1.970(3), C4–C5 1.394(4), C5–C6 1.393(5), C6–C7 1.387(5), C7–C8 1.386(5), C8–C3 1.396(4), C2–C9 1.397(5), C9–C10 1.394(5), C10–C11 1.380(5), C11–C12 1.387(5), C12–C1 1.401(4); Al1–C1–C2 107.1(2), C1–C2–C3 117.7(3), C2–C3–C4 117.2(3), C3–C4–Al1 107.3(2), C4–Al1–C1 90.6(1).

Diese geben qualitativ die Stärke der Wechselwirkung mit der Lewis-Base wieder. Die Summe der Winkel (C1–Al1–Br1, C1–Al1–C4 und C4–Al1–Br1) beträgt $\Sigma^\circ(\text{Al}) = 319.6^\circ$. Für einen Vergleich eignet sich am besten das Br-Aluminafluoren **74**, welches mit einer Auslenkung von 0.039 Å ebenfalls eine annähernd planare Geometrie aufweist.

Werden die Winkelsummen (C1–Al1–Br1, C1–Al1–C4 und C4–Al1–Br1) des etherstabilisierten Bromaluminafluorens (**74**) ($\Sigma^\circ(\text{Al}) = 329.0^\circ$) und des CAAC^{Me}-Aluminafluorens **85** ($\Sigma^\circ(\text{Al}) = 319.6$) verglichen, wird die stärkere Pyramidalisierung des CAAC^{Me}-Aluminafluorens **85** durch die größere Abweichung einer planaren Anordnung ($\Sigma = 360.0^\circ$) ersichtlich. Eine Erklärung ist die stärkere Bindung des Carbens an das Aluminiumzentrum aufgrund der starken σ -Donoreigenschaft des CAACs. Der direkte Vergleich zu den NHC-stabilisierten Bisbenzoaluminolen ist an dieser Stelle aufgrund der deutlich unterschiedlichen Geometrien nur eingeschränkt möglich. Wird ausschließlich die Auslenkung aus der C₄-Ebene betrachtet, so würde dies eine schwächere Kohlenstoff-Aluminium-Bindung im Falle des CAAC-stabilisierten Fluorens bedeuten. Wird jedoch die Winkelsumme (C1–Al1–Br1, C1–Al1–C4 und C4–Al1–Br1, $\Sigma^\circ(\text{Al})$ **83**: 324.4°, **84**: 319.6°) betrachtet, so liegt **85** (LB = CAAC^{Me}) im Vergleich zu **83** (LB = IMes) sichtbar stärker und mit **84** (LB = *i*Pr) gleich stark pyramidalisiert vor. Eine zuverlässige Einordnung der

Bindungsstärken scheint anhand der vorliegenden Daten nicht möglich zu sein. Letztthin wurde das entsprechende DMAP-Addukt **86** dargestellt (**Schema 56**) und ebenfalls röntgenkristallographisch untersucht (**Abbildung 33**).



Schema 56 Darstellung des DMAP-Adduktes **86**.

Eine analoge Adduktbildung des strukturverwandten 9-Brom-9-Borafluorens war bisher nicht erfolgreich. Rivard *et al.* beobachteten lediglich die Bildung eines Borafluoreniumsalzes mit zwei koordinierenden DMAP-Fragmenten unter Spaltung der B–Br-Bindung.^[120] Der Grund hierfür könnte in der erhöhten Bindungsdissoziationsenergie von Al–Br (429(6)kJ/mol) im Vergleich zu B–Br (391(1) kJ/mol) liegen.^[122]

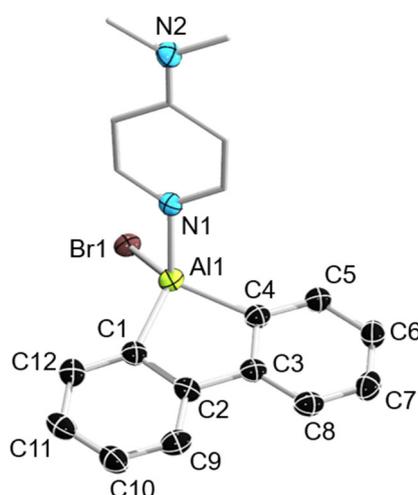


Abbildung 33 Festkörperstruktur von **86**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.966(3), C1–C2 1.418(4), C2–C3 1.502(4), C3–C4 1.419(4), C4–Al1 1.953(2), C4–C5 1.394(4), C5–C6 1.393(5), C6–C7 1.387(5), C7–C8 1.394(5), C8–C3 1.394(4), C2–C9 1.409(4), C9–C10 1.383(5), C10–C11 1.382(5), C11–C12 1.402(4), C12–C1 1.400(4); Al1–C1–C2 106.3(2), C1–C2–C3 117.6(3), C2–C3–C4 116.7(3), C3–C4–Al1 107.2(2), C4–Al1–C1 91.1(1).

Die Festkörperstruktur von **86** weist mit 0.23 Å die größte Auslenkung des Aluminiumatoms aus der C₄-Ebene auf. Sterische Effekte können dabei als Grund nahezu ausgeschlossen werden, da die NHCs einen wesentlich größeren sterischen Anspruch aufweisen. Eine mögliche Erklärung sind viel mehr Hybridisierungseffekte am Aluminiumzentrum. Für das Addukt **86** lassen sich ähnliche kovalente Grenzstrukturen für die Aluminium-Stickstoff-Bindung formulieren, wie sie analog zu Rivards Borafluorenumsatz dargelegt wurden.^[120] Wird die Grenzstruktur b) in **Abbildung 34** betrachtet, so kann eine stärkere sp³-Hybridisierung erwartet werden, als in den zuvor dargestellten Lewis-Basen-Addukten.

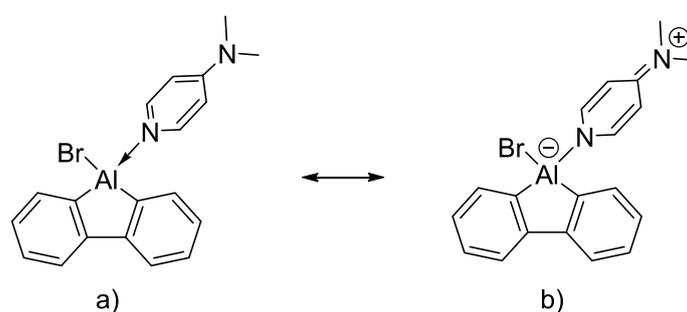


Abbildung 34 Grenzstrukturen des DMAP-Aluminafluorens **86**.

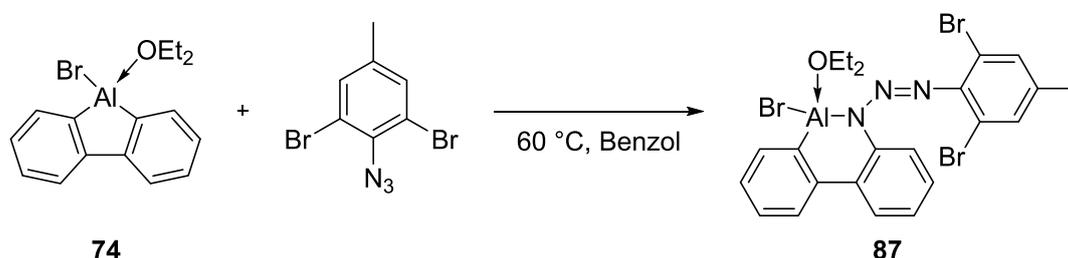
Insgesamt konnten einige Lewis-Basen-Addukte (LB = IMes, *i*Pr, CAAC^{Me}, DMAP) mit Aluminafluoren charakterisiert werden. Dabei sind strukturelle, sowie elektronische Unterschiede dargelegt worden. Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzerscheinungen konnten bei keiner der synthetisierten Verbindungen festgestellt werden.

2.2.2 Umsetzung mit ungesättigten Spezies, Dipolen und Nukleophilen

Die Reaktivität von Bisbenzoaluminolen ist kaum erforscht. Die bislang dargestellten Aluminafluorene von Chujo *et al.* wurden zwar auf deren Struktur, optische Eigenschaften und elektronischen Zustände untersucht, aber deren Reaktionsverhalten bleibt weiterhin unbekannt. Daher sollten die bereits dargestellten Aluminafluorene auf deren Reaktivität gegenüber einer Reihe von ungesättigten Spezies, wie kleine Moleküle (z.B. CO, Alkine), 1,2-dipolare (z.B. CO₂) und 1,3-dipolare (z.B. Azide, Nitronen) Moleküle getestet werden, analog zu der Insertionschemie von Borafluorenen, die unter anderem von Martin und Mitarbeitern etabliert wurde.^[47,123,124] Daneben sollten auch die Insertionen von Einzelatom-Einheiten wie Sauerstoffatomen und Schwefelatomen durchgeführt werden.

Azide

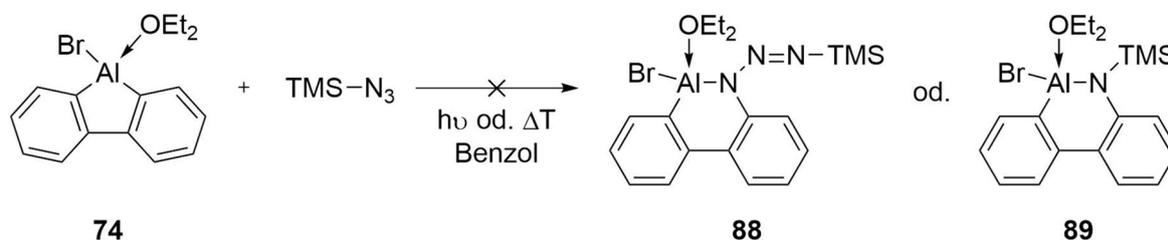
In bisherigen Arbeiten von Martin *et al.* konnte die Ringerweiterung von Borafluorenen mit 1,3-Dipolen, wie Aziden erfolgreich untersucht werden.^[124] Dabei wird das entstehende Produkt sowohl von dem Substituenten des Azides beeinflusst, als auch von dem Liganden am Borzentrum. Demgemäß wird bei der Reaktion des 9-Chlor-9-Borafluorens mit Phenylazid elementarer Stickstoff frei und lediglich die Nitreneinheit inseriert, bei der Umsetzung des Azides mit 9-Phenyl-9-Borafluoren hingegen kommt es zu einer Insertion des γ -Stickstoffatoms und das N_3 -Fragment liegt unverändert vor. Unter Verwendung von 1-Azidoadamantan kommt es gegenüber beiden Borafluorenen zur Einlagerung des α -Stickstoffs und zur Abspaltung von N_2 . Diese Reaktion erfordert allerdings ein Erhitzen der Reaktionslösung auf 110 °C. Wie bereits in Kapitel 1.2.1 beschrieben, weisen Aluminole ebenfalls eine Insertion eines Stickstoffatoms in die endocyclische Al–C-Bindung auf. Nun sollten deren bis-benzo-kondensierte Vertreter daraufhin untersucht werden. Eine Umsetzung von **74** mit dem 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol resultierte in einer gelben Lösung, die sich über Nacht tiefrot färbte (**Schema 57**). Eine Gasentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Im 1H -NMR-Spektrum konnte ein Satz neuer Resonanzen bei 6.6 bis 8.2 ppm beobachtet werden. Das ^{14}N -NMR-Spektrum wies keine Resonanz für elementaren Stickstoff bei –70 ppm auf. Durch kurzzeitiges Erhitzen der Reaktionsmischung konnte eine vollständige Umsetzung erreicht werden. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten bisher nicht erhalten werden, sodass die Bildung von **87**, unter Berücksichtigung der Abwesenheit von elementarem Stickstoff, angenommen wird.



Schema 57 Angenommene Synthese von **87** bei der Reaktion von **74** mit 2-Azido-1,3-dibromo-5-methylbenzol.

Bei einer analogen Umsetzung von **74** mit Trimethylsilylazid konnte nach mehrtägigem Erhitzen keine Reaktion beobachtet werden. Eine anschließende Bestrahlung resultierte in einer Braunfärbung der Lösung und Zersetzung der Reaktanden. Bereits bei dem

reaktiveren nichtannelierten Aluminol (**32**) war gegenüber TMS-N₃ eine thermische Belastung notwendig, um die Reaktanden zur Reaktion zu bringen. Daher ist es nachzuvollziehen, dass es bei dem weniger reaktiven Aluminafluoren weder zur Bildung von Verbindung **88** noch zur Verbindung **89** kommt (**Schema 58**).



Schema 58 Erfolgreiche Umsetzung von **74** mit TMS-N₃.

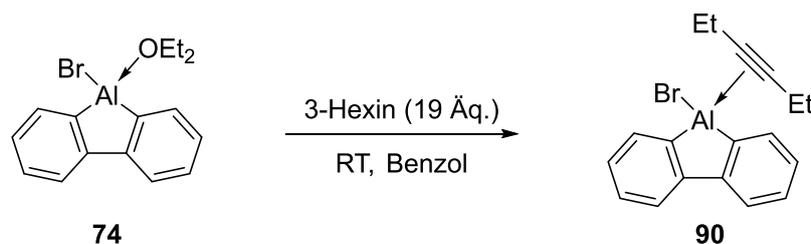
N-Oxide

Neben den bekannten Reaktivitäten von *N*-Oxiden gegenüber Borolen und Aluminolen, ist für deren bis-benzo-kondensierte Vertreter lediglich das Lewis-Basen-Addukt von 9-Ferrocenylboranfluoren mit Pyridin-*N*-Oxid bekannt. Dieses erwies sich als nicht langzeitstabil in Lösung bei Raumtemperatur. Das Reaktionsverhalten gegenüber Aluminafluoren ist noch nicht erforscht. Hierzu wurde eine Umsetzung des 9-Bromaluminofluorens (**74**) mit drei verschiedenen *N*-Oxiden in Benzol untersucht. Eine Reaktion mit Trimethyl-*N*-Oxid erfolgte erst durch Ultraschallbehandlung zu einer gelben Lösung mit einem feinen weißen Feststoff. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigte die untersuchte Reaktionslösung für Trimethyl-*N*-Oxid eine unselektive Reaktion, wobei das Aufspaltungsmuster und ein Vergleich der Integrale der Resonanzen im aromatischen Verschiebungsbereich auf zwei unsymmetrische Verbindungen hindeutete. Die Isolierung der analysenreinen Form gelang nicht. Für den Versuchsansatz mit Pyridin-*N*-Oxid konnte die Bildung eines orangefarbenen Niederschlags beobachtet werden. Die im ¹H-NMR-Spektrum beobachteten Resonanzen zeigten ebenfalls einen unselektiven Umsatz, sodass sich die Anzahl der entstandenen Verbindungen nicht eindeutig bestimmen ließ. Hierbei gelang es ebenfalls bis dato nicht, die entstandenen Produkte voneinander zu trennen und sie weiter zu charakterisieren. Für den Umsatz von **74** mit *N*-Methylmorpholin-*N*-Oxid konnte ein gelbliches Öl, welches sich unterhalb der Benzollösung absetzte, beobachtet werden. Auch hier gelang es nicht, den öligen Rückstand in die einzelnen enthaltenen Verbindungen aufzutrennen und genauer zu charakterisieren.

Alkine und Gase

Das Reaktionsverhalten von Heteroatom-Fluorenen gegenüber Gasen wie CO, CO₂ sowie O₂, bei denen Aluminium oder Bor das Heteroatom darstellen, blieben nach bestem Wissen bisher unerforscht. Etablierte Reaktionen sind hingegen die Umsetzung von Borafluorenen mit Alkinen. Beispielsweise konnte wie bereits in Kapitel I3.1 beschrieben, das 9-Chlorborafluoren mit Diphenylacetylen zu dem entsprechenden Borepin umgesetzt werden.^[56] Durch Zugabe eines Einelektronen-Oxidationsmittels erfolgte ein Ausschluss der B–Cl-Einheit und die Entstehung von 9,10-Diphenylphenanthren resultierte. Die Bildung des Phenanthrens kann bei der Umsetzung von Aluminafluorenen mit Biphenylacetylen ohne Zugabe eines Oxidationsmittels erwartet werden (vgl.: **Schema 17**). Denn *Tokitoh* und Mitarbeiter stellten bei der Reaktion von Mes*-Aluminol (**26**) mit zwei Äquivalenten 3-Hexin den Ausschluss der Al–R-Einheit und damit die Bildung des entsprechenden Benzolderivats als Hauptprodukt vor.^[41]

Wurden nun die Reaktionen (CO, CO₂, O₂ sowie PhC₂Ph) mit dem Aluminafluorenen **65** (R = Cp^{3t}) und **74** (R = Br) durchgeführt, so kam es jedoch weder durch thermische noch durch photolytische Belastung zu einer Umsetzung. Die einzige Ausnahme bildete die Behandlung des Cp^{3t}-Aluminafluorens (**65**) mit Sauerstoff. Hierbei kam es zu einer Zersetzung des Moleküls, da der Cyclopentadiensubstituent den oxidativen Bedingungen nicht standhalten konnte und die Verbindung folglich in 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadien und weitere nicht identifizierbare Spezies zerfiel. Neben den bisher dargestellten Reaktionspartnern sollte 3-Hexin mit den Aluminafluorenen umgesetzt werden, da es einen geringeren sterischen Anspruch als das entsprechende phenylsubstituierte Acetylen hat. Zu 9-Bromaluminafluoren **74** wurde dementsprechend ein Überschuss Diethylacetylen gegeben. Dabei konnte bereits bei Raumtemperatur eine Tieffeldverschiebung der aromatischen Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden, welche zunächst auf einen vollständigen Umsatz hindeutete. Als das Lösungsmittel des Reaktionsgemisches im Hochvakuum entfernt und der Rückstand erneut vermessen wurde, konnte jedoch ausschließlich die Ausgangsverbindung **74** nachgewiesen werden. In einem weiteren Versuch wurde versucht, ein mögliches Diethylacetylenaddukt **90**, ohne Anlegen von Vakuum, auszukristallisieren (**Schema 59**).



Schema 59 Mögliche Koordination von 3-Hexin an 9-Brom-9-Aluminafluoren.

Im Kristallisationsversuch aus Toluol bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte jedoch bisher ausschließlich das Edukt röntgenkristallographisch nachgewiesen werden. Die erhaltenen Ergebnisse sprechen dafür, dass das verhältnismäßig hohe Volumen an Diethylacetylen möglicherweise Lösungsmittelleffekte verursacht hat, welche sich in einer Tieffeldverschiebung der Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ausgangsverbindung zeigten.

In einem weiteren Reaktionsansatz, welcher zusätzlich mit UV-Licht bestrahlt wurde, konnten zusätzlich zu der Tieffeldverschiebung weitere Resonanzen im Bereich aromatischer Protonen beobachtet werden. Hierbei konnte jedoch auch unter längerer Bestrahlung bis hin zu einer Woche kein vollständiger Umsatz erzielt werden. Um auszuschließen, dass es sich bei den neugebildeten Resonanzen um die aluminiumfreie Arylverbindung 9,10-Diethylphenanthren handelte, wurde der Rückstand in *d*-Chloroform vermessen und mit literaturbekannten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verglichen.^[125] Diese zeigten keine Übereinstimmung, womit die Bildung des aluminiumfreien Nebenproduktes ausgeschlossen werden konnte. Um welche in Spuren gebildete Verbindung es sich schließlich handelte, konnte bislang nicht festgestellt werden. Da jedoch ein vollständiger Umsatz nicht möglich war, wurde der Ansatz nicht weiterverfolgt.

Zuletzt wurden in einer Versuchsreihe mit Acetylen die Aluminafluorene **65** ($\text{R} = \text{Cp}^{3\text{t}}$), **74** ($\text{R} = \text{Br}$) und **78** ($\text{R} = \text{Si}^t\text{BuPh}_2$) in *d*₆-Benzol vorgelegt und die überstehende Argonatmosphäre mit 0.25 bar Acetylgas ausgetauscht. Bei Raumtemperatur konnte keine Veränderung der Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für alle drei Reaktionsansätze beobachtet werden. Unter anschließenden thermischen Reaktionsbedingungen ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) bzw. UV-Bestrahlung konnte ebenfalls in keinem der drei Versuchsansätze ein Umsatz festgestellt werden. Die Aluminafluorene scheinen für eine Reaktion gegenüber Alkinen nicht reaktiv genug zu sein.

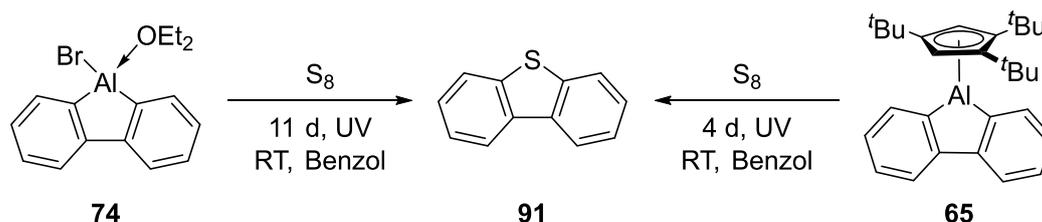
Reaktivität gegenüber elementarem Schwefel

Während Versuche mit elementarem Schwefel und Borolen die Insertion eines Schwefelatoms in die Bor-Kohlenstoff-Bindung zeigten,^[32] ist für Aluminole bis dato nur eine Al-S-Austauschreaktion unter Bildung von Thiophenderivaten bekannt.^[88] Die zuvor dargestellten Aluminafluorene **65** (R = Cp^{3t}), **74** (R = Br) und **78** (R = Si^tBuPh₂) wurden ebenfalls auf eine Reaktivität gegenüber elementarem Schwefel untersucht. Dazu wurden die jeweiligen Aluminafluorene mit äquimolaren Mengen Schwefel in *d*₆-Benzol vorgelegt. Hierbei zeigte sich für keine der drei Reaktionsversuche bei Raumtemperatur und bei Erhitzen auf 60 °C eine Veränderung. Unter UV-Bestrahlung konnte nach mehreren Tagen für alle drei Aluminafluorene ein vollständiger Umsatz festgestellt werden (**Tabelle 4**).

Tabelle 4 Zusammenfassung der beobachteten Reaktionsbedingungen für die Umsetzung mit elementarem Schwefel.

| <i>Al-Reagenz</i> | <i>Reaktionszeit</i> | <i>Temperatur</i> | <i>Bestrahlung</i> | <i>Ergebnis</i> |
|---|----------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 65 (R = Cp ^{3t}) | 4 Tage | RT | UV | selektiv 91 |
| 74 (R = Br) | 11 Tage | RT | UV | selektiv 91 |
| 78 (R = Si ^t BuPh ₂) | 7 Tage | RT | UV | unselektiv |

Die Umsetzung von **65** und **74** mit S₈ führte hier zu dem gleichen Produkt, welches eine Hochfeldverschiebung der aromatischen Resonanzen um 0.1-0.2 ppm im Vergleich zu den Edukten aufwies. Die Röntgenstrukturanalyse eines aus einer gesättigten Toluollösung kristallisierten Feststoffes zeigt, dass in beiden Reaktionsversuchen Dibenzothiophen **91** entstand. Dieser Befund konnte zusätzlich unter Abgleich der Resonanzen im ¹H-NMR-Spektrum mit einem Literaturspektrum^[126] von **91** bestätigt werden (**Schema 60**).

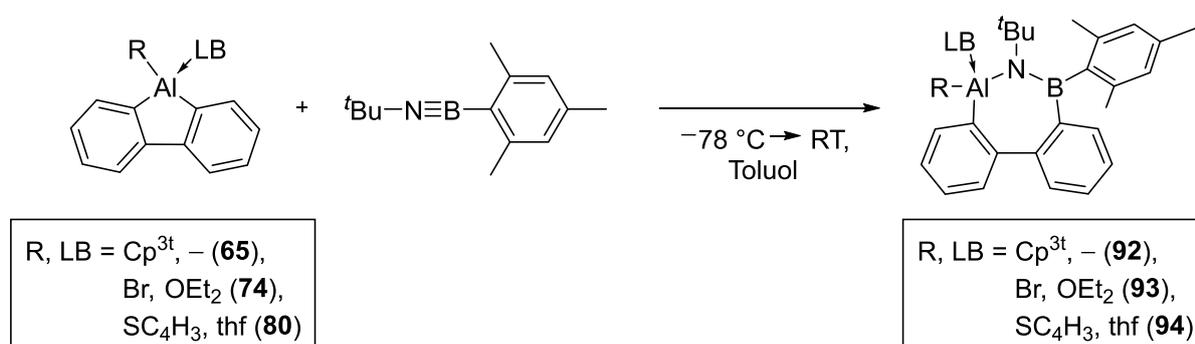


Schema 60 Darstellung von Dibenzothiophen **91** durch Umsetzung von **65** und **74** mit elementarem Schwefel.

Die Reaktion von **78** ($R = Si^tBuPh_2$) mit Schwefel ist hingegen sehr unselektiv. Durch den Vergleich der Resonanzen konnte aber die Bildung von **91** ausgeschlossen werden. Eine weitere Auftrennung oder Analyse des Produktgemisches war bislang nicht möglich.

Reaktivität gegenüber Iminoboranen

Bei der Reaktion von Aluminolen mit Iminoboranen konnte bereits eine Ringerweiterung um eine BN-Einheit erzielt werden. Auf eine ähnliche Reaktivität wurden die Aluminafluorene **65** ($R = Cp^{3t}$), **74** ($R = Br$) und **80** ($R = SC_4H_3$) untersucht, indem eine Umsetzung mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran erfolgte (**Schema 61**). Das Iminoboran lässt sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Heptan bei tiefen Temperaturen (unterhalb von $-70\text{ }^\circ\text{C}$) lagern. Bei höheren Temperaturen erfolgt eine Dimerisierung zu einem Diazaboretidin.^[127]



Schema 61 Ringerweiterungsversuche von **65**, **74** und **80** mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran.

Nach Auftauen aller drei Reaktionsansätze konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ein vollständiger Umsatz der Aluminafluorene **65**, **74** und **80** festgestellt werden. Zudem deutete die Aufspaltung und die Anzahl der Resonanzen im aromatischen Bereich jeweils auf ein, bezüglich des Biphenylrückgrates, unsymmetrisches Produkt hin. In den gemessenen $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren konnten für alle drei Reaktionsansätze ähnliche Resonanzen festgestellt werden, wobei insgesamt je drei Resonanzen detektiert wurden. Zwei der Resonanzen ließen sich überschüssigem (*tert*-Butylimino)mesitylboran (2 ppm) und dem beim Auftauen entstandenem Diazadiboretidin (43 ppm) zuordnen. Darüber hinaus konnte eine weitere Resonanz (**92**: 44.2 ppm; **93**: 44.5 ppm; **94**: 44.5 ppm) beobachtet werden, welche vermutlich dem entstandenen Produkt zugeordnet werden kann. Die Röntgenstrukturanalyse farbloser Einkristalle, erhalten aus einer gesättigten

Toluollösung von **93**, bestätigt die vermutete Insertion der Iminoboraneinheit in die endocyclische Al–C-Bindung (**Abbildung 35**).

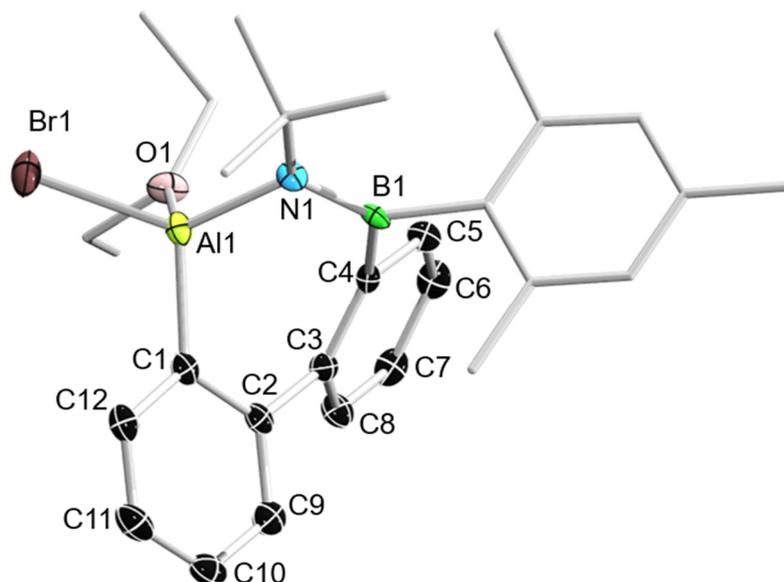


Abbildung 35 Festkörperstruktur von **93**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–C1 1.945(3), C1–C2 1.414(5), C2–C3 1.490(5), C3–C4 1.415(5), C4–B1 1.642(5), B1–N1 1.403(5), N1–Al1 1.853(3), C4–C5 1.416(5), C5–C6 1.388(5), C6–C7 1.385(6), C7–C8 1.377(5), C8–C3 1.419(5), C2–C9 1.396(5), C9–C10 1.387(5), C10–C11 1.386(5), C11–C12 1.383(5), C12–C1 1.405(5); Al1–C1–C2 121.5(3), C1–C2–C3 120.4(3), C2–C3–C4 124.5(3), C3–C4–B1 130.3(3), C4–B1–N1 122.8(3), B1–N1–Al1 111.7(2), N1–Al1–C1 109.3(1).

Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Verbindungen **92** und **94** ebenfalls um den siebengliedrigen Ring handelt, da sich die NMR-spektroskopischen Daten nicht merklich von **93** unterscheiden. Bei der Festkörperstruktur von **93** wird die starke Verdrillung der Benzolringe zueinander deutlich. Die C1–Al1–C4–C3-Einheit weist einen Torsionswinkel von 43.8° auf, die Benzolringe selbst bleiben dabei, aufgrund des stabilisierenden Effekts der Aromatizität, vollständig planar. Die starke Verdrillung wird durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten am Stickstoff- und Boratom hervorgerufen.

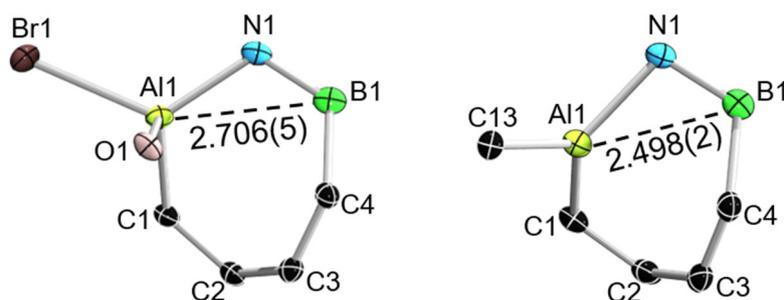


Abbildung 36 Darstellung des 7-Rings mit dem Al1–B1-Abstand in Å von **93** (links) und **62** (rechts).

Ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften von **93** mit **62**, dem Produkt aus der Iminoboraninsertion in das Cp^{3t}-Aluminol (**32**), zeigt deutliche Unterschiede in dem Al1–B1-Abstand und in den C1–C2- und C3–C4-Bindungen auf (**Abbildung 36**). Während in **62** ein geringer Al1–B1-Abstand (2.498(2) Å) auf eine elektronische Wechselwirkung hindeuten könnte, welche durch Berechnungen der WBIs widerlegt wurde, kann in der Bisbenzoverbindung **93** ein deutlich aufgeweiteter Abstand (2.706(5) Å) wiedergefunden werden. Eine Wechselwirkung kann hier also von vornherein ausgeschlossen werden. Die größere Entfernung der Atome in **93** wird vermutlich bedingt durch die Koordination des Diethylethermoleküls an das Aluminiumzentrum, während dieses in der nicht-anellierten Verbindung **62** nur einen weiteren Substituenten neben den endocyclischen Al–C-Bindungen trägt. Aus dem größeren Al1–B1-Abstand resultiert ein aufgeweiteter \angle B1-N1-Al1- und \angle Al1-C1-C2-Winkel in **93** (111.7(2)°, 121.5(3)°) gegenüber **62** (99.21(10)°, 108.23(11)°) (**Tabelle 5**).

Tabelle 5 Gegenüberstellung der Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **93** und **62**.

| 93 | | 62 | |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Al1–C1 | 1.945(3) | Al1–C1 | 1.950(2) |
| C1–C2 | 1.414(5) | C1–C2 | 1.351(2) |
| C2–C3 | 1.490(5) | C2–C3 | 1.496(2) |
| C3–C4 | 1.415(5) | C3–C4 | 1.368(2) |
| C4–B1 | 1.642(5) | C4–B1 | 1.629(2) |
| B1–N1 | 1.403(5) | B1–N1 | 1.395(2) |
| N1–Al1 | 1.853(3) | N1–Al1 | 1.860(1) |
| Al1–C1–C2 | 121.5(3) | Al1–C1–C2 | 108.2(1) |
| C1–C2–C3 | 120.4(3) | C1–C2–C3 | 118.7(1) |
| C2–C3–C4 | 124.5(3) | C2–C3–C4 | 124.4(1) |
| C3–C4–B1 | 130.3(3) | C3–C4–B1 | 128.5(1) |
| C4–B1–N1 | 122.8(3) | C4–B1–N1 | 118.5(1) |
| B1–N1–Al1 | 111.7(2) | B1–N1–Al1 | 99.2(1) |
| N1–Al1–C1 | 109.3(1). | N1–Al1–C1 | 108.63(6) |

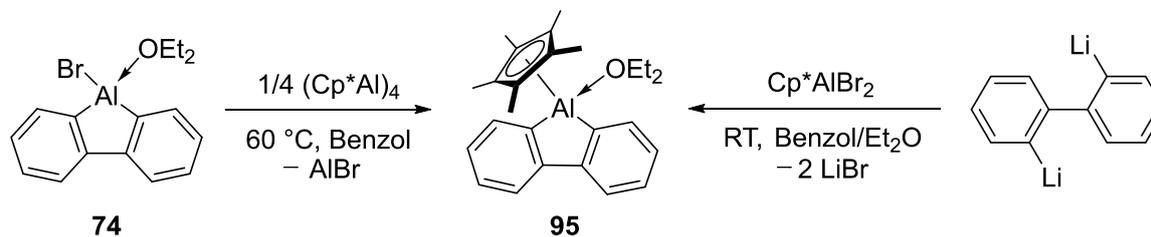
Weiterhin unterscheiden sich die beiden Strukturen in den C1–C2- und C3–C4-Bindungen im jeweiligen Rückgrat. Diese werden bei Verbindung **93** stark durch die kondensierten Benzolringe beeinflusst. Hierdurch ergeben sich für C1–C2- und C3–C4 Bindungslängen von 1.414(5) und 1.415(5) Å, welche delokalisierte C–C-Bindungen darstellen (vgl. Benzol: $d(\text{C}=\text{C}) = 1.399(1) \text{ Å}$).^[128] Im Gegensatz dazu weist **62** an dieser Stelle lokalisierte Doppelbindungen auf (1.351(2) und 1.368(2) Å). Ein Vergleich der übrigen Strukturparameter zeigte keine signifikanten Unterschiede. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die umliegenden Atome durch die Vierfachkoordination des Aluminiumzentrums in **93** beeinflusst werden, und dadurch veränderte Bindungslängen und -winkel gegenüber **62** aufweisen. Weiterhin beeinflusst das Rückgrat deutlich die Bindungslängen im Ring.

2.2.3 Reaktivitäten gegenüber niedervalenten Aluminium- und Borverbindungen

Da Aluminafluorene dazu neigen, mit Lewis-Basen Addukte zu generieren, sollte die Reaktivität gegenüber bekannten Aluminium(I)-Verbindungen untersucht werden. Bei den analogen Borafluorenen kam es bei der Umsetzung mit Al(I)Cp* immer zu einem Bindungsmodus von η^1 an das Borzentrum. Der Grund dafür, dass Cp*Al nicht η^5 an das Borafluoren bindet, könnte sein, dass der aromatische Charakter der Phenylringe im Rückgrat damit gestört würde, da die π -Elektronen der flankierenden Phenylgruppen mit denen im C₄B-Ring interagieren. Die Aromatizität ist in den Phenylringen lokalisiert, weshalb das LUMO hauptsächlich am Boratom lokalisiert ist. Bei den nicht-anellierten Borolen wurde Al(I) zu Al(III) oxidiert und der C₄B-Ring durch zwei zusätzliche Elektronen zur aromatischen Spezies reduziert. Das Cp*Al-Fragment fungierte bei den Bisbenzoborolen also nur als Elektronenpaar-Donor und nicht als Reduktionsmittel.^[59]

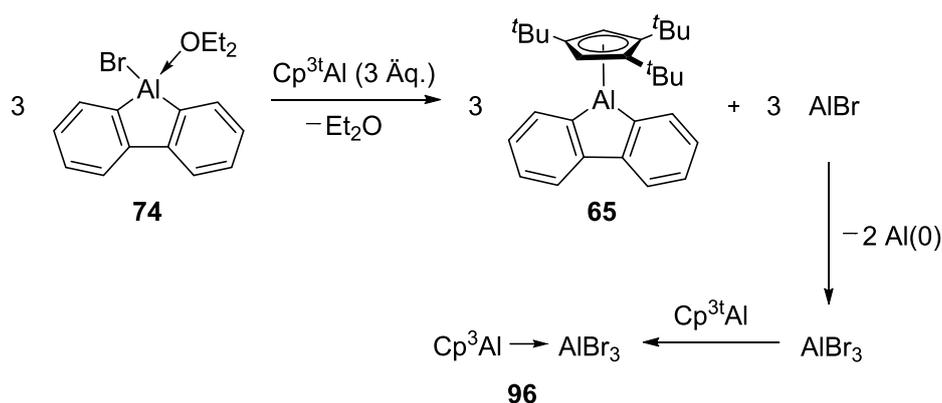
Das gleiche Reaktionsverhalten wurde auch von den Aluminafluorenen erwartet. Die Reaktion des Cp^{3t}-Aluminafluoren (**65**) führte jedoch weder mit (Cp*Al)₄ noch mit Cp^{3t}Al zu einer Umsetzung. Auch durch Erhitzen oder Bestrahlung konnte weder optisch noch NMR-spektroskopisch eine Veränderung beobachtet werden. Wurde dementsprechend **74** (R = Br) mit (Cp*Al)₄ umgesetzt, so kommt es zunächst bei Raumtemperatur ebenfalls zu keiner Reaktion. Auch im ²⁷Al-NMR-Spektrum konnte nur die Resonanz bei -78.0 ppm beobachtet werden, die dem Tetramer zugeordnet werden konnte. Erst bei Erhitzen der Suspension auf 60 °C konnte eine neue breite Resonanz bei 1.93 ppm im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert werden. Eine Veränderung im aromatischen Bereich konnte jedoch nicht beobachtet werden, auch die Resonanzen für das koordinierende Diethyletherfragment verschoben sich lediglich um 0.07 ppm, was nicht zwingend auf eine neue Spezies hindeutete. Im ²⁷Al-NMR-Spektrum konnte keine neue Resonanz beobachtet werden, was gegen eine Koordination einer Al(I)-Einheit spricht, da Aluminiumverbindungen in der Oxidationsstufe I meist eine scharfe Resonanz aufweisen. Eine mögliche Reaktion an dieser Stelle wäre ein Austausch der Liganden. Somit würde das Cp*-Aluminafluoren **95** entstehen (**Schema 62**). Da aus der Reaktionslösung keine Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnten, wurde die Reaktion von Cp*AlBr₂ mit 2,2'-Dilithiobiphenyl durchgeführt und die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten miteinander verglichen. Dabei führte die Reaktion ohne das

koordinierende Lösungsmittel Diethylether lediglich zur Zersetzung. Durch Zugabe eines Äquivalents an Ether konnte eine erfolgreiche Synthese des Lösungsmittel-koordinierten Cp*-Aluminafluorens (**95**) durchgeführt werden.



Schema 62 Mögliche Reaktionen zum Diethylether-koordinierten Cp*-Aluminafluoren **95**.

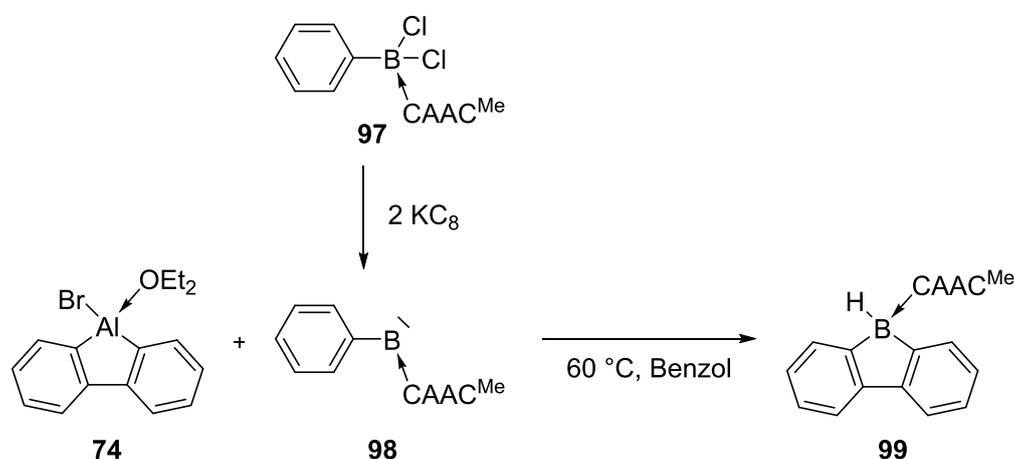
Neben dem von Roesky *et al.* dargestellten Tetramer sollte auch die monomere Al(I)-Spezies Cp^{3t}Al von Braunschweig und Mitarbeitern mit dem Bromaluminafluoren **74** zur Reaktion gebracht werden. Auch hier konnte erst nach Erwärmen auf 60 °C eine Veränderung im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Die darin erhaltenen Resonanzen konnten ohne Zweifel dem bereits bekannten Cp^{3t}-Aluminafluoren **65** zugeordnet werden. Außerdem konnte eine weitere Resonanz im ²⁷Al-NMR-Spektrum bei 95 ppm erhalten werden, welche charakteristisch für eine Adduktbildung von Cp^{3t}Al(I) mit AlBr₃ zu Verbindung **96** ist.^[31] Die Absetzung von elementarem Aluminium konnte zudem beobachtet werden. Erst durch weitere Zugabe der niedervalenten Al(I)-Spezies konnte ein vollständiger Umsatz aller Edukte beobachtet werden. Ein möglicher Reaktionsablauf ist in **Schema 63** gezeigt.



Schema 63 Möglicher Reaktionsablauf von Bromaluminafluoren **74** zu Cp^{3t}-Aluminafluoren (**65**).

Anhand der erhaltenen Daten lässt sich nicht feststellen ob es sich hierbei um den Austausch der kompletten Al–R-Einheit (R = Br, Cp^{3t}) handelte oder lediglich ein

Ligandenaustausch am Aluminiumzentrum stattfand. Eine Umsetzung der Aluminafluorene mit niedervalenten Bor(I)-Spezies könnte einen Hinweis darauf geben. Entsteht hierbei ein Borafluoren ist ein Austausch der kompletten Al-R-Einheit wahrscheinlich. Eine entsprechende Bor(I)-Verbindung wurde ausgehend von **97** dargestellt. In Anwesenheit von einem leichten Überschuss an KC_8 (Kaliumgraphit) wurde das Borylen **98** *in situ* generiert und mit Bromaluminafluoren **74** in Benzol umgesetzt. Diese Reaktionsführung war nur möglich, da **74** in Benzol inert gegenüber Kaliumgraphit war. Da die Reaktion in **Schema 64** eine Erwärmung auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erforderte und **98** bekannt dafür ist, besonders unter thermischer Belastung, zum C-H-Aktivierungsprodukt zu reagieren, wurde **97** in leichtem Überschuss eingesetzt.



Schema 64 Reaktion zu dem CAAC-koodinierten Borafluoren **99** ausgehend von **97**.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden neben dem erwarteten C-H-Aktivierungsprodukt bei 7.2 ppm zwei weitere Dubletts bei 6.4 und 15.3 ppm beobachtet. Aus einer gesättigten Toluollösung konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle von **99** für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden (**Abbildung 37**). Da der erhaltene Datensatz von schlechter Qualität ist, war keinerlei Diskussion der Bindungsparameter möglich ist. Die Strukturbestimmung dient lediglich als Beleg für die vorgeschlagene Konformation.

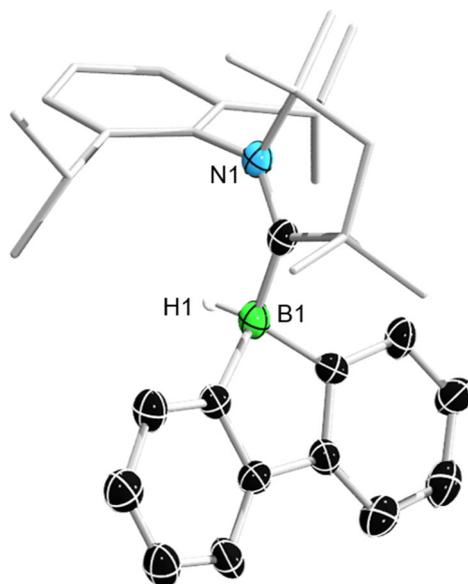
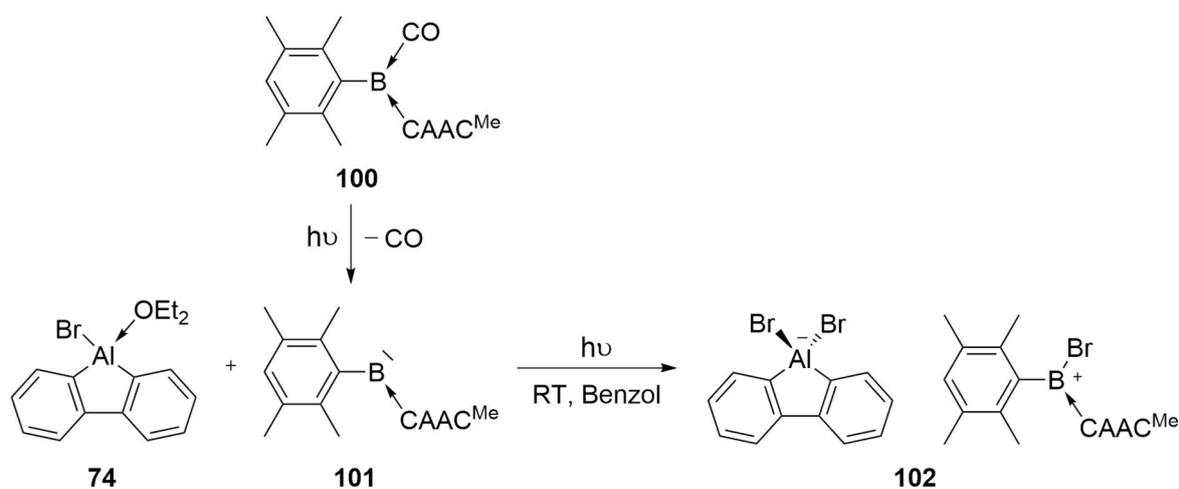


Abbildung 37 Festkörperstruktur von **99**. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Die Bildung des 9*H*-Borafluorens **99** legte nahe, dass bei dieser Reaktion eine Quasi-Transmetallierung stattgefunden hat. Damit konnte gezeigt werden, dass derartige Austauschreaktionen an diesem System prinzipiell möglich sind. Da nicht das erwartete phenylsubstituierte Borafluoren dargestellt wurde, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass vor dem Al–B-Austausch zusätzlich ein Ligandenaustausch aufgetreten ist. Da die Reaktion insgesamt einen sehr unselektiven Verlauf aufwies, vermutlich durch die thermische Belastung des Reaktionsgemisches und das vorliegende Reduktionsmittel, sollten die Ausgangsprodukte für eine kontrolliertere Reaktion angepasst werden. Dafür wurde das CO-stabilisierte Borylen **100** gewählt, welches eine photolytische CO-Abspaltung zulässt und damit die Darstellung des hochreaktiven, freien Borylens **101** ermöglicht. Die Vorteile der Verwendung von **100** sind einerseits eine selektivere Reaktion, die kein zusätzliches Reduktionsmittel benötigt, welches den Reaktionsverlauf nach erfolgter Reduktion weiter beeinflussen könnte, andererseits ist das transiente Borylen **101** durch die sterisch anspruchsvollere Duryl-Gruppe verglichen mit **98** etwas langlebiger, sodass eine vollständige Umsetzung mit **74** zu erwarten war. **Schema 65** zeigt die Reaktion des Aluminafluorens **74** mit dem Borylen **101**, wobei Verbindung **102** nach mehrstündiger Bestrahlung des Reaktionsgemisches in Form roter Kristalle direkt aus dem Ansatz erhalten wurde. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der roten Kristalle ergab die in **Abbildung 38** gezeigte Struktur eines Boreniumaluminatsalzes **102**. Diese scheinen in Benzol komplett unlöslich zu sein, da ein aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum

der Kristalle in deuteriertem Benzol keinerlei Resonanzen aufweist. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass in der Reaktionslösung weitere Verbindungen vorliegen, die bislang nicht identifiziert werden konnten.



Schema 65 Darstellung des Aluminats **102** ausgehend von dem Borylen **101**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, dass Verbindung **74** zum Teil unverbraucht vorliegt. Neben den für **74** typischen Resonanzen wurden in dem Bereich von 6.61 bis 6.92 ppm weitere Resonanzen erhalten, die einer neuen Duryl-substituierten Fluorenspezies entsprechen könnten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurde außerdem ein intensives Signal bei -6.7 ppm erhalten, was für eine vierfach koordinierte Borspezies spricht. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass bei der Reaktion das $^{\text{Me}}\text{CAAC}$ -stabilisierte 9-Durylborfluoren entstanden sein könnte. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum wurden drei Resonanzen bei 149 ppm, 82 ppm und 62 ppm erhalten, die nicht zugeordnet werden können. Versuche, weitere Einkristalle aus der Reaktionslösung zu erhalten, schlugen bislang fehl.

Wie es zu der Bildung von Verbindung **102** kam, ist bisher unklar. Es könnte auch aus einer Nebenreaktion mit dem Radikal Dur- $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{-B}^{\cdot}\text{-Br}$ (**103**) entstanden sein. Dieses lag neben dem CO-Dur- CAAC^{Me} -Borylen **100** in Spuren vor. Es entsteht bei der Darstellung von **100**, welche ausgehend von Duryl- $\text{CAAC}^{\text{Me}}\text{-BBr}_2$ durch Reduktion mit KC_8 erfolgt. Bei einer unvollständigen Reduktion kommt es zur Bildung des Radikals **103**. Die Reaktion wurde daher mit analysenreinem Borylen **100** wiederholt. Hierbei konnte weder durch thermische noch durch photolytische Belastung eine Reaktion beobachtet werden. Nach einigen Stunden kann durch das ^{11}B -NMR-Spektrum eine CH-Aktivierung festgestellt werden.

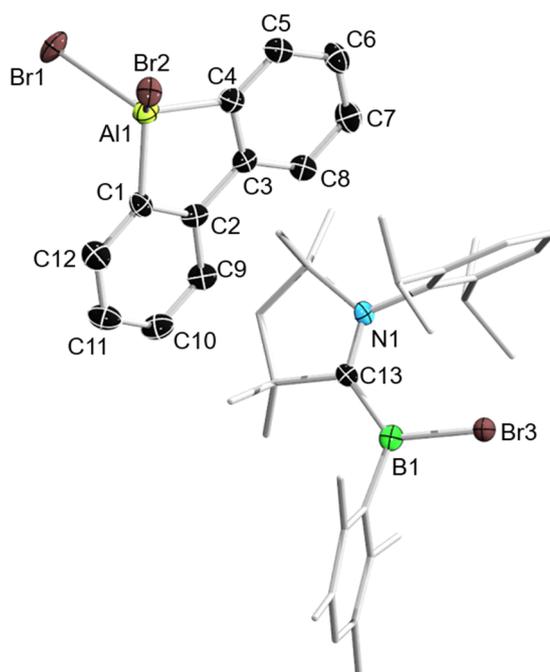
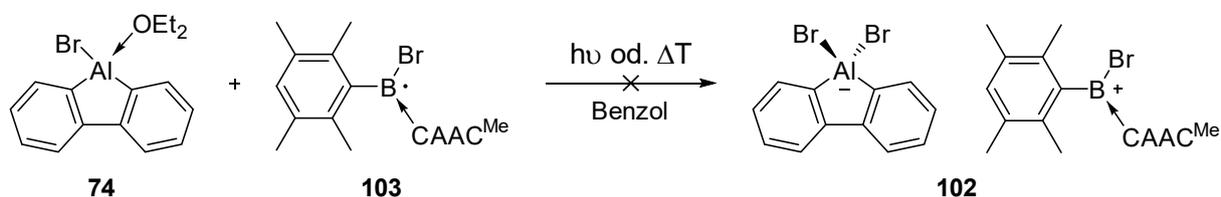


Abbildung 38 Festkörperstruktur von **102**. Die Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Al1–Br1 2.3888(12), Al1–Br2 2.3678(13), Al1–C1 1.969(4), C1–C2 1.394(5), C2–C3 1.505(5), C3–C4 1.421(5), C4–C5 1.384(6), C5–C6 1.394(6), C6–C7 1.397(5), C7–C8 1.383(6), C8–C3 1.397(5), C2–C9 1.399(5), C9–C10 1.376(6), C10–C11 1.387(6), C11–C12 1.389(6), C12–C1 1.388(5); B1–Br3 1.903(4), B–C13 1.616(5), C13–N1 1.303(4).

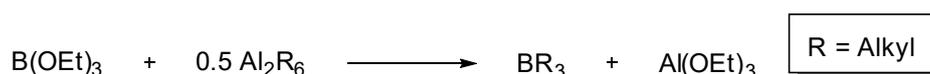
Es liegt deshalb nahe, dass das Radikal **103** eine entscheidende Rolle bei der Bildung des Aluminats **102** spielt. Aufgrund dieser Erkenntnis wurde **103** gezielt mit dem Bromaluminafluoren **74** umgesetzt. Dabei färbte sich die rote Lösung des Radikals in deuteriertem Benzol nach Zugabe von **74** hellorange. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lag weiterhin das Bromaluminafluoren **74** unverändert vor, weshalb eine Reaktion mit dem Radikal **103** ausgeschlossen werden konnte.



Schema 66 Versuch der Darstellung des Aluminats **102** durch Umsetzung des Bromaluminafluorens **74** mit dem Radikal **103**.

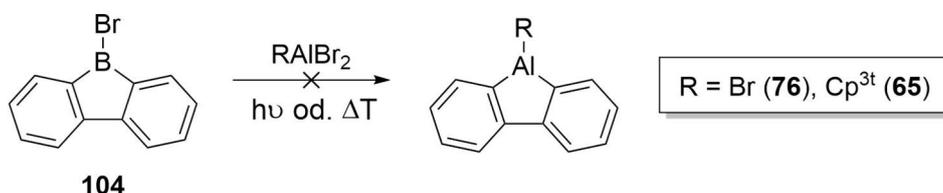
2.2.4 Al–B- und Be–Al-Austausch

Die Möglichkeit eines Bor-Aluminium-Austausches ist bis dato an Alumina- bzw. Borafluorenen noch wenig untersucht. Dennoch ist beispielsweise die Darstellungsmöglichkeit von Organoboranen unter Verwendung von Aluminiumorganylen bereits bekannt (**Schema 67**).^[5] Der Vorteil des Einsatzes von Aluminiumspezies ist, dass diese im Gegensatz zu Li- und Mg-Organyle keine Quarternisierung am Boratom verursachen.



Schema 67 Synthesemöglichkeit von Organoboranen durch Umsetzung mit Aluminiumorganylen.^[5]

Zudem konnte bereits in Kapitel 1.2.5 die erfolgreiche Umwandlung von Aluminolen in Borole gezeigt werden. Ein Austausch in die entgegengesetzte Richtung ist hingegen nicht untersucht und thermodynamisch deutlich ungünstiger, da die Al–C-Bindung (BDE (Al–C) = 268 (kJ/mol)) eine geringere Dissoziationsenergie als die B–C-Bindung (BDE (B–C) = 448(29) kJ/mol) aufweist.^[129] Obwohl keine ersichtliche Triebkraft für eine Austauschreaktion von einem Bor- mit einem Aluminiumzentrum vorliegt, sollte dennoch untersucht werden, ob durch thermische oder photolytische Reaktionsführung ein Austausch erfolgen kann. Dafür wurde zunächst das Bromborafluoren **104** dargestellt und mit AlBr_3 sowie $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden in **Tabelle 6** zusammengefasst.



Schema 68 Versuch eines Bor-Aluminium-Austausches.

Zu Beginn wurde **104** mit $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ versetzt, da das erwartete Produkt bereits bekannt ist und anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums identifiziert werden könnte. Es kam allerdings weder bei Erhitzen der Reaktionslösung über drei Tage, noch durch photolytische Belastung zu einer Umsetzung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten nur die charakteristischen Resonanzen für das eingesetzte Edukt **104** beobachtet werden. Im Anschluss wurde das

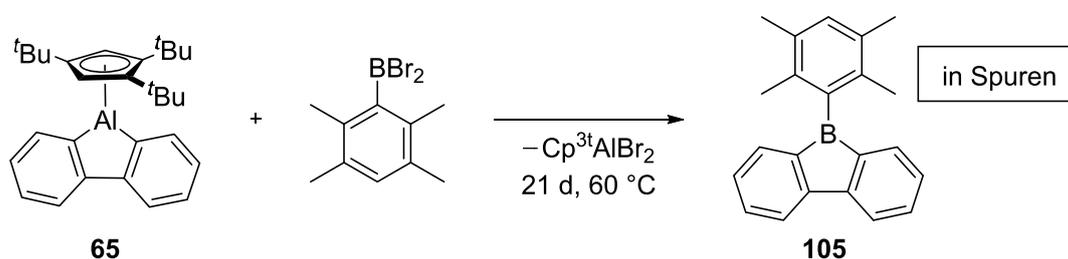
sterisch weniger anspruchsvolle und Lewis-acidere Aluminiumtribromid eingesetzt. Für die versuchte Umsetzung mit AlBr_3 kann unter thermischen Bedingungen im ^{11}B -NMR-Spektrum das Auftreten einer neuen Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 57.6 ppm beobachtet werden, während die Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum unverändert blieben. Für die Bildung des etherfreien Aluminafluoren **76** müsste BBr_3 ($\delta(^{11}\text{B}) = 39 \text{ ppm}$)^[130] freierwerden, die zugehörige Resonanz kann jedoch nicht beobachtet werden. Die neu aufgetretene Resonanz im ^{11}B -NMR-Spektrum kann bislang nicht erklärt werden. Dass das ^1H -NMR-Spektrum zudem keine Veränderung zeigte, deutete auf die Bildung einer Borhalogenspezies hin. Auch durch weiteres Erhitzen kann kein Umsatz zu einer neuen Verbindung erkannt werden. Unter UV-Bestrahlung konnte hingegen nur die vollständige Zersetzung der Edukte festgestellt werden.

Tabelle 6 Übersicht der Reaktionsbedingungen für die Versuche zum Bor-Aluminium-Austausch.

| <i>Al-Reagenz</i> | <i>Reaktionszeit</i> | <i>Temperatur</i> | <i>Bestrahlung</i> | <i>Ergebnis</i> |
|-------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------------|
| $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ | 72 h | 60 °C | - | Edukt 104 |
| $\text{Cp}^{3t}\text{AlBr}_2$ | 1 h | RT | UV | Edukt 104 |
| AlBr_3 | 30 min | 60 °C | - | ^{11}B -NMR: 57.6 ppm |
| AlBr_3 | 96 h | RT | UV | Zersetzung |

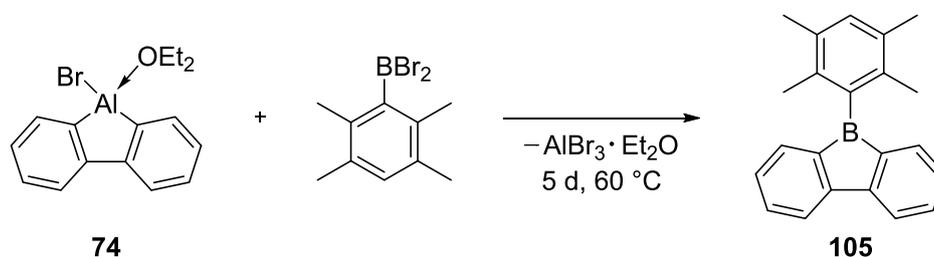
Wie schon angenommen findet unter den gezeigten Bedingungen kein Bor-Aluminium-Austausch statt, da die mittlere Element-Kohlenstoff-Bindungsenergie innerhalb der dritten Hauptgruppe zu höheren Ordnungszahlen abnimmt.^[5] Daher sollte hingegen die Bor-Aluminium-Austauschreaktion eine deutliche Triebkraft aufweisen. Ein möglicher Bor-Aluminium-Austausch wurde ausgehend der Aluminafluorene **65** und **74** untersucht. Die Umsetzung des Duryldibromboran mit Cp^{3t} -Aluminafluoren **65** zeigte bei Raumtemperatur keine Reaktion. Erst durch Erhitzen der Lösung auf 60 °C über Nacht resultierte eine leuchtende Gelbfärbung. Zudem konnten fluoreszierende Eigenschaften unter UV-Licht beobachtet werden, was einen ersten Hinweis auf die erfolgreiche Synthese von **105** darstellt. Während das als Edukt verwendete Duryldibromboran eine ^{11}B -NMR-Resonanz von 62.7 ppm aufweist, kann ein neuer breiter Peak bei 73.8 ppm beobachtet werden. Das bei der Umsetzung möglicherweise entstandene 9-Durylborafluoren ist bis dato noch nicht in der Literatur beschrieben, somit ist ein

Vergleich mit einem Literaturspektrum nicht möglich. Bekannte Borafluorene weisen jedoch ähnliche chemische Verschiebungen auf, wie zum Beispiel das von Piers und Mitarbeitern dargestellte fluorierte Methylborafluoren ((C₁₂F₈)B-CH₃, $\delta(^{11}\text{B}) = 67.3 \text{ ppm}$)^[131]. Auch im ¹H-NMR-Spektrum können im aliphatischen Bereich zwei Singulettresonanzen der gleichen Intensität beobachtet werden, die den Methylgruppen der Duryleinheit zugeordnet werden könnten. Zugleich konnte durch das Auftreten der Resonanzen bei 6.64, 1.41 und 1.24 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und bei -42.0 im ²⁷Al-NMR-Spektrum eindeutig die Entstehung von Cp^{3t}AlBr₂ nachgewiesen werden.^[100] Alle gewonnen Erkenntnisse deuteten auf die Bildung des Durylborafluorens **105** hin (**Schema 69**).



Schema 69 Darstellung von **105** via Bor-Aluminium-Austauschreaktion von **65**.

Es konnte jedoch durch weiteres Erhitzen kein weiterer Umsatz des borhaltigen Cyclophorans erreicht werden. Auch das Erhöhen der Temperatur auf 80 °C änderte ebenso wenig daran, wie eine photolytische Reaktionsführung, weshalb die Reaktion nach 21 Tagen abgebrochen wurde. Es wird davon ausgegangen, dass der sterische Anspruch der Cp^{3t}-Einheit einen großen Einfluss auf die unvollständige Reaktion hat. Beim Einsatz des Bromaluminafluorens **74** kommt es bereits nach fünf Tagen bei 60 °C zu einer vollständigen und selektiven Reaktion (**Schema 70**).



Schema 70 Darstellung von **105** via Bor-Aluminium-Austauschreaktion von **74**.

Aus einer gesättigten Toluollösung konnte bei -30 °C ein einkristalliner Feststoff erhalten werden, welcher röntgendiffraktometrisch untersucht wurde (**Abbildung 39**). Die

erhaltenen Daten beweisen die selektive Bor-Aluminium-Austauschreaktion. Die Qualität der Daten erlaubt jedoch keine Diskussion der Bindungslängen und -winkel.

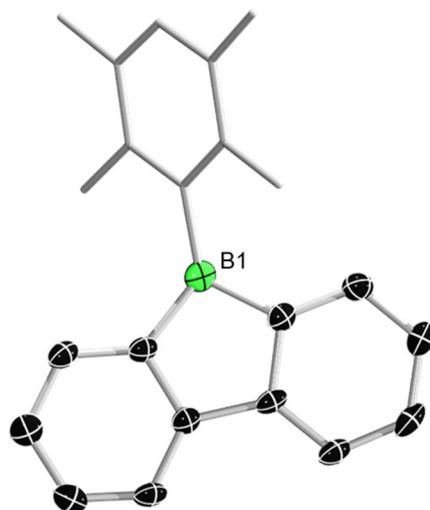
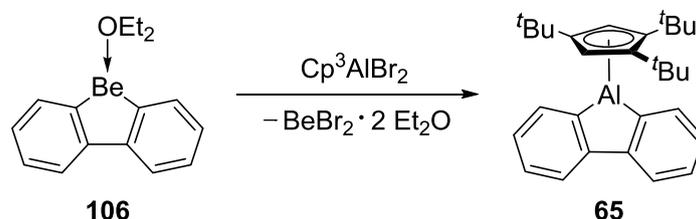


Abbildung 39 Festkörperstruktur von **105**. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine Austauschreaktion in den untersuchten Reaktivitätsstudien nur in eine Richtung realisiert werden konnte. Dabei scheint die zusätzliche Triebkraft durch die unterschiedlichen Bindungsstärken der Bor- bzw. Aluminium-Kohlenstoff-Bindungen eine entscheidende Rolle zu spielen.

Wird nun statt des Boratoms ein Berylliumatom eingesetzt, wird eine Austauschreaktion von Bisbenzoberyllolen hin zu Bisbenzoaluminolen erwartet. Bereits im Jahr 2015 beschrieben *Wilson* und *Dutton* theoretisch berechnete Beryllfluorene.^[132] Darunter beispielsweise das 9-Beryllfluorenanion. Ein Strukturbeweis für ein nicht-anelliertes berylliumhaltiges Heterocyclopentadien ist erst seit 2020 bekannt und konnte durch die Gruppe um Braunschweig realisiert werden.^[133] Es zeigt ähnlich zu den Borolen einen planaren BeC_4 -Cyclus und weist zudem ein antiaromatisches System auf, das jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Ein entscheidender Unterschied zu den Borolen konnte in der Reaktivität gegenüber Aziden und elementarem Schwefel festgestellt werden. Während Borole mit den Reagenzien zu Sechsringen reagierten und damit ein aromatisches System ausbildeten, kam es bei Beryllolen zur Ausbildung von Siebenringen, wobei das Schwefelatom jeweils in die endocyclische Be-C-Bindung insertierte.^[134] Der Grund hierfür ist die stärkere Be-N- bzw. Be-S-Bindung gegenüber der Be-C-Bindung. Dies ist ein Hinweis auf die relativ labile Beryllium-Kohlenstoff-Bindung.

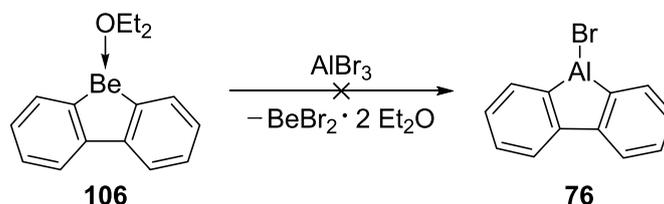
Wird nun das IDipp-kordinierte benzanellierte Beryllol betrachtet, ergeben sich ähnliche Eigenschaften bezüglich der Bindungsspaltung. Dieses reagiert analog mit elementarem Schwefel zu einem Siebenring.^[135] Die Darstellung des weniger sterisch anspruchsvollen Diethylether-substituierten Dibenzoberyllols **106** gelang ebenfalls, jedoch in dimerer Form im Festkörper und sollte in Kooperation mit Tobias Tröster zu den Aluminafluorenen **65** und **76** umgesetzt werden. Die Umsetzung des anellierten Beryllols **106** mit 1,3,5-Tri-*tert*-butylcyclopentadienylaluminiumdibromid führt bereits bei Raumtemperatur zu einem erfolgreichen Beryllium-Aluminiumaustausch. Dieser konnte durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte im ⁹Be-NMR-Spektrum eine charakteristische Resonanz für ein zweifach Ether-kordiniertes Berylliumdibromid bei 2.48 ppm beobachtet werden (**Schema 71**).



Schema 71 Darstellung des Cp^{3t}-Aluminafluorens (**65**) ausgehend von dem Dibenzoberyllols **106**.

Die entsprechende Umsetzung des Dibenzoberyllols **106** mit Aluminiumtribromid versprach daher die Synthese des etherfreien Bromaluminafluorens **76**. Die Bindungsdissoziationsenergie der Beryllium-Sauerstoff-Bindung ist zwar mit 437 kJ/mol geringfügig kleiner als die der Al–O-Bindung (BDE (Al–O) = 502(11) kJ/mol),^[129] eine Bindungsspaltung und damit die Übertragung der Lewis-Base wäre dennoch mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Bei der Reaktion fiel ein farbloser Feststoff aus und im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Resonanzen im aromatischen Bereich mehr zu finden. Lediglich charakteristische Resonanzen für das Diethylether-Molekül sind im aliphatischen Bereich zu beobachten. Aufgrund der Unlöslichkeit des Produktes konnte NMR-spektroskopisch keine weitere Charakterisierung durchgeführt werden. Es wird allerdings davon ausgegangen, dass es sich bei der gebildeten Verbindung nicht um das gewünschte Bromaluminafluoren **76** handelt, da dieses erwartungsgemäß löslich in Benzol sein sollte. Das basenfreie Cp^{3t}-Aluminafluoren (**65**) lag gelöst in Benzol vor und das borhaltige Analogon Bromborafluoren **104** konnte ebenfalls bereits in Hexan vollständig gelöst werden. Eine mögliche Bildung des basenfreien Dibenzoberyllols

könnte erreicht worden sein, wenn AlBr_3 eine höhere Lewis-Acidität aufweist und so die Be–O-Bindung spaltet und selbst eine Koordination mit dem Diethylether eingeht. Diese Annahme wird jedoch durch das Ausbleiben einer charakteristischen Resonanz bei 94 ppm im ^{27}Al -NMR-Spektrum für das AlBr_3 -Ether-Addukt, als auch durch das Vorhandensein einer Resonanz für ein BeBr_2 -Etherat im ^9Be -NMR-Spektrum widerlegt.



Schema 72 Versuch der Darstellung des etherfreien Bromaluminiumfluoren **76**.

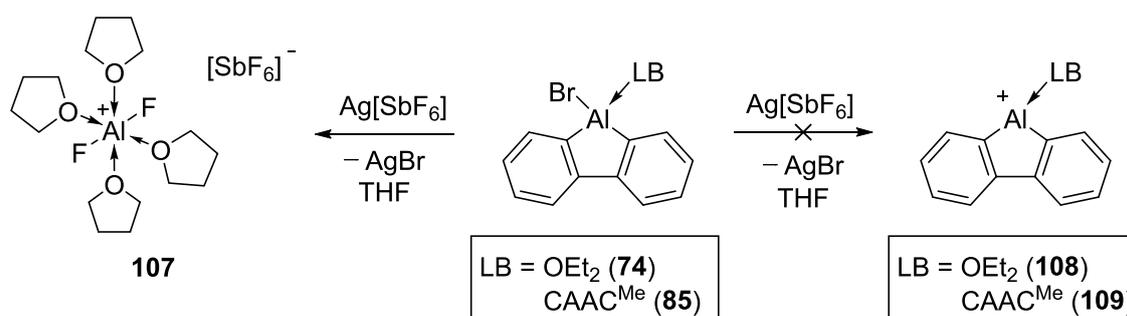
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Austausch von Beryllium durch Aluminium prinzipiell möglich ist, die Darstellung des basenfreien Bromaluminiumfluoren **76** jedoch auch über diesen Weg nicht realisierbar ist.

2.2.5 Oxidation und Reduktion

Oxidation

Anstatt in einem Reduktionsprozess Elektronen an Aluminafluorene zu addieren, ist ein weiteres interessantes Thema die Extraktion des Halogens aus dem Aluminafluoren, um ein dreifach koordiniertes Aluminafluoreniumkation zu erzeugen. Organoaluminiumkationen sind bereits lange bekannt. 2001 gelang es beispielsweise Jordan *et al.*, ein Aluminiumkation, stabilisiert durch einen N,N' -Diisopropylaminotroponiminat-Liganden und eine Ethylgruppe, mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Gegenanion darzustellen.^[136] Die starke Donorfähigkeit und die extreme Sperrigkeit des Aminotroponiminatliganden waren die Hauptfaktoren für die Stabilisierung des kationischen Aluminiumzentrums. Eine vergleichbare elektronische Absättigung sowie sterische Stabilisierung kann durch das benzanellierte Rückgrat nicht erreicht werden. Dennoch konnten bereits Kationen für die boranalogen Fluorene isoliert werden. Die ersten dieser Art isolierten Nöth und Mitarbeiter bereits 1985.^[137] So war beispielsweise die Entfernung des Chloratoms am Pyridin-koordinierten 9-Chloro-9-borafluoren, durch Zugabe von Galliumtrichlorid möglich. Einige Jahre später etablierten *Gilliard et al.* den

Zugang zu weiteren Kationen, ausgehend von NHC- und CAAC-stabilisierten 9-Bromoborafluorenen.^[138] Durch die Umsetzung dieser Fluorene mit Silberhexafluoroantimonat (AgSbF_6) konnten die entsprechenden Borafluorenium-Kationen dargestellt werden. Anhand dieser Erkenntnisse ist auch eine Aluminafluorenium-Kationen-Bildung denkbar. Dafür wurde zunächst das etherkoordinierte Aluminafluoren **74** mit AgSbF_6 in Tetrahydrofuran umgesetzt. Dabei ist ein gelber Niederschlag zu beobachten, der auf die Bildung von Silberbromid hindeutete (**Schema 73**). Nachdem die Suspension filtriert wurde, konnten in der Kälte farblose Kristalle erhalten werden. Eine röntgenkristallographische Untersuchung der Einkristalle zeigte zwar die Bildung eines Kations, jedoch handelt es sich um Aluminiumdifluorid mit vier THF-Molekülen koordiniert (**107**), anstelle des gewünschten Fluorenium-Kations **108** (**Abbildung 40**). Die Qualität der erhaltenen Daten reicht für eine Diskussion der strukturellen Parameter nicht aus, allerdings kann die Konnektivität der Verbindung zweifelsfrei bestätigt werden.



Schema 73 Darstellung des Aluminiumdifluorid-Kations **107** anstelle von den Borafluorenium-Kationen **108** und **109**.

Die ausbleibende Entstehung des Produktes **108** wird auf die schlechte sterische und elektronische Abschirmung des Kations durch das Diethylethermolekül zurückgeführt. Daher wurde das CAAC-stabilisierte aluminiumhaltige Fluoren **85** eingesetzt. Obwohl genau dieses Analogon bei den Borafluorenen zum Erfolg geführt hat, kann hier abermals nur das Aluminiumfluoridkation **107** isoliert werden. Ein derartiges Kation ist bereits mit der Lewis-Base Pyridin anstelle von THF bekannt. Dieses wurde durch Umsetzung von AlCl_3 -Pyridin mit zehnfachem Überschuss an Me_3SiF in Pyridin als Lösungsmittel erreicht.^[139] Dabei wurden nur zwei der drei Chlor-Atome durch Fluor ersetzt, wodurch das Salz $[\text{AlF}_2(\text{Py})_4]^+[\text{Cl}]^-$ entsteht. Ein entsprechendes $\text{AlCl}_2(\text{THF})_4$ Kation wird bei der Reaktion von stöchiometrischen Mengen AlCl_3 mit THF isoliert, wobei dessen Struktur ebenfalls röntgenkristallographisch bestätigt wurde.^[140]

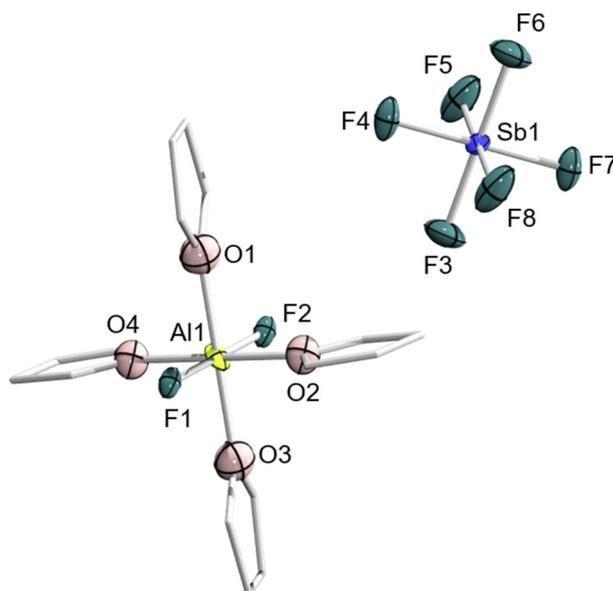
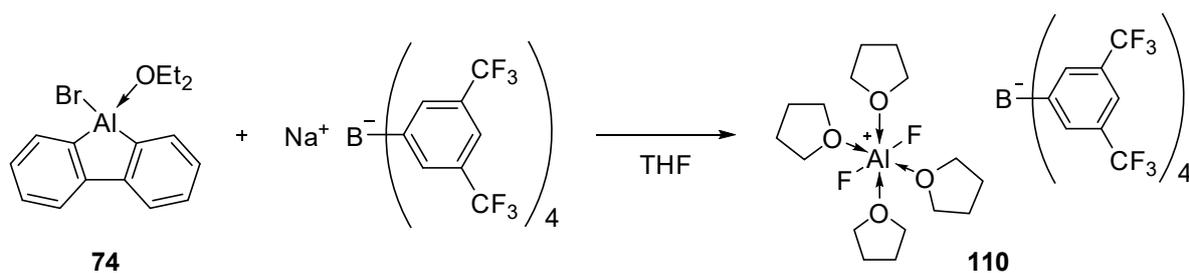


Abbildung 40 Festkörperstruktur von **107**. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

Da diese Struktur motive im Allgemeinen schon bekannt sind, wurden die hier synthetisierten Verbindungen nicht vollständig charakterisiert. Stattdessen sollte die Synthese des Aluminafluorenium-Kations zunächst mit einem weiteren Salz eines schwach koordinierenden Anions wiederholt werden. Bromaluminafluoren **74** wurde mit Natrium-tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat (NaBAr^{F}) in Tetrahydrofuran umgesetzt (**Schema 74**).



Schema 74 Darstellung des Aluminiumdifluorid-Kations **110**.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben farblose Kristalle zurück, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden und wiederum ein Aluminiumdifluorid-Kation (**110**) ergaben (**Abbildung 41**).

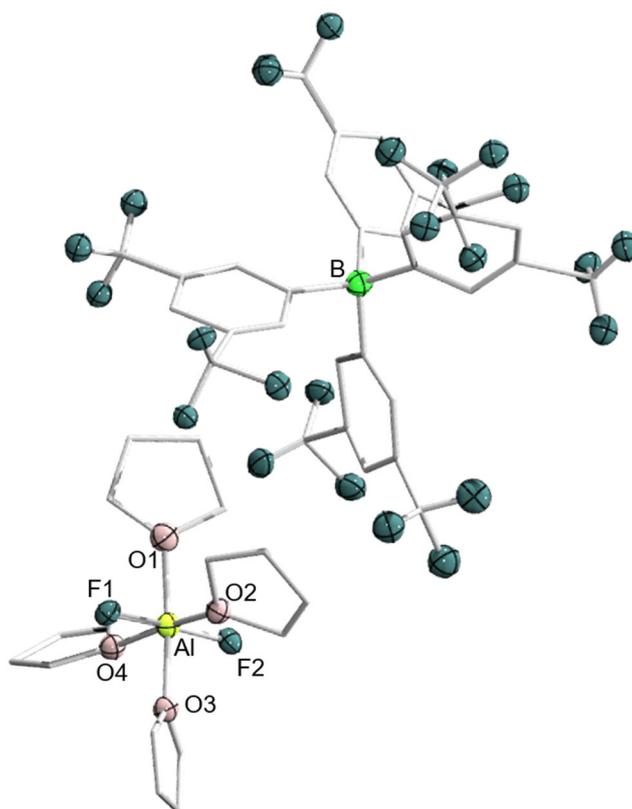


Abbildung 41 Festkörperstruktur von **110**. Eine Auswertung der Bindungslängen und -winkel ist aufgrund der unzureichenden Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht möglich.

In einem nächsten Versuch sollte die Reaktion in einem nicht koordinierendem Lösemittel wie Dichlormethan wiederholt werden. Hierbei konnte eine sehr unselektive Reaktion im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Es war bislang nicht möglich, ein mögliches Produkt zu identifizieren.

Reduktion

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 am Beispiel von Borafluorenen beschrieben, stören weitere Elektronen den aromatischen Charakter der Phenylringe im Rückgrat, weshalb eine Reduktion der Borafluorene weniger begünstigt ist, als die der Borole. Bekanntlich kommt es bei den nicht-anellierten Systemen durch Aufnahme von zwei Elektronen zu einer aromatischen Stabilisierung und zur Aufhebung der antiaromatischen Destabilisierung. Trotz der geringeren Triebkraft bei der Reduktion der Borafluorene konnten *Wehmschulte* und Mitarbeiter bereits 2001 gezielt ein Borafluoren mit Lithium reduzieren^[141] Dabei entstand eine planare 9-Boratafluoren-Einheit, wobei sich die beiden Diethylether-solvatisierten Lithiumkationen fast symmetrisch über und unter der

Ebene des zentralen C₄B-Ringes der Boratafluoren-Einheit anordnen. Die chemische Reduktion von Aluminafluorenen wurde bis dato noch nicht untersucht. Um nähere Details über die Reduktionseigenschaften von den Aluminafluorenen **65** (R = Cp^{3t}), **74** (R = Br), **78** (R = Si^tBuPh₂), **80** (R = SC₄H₃) und **85** (R = Br, LB = CAAC^{Me}) zu erfahren, wurden cyclovoltammetrische Messungen in THF, unter Verwendung von [Bu₄N][PF₆] als Leitsalz, durchgeführt. Dabei wurde deutlich, dass im Falle des Cp^{3t}-Liganden für **65**, genau wie bei dem Cp^{3t}-Aluminol (**32**) kein Reduktionspotential im messbaren Bereich detektiert werden konnte. Alle übrigen Verbindungen weisen mindestens eine Reduktionswelle auf. Zunächst wurden die Verbindungen **78** (R = Si^tBuPh₂) und **80** (R = SC₄H₃) verglichen (**Abbildung 42**).

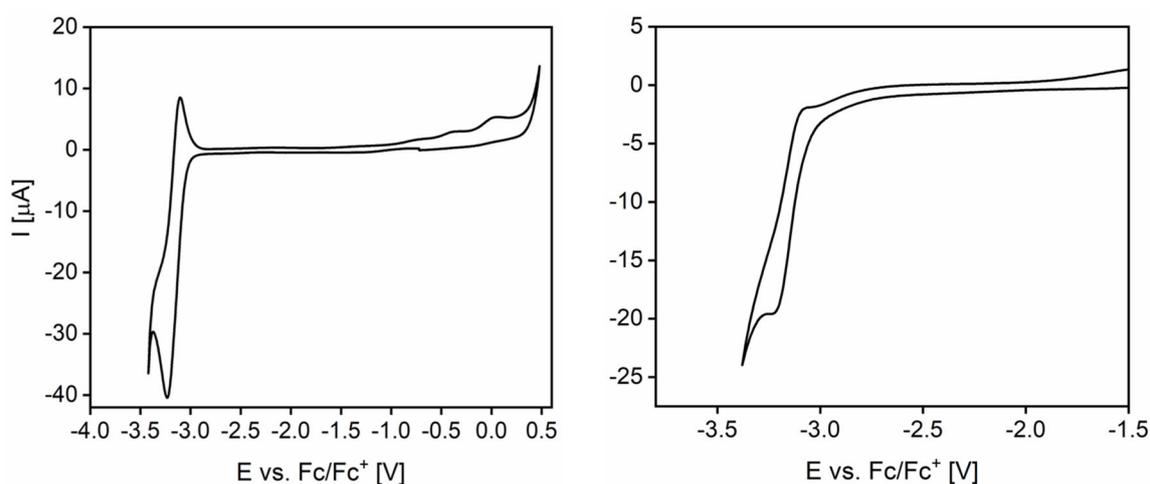


Abbildung 42 Cyclovoltammogramm des Aluminafluorens **78** (R = Si^tBuPh₂, links) und **80** (R = SC₄H₃, rechts) in THF/0.1 M [N(*n*Bu)₄][PF₆] bei 23 °C und einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 mV·s⁻¹.

Die Cyclovoltammogramme zeigen für beide Lösungsmittel-stabilisierten Aluminafluorene ein ähnliches Muster mit jeweils einer irreversiblen Reduktionswelle bei -3.24 V (vs. Fc/Fc⁺). Daher scheint eine Reduktion der Lewis-Basen-Addukte mit Reduktionsmitteln möglich zu sein, welche ein Potential von größer -3.24 V aufweisen. Um welchen speziellen Elektronentransferprozess es sich bei der elektrochemischen Reduktion der Verbindungen **78** (R = Si^tBuPh₂) und **80** (R = SC₄H₃) handeln könnte, konnte anhand dieser Daten nicht eindeutig bestimmt werden. Die synthetischen Experimente zur Reduktion stehen noch aus.

Die Reduktion der Halogenaluminafluorene hängt stark von der koordinierenden Lewis-Base ab. Den elektrochemischen Daten ist zu entnehmen, dass die CAAC-stabilisierte Spezies **85** leichter zu reduzieren ist als die Diethylether-stabilisierte Verbindung **74**. Dies

kann durch ein energetisch tiefer liegendes LUMO erklärt werden, welches leichter zu populieren ist und damit die Reduktion vereinfacht. Zudem weist **85** im Gegensatz zu **74** ($E_{pc} = -3.19$ V) zwei separierte irreversible elektrochemische Reduktionsprozesse auf ($E_{pc} = -1.88$ V und -3.30 V)(**Abbildung 43**).

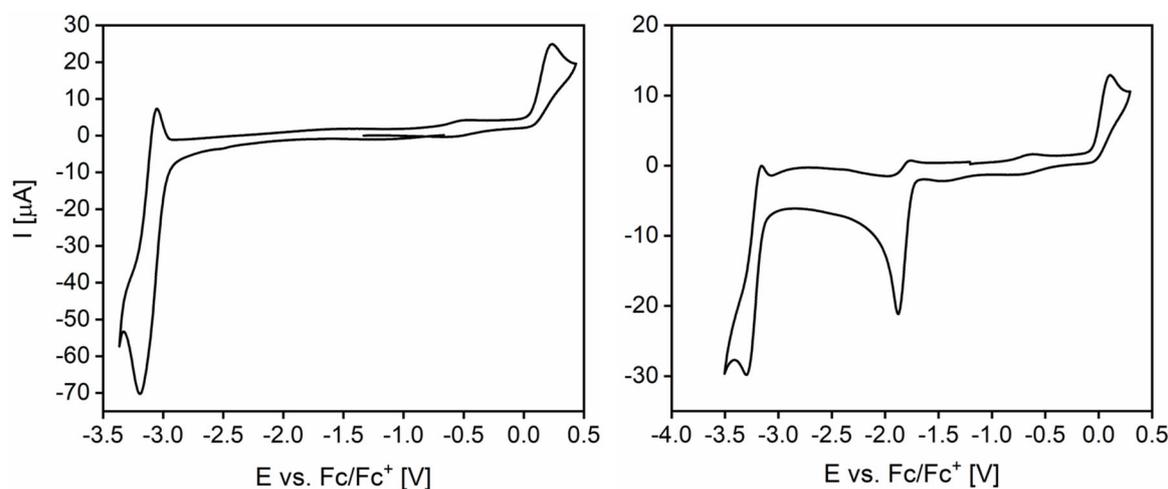
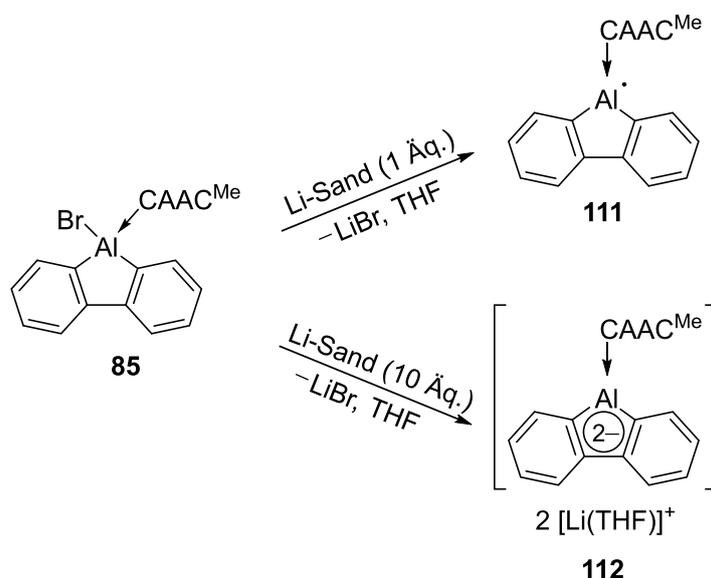


Abbildung 43 Cyclovoltammogramm des Aluminafluorens **74** (links) und **85** (rechts) in THF/0.1 M $[N(nBu)_4][PF_6]$ bei 23 °C und einer Vorschubgeschwindigkeit von 250 $mV \cdot s^{-1}$.

Die synthetischen Experimente zur Reduktion der Verbindungen **74** und **85** werden im letzten Kapitel beschrieben. Zunächst soll aber auf die Reduktionen nicht-anellierter sowie anellierte Borole eingegangen werden, da diese Aufschlüsse über die entstehenden Produkte geben könnten. Die Reduktion des 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborols in THF mit Kaliumgraphit führte zu dem entsprechendem Borol-Dianion $[K_2(THF)_2][C_4Ph_4BCl]$ unter Erhalt der B-Cl-Bindung.^[142] Wurde hingegen das SIMes-Addukt (SIMes = 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden) von 1-Chlor-2,3,4,5-tetraphenylborol mit einem Überschuss an KC_8 zur Reaktion gebracht, resultierte eine B-Cl-Bindungsspaltung unter Bildung eines SIMes-stabilisierten Borol-Monoanions.^[143] Eine entsprechende Reduktion eines Lösungsmittel-stabilisierten Borafluorens ist bislang nicht bekannt, dafür aber die Reaktion von $CAAC^{Me}$ -stabilisiertem 9-Bromo-9-Borafluoren mit KC_8 .^[144] Dabei resultierte das Borafluorenradikal unter Abspaltung des Chloratoms. Dabei befindet sich eine signifikante Menge an Spindichte auf dem Boratom (0.322). Die Form des SOMOs (Singly Occupied Molecular Orbital) zeigt außerdem eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das Borafluoren-Rückgrat sowie über die CAAC-Einheit. Das Cyclovoltammogramm zeigte lediglich eine reversible Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -1.82$ V (bezogen auf das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) Redoxpaar).

Wird im Vergleich das Cyclovoltammogramm des CAAC-stabilisierten Aluminafluorens **85** betrachtet, so ergeben sich zwei Reduktionswellen. Es wird vermutet, dass es bei der ersten, analog zu dem Borafluoren-Radikal, zur Bildung des Aluminafluoren-Radikals **111** unter Abspaltung des Chloratoms kommt. Eine zweite Reduktion führt dann gegebenenfalls zum Erhalt des CAAC-stabilisierten Dianions **112** (Schema 75).



Schema 75 Darstellung des Aluminafluoren-Radikals **111** und -Dianions **112**.

Experimentelle Untersuchungen ergeben eine tiefviolette Färbung der Reaktionslösung bei äquimolarer Umsetzung von **85** mit Lithiumsand. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte sehr breite Resonanzen, welche einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer radikalischen Verbindung darstellten. Die radikalische Natur der Verbindung **111** konnte ebenfalls durch EPR (Elektronenspinresonanz)-spektroskopische Untersuchungen in THF bestätigt werden. Die EPR-Spektren zeigten bei Raumtemperatur eine Aufspaltung in mehrere Linien, welche durch die starken Hyperfeinkopplungen mit dem Aluminium- und Stickstoffkern ($a(\text{Al}) = 19.6 \text{ MHz}$, $a(\text{N}) = 13.8 \text{ MHz}$), als auch durch wesentlich schwächere Kopplungen mit den Wasserstoffatomen ($a(^1\text{H}) = 5.4 \text{ MHz}$, $a(^1\text{H}) = 3.4 \text{ MHz}$, $a(^1\text{H}) = 2.6 \text{ MHz}$, $a(^1\text{H}) = 2.4 \text{ MHz}$) hervorgerufen wurde (**Abbildung 44**).

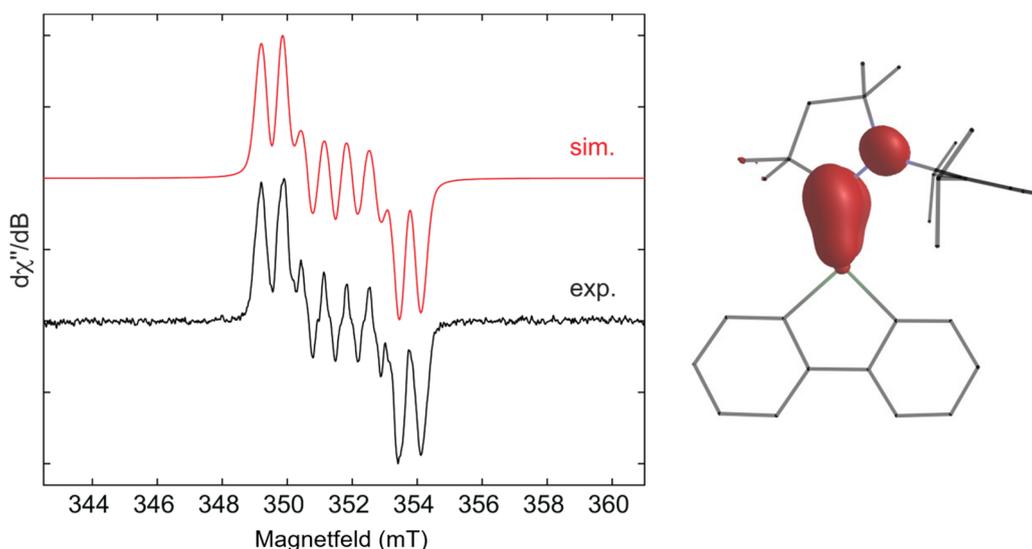


Abbildung 44 Experimentelles (schwarz) und simuliertes (rot) EPR-Spektrum von **111** in THF bei Raumtemperatur. Simulationsparameter: $g_{\text{iso}} = 2.0027$, $a(^{27}\text{Al}) = 19.6$ MHz, $a(^{14}\text{N}) = 13.8$ MHz, $a(^1\text{H}) = 5.4$ MHz, $a(^1\text{H}) = 3.4$ MHz, $a(^1\text{H}) = 2.6$ MHz, $a(^1\text{H}) = 2.4$ MHz (vier Paare von äquivalenten Protonen am Fluorenring), Spindichte-Konturdiagramme von **111** (rechts).

Die Form des SOMOs zeigt, dass das ungepaarte Elektron in **111** hauptsächlich über das Aluminiumatom als auch über die CAAC-Einheit delokalisiert ist (**Abbildung 45**). DFT-Rechnungen, welche freundlicherweise von *Sonja Fuchs* durchgeführt wurden (UB3LYP/6-31G), zeigen die Spindichteverteilung (**Abbildung 44**).

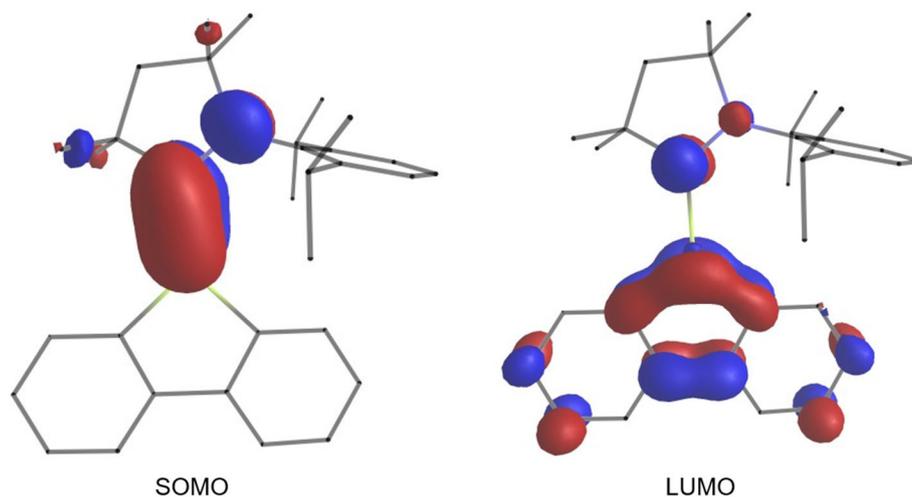


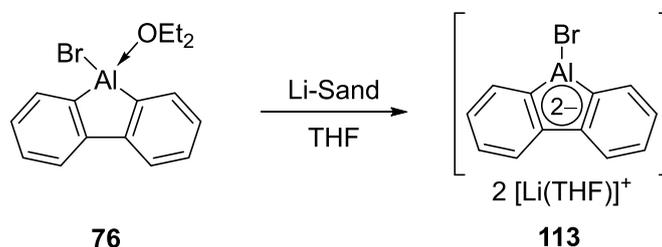
Abbildung 45 Plots von SOMO und LUMO für **111**.

Daraus ergibt sich, dass die Spindichte zum größten Teil auf dem Carbenkohlenstoff (0.870) sitzt, gefolgt von dem Aluminiumatom (0.125) und dem Stickstoffatom (0.090). Eine zusätzliche Delokalisierung der ungepaarten Spindichte über den Fluorenring ist zwar vorhanden, kann jedoch mit einem Anteil von unter 3% quasi vernachlässigt

werden. Bislang konnte noch kein Strukturbeweis des Radikals **111** erhalten werden, da sich die erhaltenen violetten Kristalle durch Versetzen mit Kristallöl sofort entfärbt haben, was auf deren Zersetzung zurückgeführt werden konnte.

Wird nun statt nur einem Äquivalent ein Überschuss an Lithiumsand zu **85** gegeben, verfärbt sich die Reaktionslösung zunächst auch violett, nach wenigen Sekunden kann dann eine deutlich dunklere Färbung, fast hin zu schwarz, beobachtet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt scharfe Signale. Es werden jedoch sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Bereich eine große Anzahl an Resonanzen detektiert, was auf eine unselektive Reaktion hinweist. Ob es dabei unter anderem zur Bildung des Dianions **112** kommt, bleibt bislang unklar. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass eine Reduktion des CAAC-stabilisierten Aluminafluorens **85** sehr vielversprechend ist, und im Vergleich zu dem analogen Borafluoren, eine zweite Reduktion zuließ.

Das Cyclovoltammogramm des Diethylether-stabilisierten Aluminafluorens **74** zeigte im Einklang mit der Reduktion des Halogenborols nur eine Reduktionswelle, was auf die Bildung von **113** hinwies. Anhand dieser Daten war jedoch nicht eindeutig zu bestimmen, um welchen speziellen Elektronentransferprozess es sich bei der Reduktion des Lösungsmitteladduktes handelte und ob dieser eventuell doch mit einer Dehalogenierung des Aluminiumatoms einherging. Die synthetischen Experimente dieser Reaktion zeigten eine Färbung der Reaktionslösung zu tiefviolett innerhalb weniger Minuten. Die erhaltenen Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum waren um bis zu 0.31 ppm hochfeldverschoben im Vergleich zu **74** und entsprachen weiterhin einem intakten Aluminafluoren. Die NMR-spektroskopischen Daten deuten also darauf hin, dass die dianionische Spezies **113** in Lösung vorliegen könnte (**Schema 76**).



Schema 76 Darstellung des dianionischen Aluminafluorens **113**.

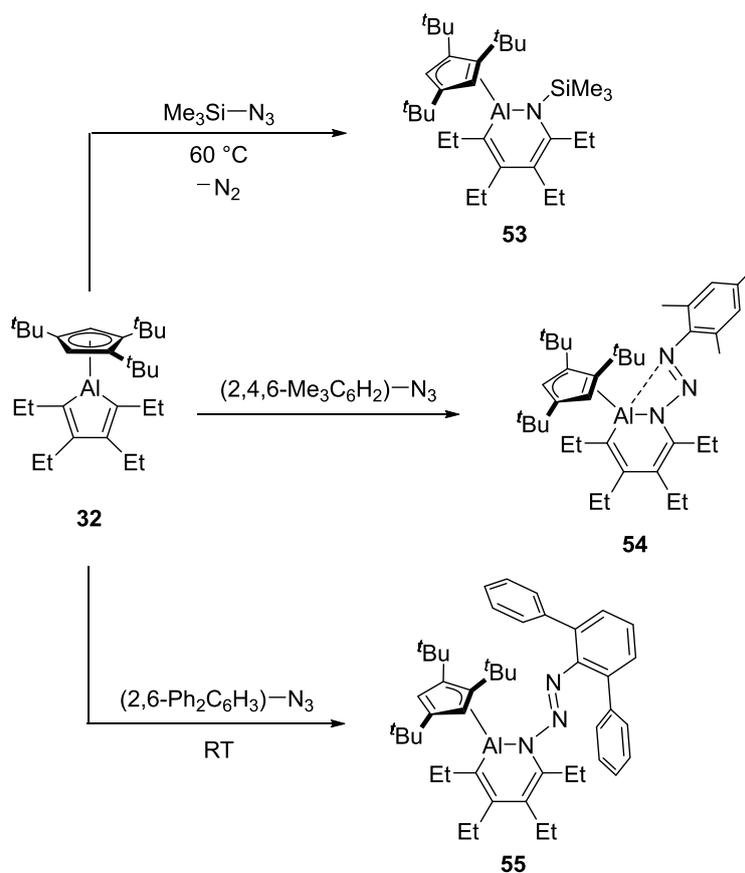
Nach mehreren Tagen konnte ein Farbwechsel von tiefviolett über orange zu farblos beobachtet werden, was für einen Zerfall von **113** spricht. Ohne die Möglichkeiten, Bindungslängen und -winkel von **113** zu diskutieren, lassen sich keine Aussagen über

eine mögliche Aromatizität machen. Genauere Informationen über das Reduktionsverhalten der Aluminafluorene sollen in zukünftigen Experimenten gewonnen werden.

III Zusammenfassung

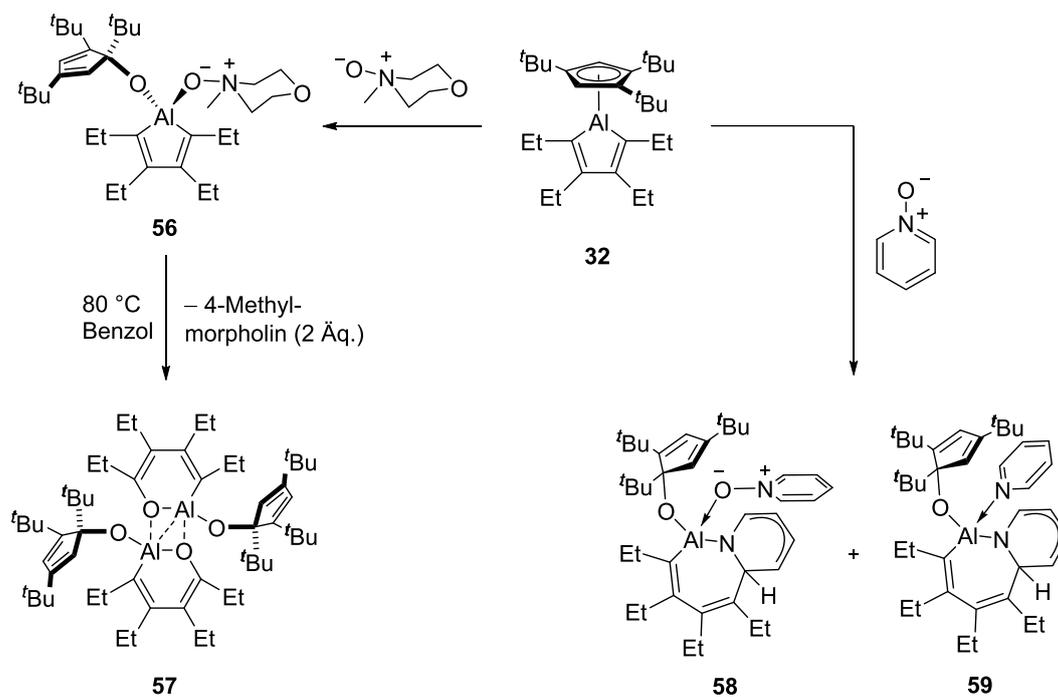
Die Darstellung von Aluminolen gelang bislang hauptsächlich über eine doppelte Salzeliminierung ausgehend von Tetraethyl-1,4-dilithiumbutadien (**24**) mit den entsprechenden Dihalogenaluminiumverbindungen. Auf die gleiche Art und Weise können auch Aluminafluorene dargestellt werden. Neben weiteren Synthesemöglichkeiten für Aluminafluorene wurden im Rahmen dieser Arbeit vor allem die Reaktivitäten gegenüber dem Cp^{3t}-Aluminol (**32**) und weiteren Aluminafluorenen untersucht.

Während die Umsetzung von **32** mit Trimethylsilylazid bei 60 °C zu einer Insertion des Nitrens in die endocyclische Al–C-Bindung unter Abspaltung von Distickstoff führte, blieben die N₃-Bindungen des Azids bei Zugabe von Mesityl- oder 2,6-Diphenylazid intakt (**Schema 77**). Hierbei kam es bereits bei Raumtemperatur zu einer Insertion des γ -Stickstoffatoms, wobei jeweils ein Farbwechsel von farblos zu orange zu beobachten war.



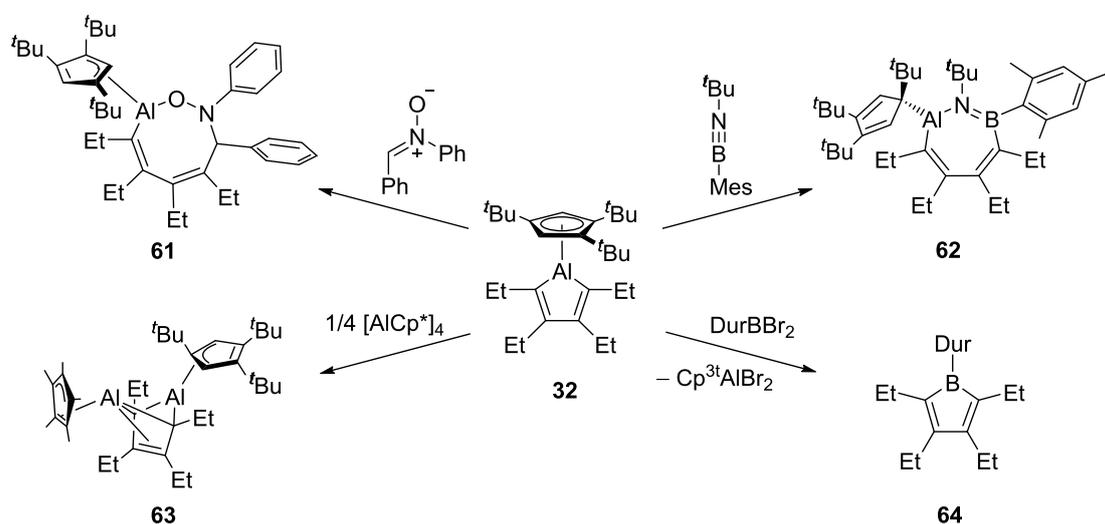
Schema 77 Reaktivität von Cp^{3t}-Aluminol (**32**) gegenüber Aziden.

Rechnerische Untersuchungen deuten darauf hin, dass für die Stickstoffeliminierung eine relativ hohe Barriere überwunden werden muss, die durch 1,2-Silylgruppenverschiebungen in den silylhaltigen Verbindungen begünstigt wird. Aus diesem Grund wurde bei den Arylaziden, deren Arylgruppe weniger zur Migration neigt, nur das kinetisch stabilisierte Produkt beobachtet. Des Weiteren wurde das Cp^{3t}-Aluminol (**32**) mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid versetzt. Dies führte zu einer Adduktbildung, wobei das Sauerstoffatom des *N*-Oxids an das Aluminiumzentrum koordinierte. Gleichzeitig kam es zu einer Spaltung der exocyclischen Aluminium-Kohlenstoffbindung, in die ein Sauerstoffatom insertierte. Der gewünschte Sechsring konnte durch anschließendes Erhitzen der Lösung auf 80 °C erreicht werden. Dabei kam es zur Abspaltung von 4-Methylmorpholin und gleichzeitig zur Insertion des Sauerstoffatoms in die endocyclische Al–C-Bindung. Verbindung **57** konnte als Dimer isoliert werden (**Schema 78**). Wurde stattdessen Pyridin-*N*-oxid eingesetzt, kam es ebenfalls zur Insertion eines Sauerstoffatoms in die exocyclische Al–C-Bindung und Koordination einer *N*-Oxid-Einheit. Dabei wurde ein Produktgemisch erhalten, bei dem zum einen das Sauerstoffatom und zum anderen das Stickstoffatom an das Aluminiumatom koordiniert. Eine Auftrennung oder selektive Darstellung von **58** und **59** war bislang nicht möglich. Zudem konnte die Einlagerung der N–C-Bindung eines Pyridins in den Ring beobachtet werden, wodurch die Aromatizität des Azins aufgehoben wurde.



Schema 78 Reaktivität von Cp^{3t}-Aluminol (**32**) gegenüber *N*-Oxiden.

Zudem gelang die Darstellung des aluminiumhaltigen Achtrings **61** durch Umsetzung von Cp^{3t}-Aluminol (**32**) mit *N*, α -Diphenylnitron (**Schema 79**). Bei der Reaktion des Aluminols mit Iminoboran zeigten die strukturellen Daten von **62** eine Annäherung des Aluminium- und Boratoms, welche jedoch auf sterische Ursachen zurückzuführen war (**Schema 79**). Durch Wiberg-Bond-Indizes konnte eine elektronische Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Bei der Umsetzung mit dem Aluminium(I)-Tetramer [AlCp*]₄ kam es zu einer formalen [4+1]-Cycloaddition, wodurch die alternierenden Einfach- und Doppelbindungen in **63** im Rückgrat aufgehoben wurden (**Schema 79**). Die Umsetzung von **32** mit Al(I)Cp^{3t} führte zu keiner Reaktion. Des Weiteren konnte das Cp^{3t}-Aluminol (**32**) erfolgreich als Synthesebaustein zur Darstellung des Durylborols **64** eingesetzt werden, welches das erste Borol mit Ethylgruppen im Rückgrat darstellte (**Schema 79**).



Schema 79 Reaktivitätsstudien von Cp^{3t}-Aluminol (**32**) gegenüber einem Nitron, Iminoboran, einer Al(I)-Verbindung sowie eines Dihalogenborans.

Neben den Reaktivitätsstudien mit dem Aluminol **32** gelang es insgesamt fünf neue Aluminafluorene darzustellen (**Abbildung 46**). Drei davon durch eine doppelte Salzeliminierung ausgehend von einer Umsetzung von 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit Aluminiumtribromid, 1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienylaluminiumdibromid und *tert*-Butylaluminiumdichlorid. Die Fluorene konnten in Ausbeuten von 92% (Cp^{3t}-Aluminafluoren, **65**), 23% (*t*Bu-Aluminafluoren, **68**) und 53% (Br-Aluminafluoren, **74**) isoliert werden. *t*Bu-Aluminafluoren (**68**) wies im Festkörper eine dimere Struktur auf. Das Bromaluminafluoren **74** wurde durch das koordinierende Lösungsmittel Diethylether stabilisiert. Eine mögliche etherfreie Synthese war nicht möglich und resultierte lediglich in der Zersetzung der eingesetzten Ausgangsverbindungen. Ein

nachträgliches Entfernen des Lösungsmittels war ebenfalls nicht möglich. Die übrigen beiden Aluminafluorene konnten ausgehend von dem Ether-koodinierten Bromaluminafluoren **74** durch Zugabe des entsprechenden Lithiumsalzes gewonnen werden. Auf diese Weise wurden die Lösungsmittel-koodinierten Aluminafluorene in Ausbeuten von 79% für *tert*-Butyl(diphenyl)silylaluminafluoren **78** sowie 44% für Thiophenylaluminafluoren **80** synthetisiert. **78** lag Tetrahydrofuran-koodiniert vor, da die Ausgangsverbindung (*tert*-Butyldiphenylsilyl)lithium in THF eingesetzt wurde.

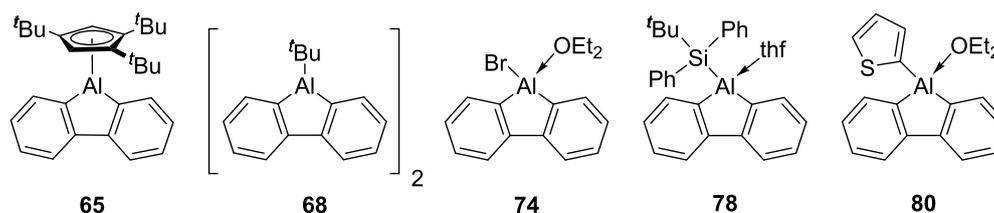


Abbildung 46 Darstellung der Aluminafluorene **65**, **68**, **74**, **78** und **80**.

Die Dimerisierung im Fall von **68** bzw. Basenstabilisierung der Aluminafluorene **74**, **78** und **80** ist auf den stark Lewis-sauren Charakter des Aluminiumzentrums zurückzuführen. Eine Quantifizierung der Lewis-Acidität ist beispielsweise mit Hilfe der Gutmann-Beckett-Methode möglich. Dabei wird die zu untersuchende Lewis-Säure mit Triethylphosphinoxid umgesetzt, wobei sich das Lewis-Säure-Base-Addukt bildet. Anhand der chemischen Verschiebung von OPe_3 im ^{31}P -NMR-Spektrum kann die Akzeptorzahl (AN) berechnet werden, die einen Vergleich der Verbindungen ermöglicht. $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminafluoren (**65**) hatte mit einer Akzeptorzahl von 68.3 die geringste Lewis-Acidität. Dies zeigte sich an der monomeren Struktur. Es folgte *t*Bu-Aluminafluoren (**68**), welches bei tiefen Temperaturen und im Festkörper als Dimer und bei Raumtemperatur im Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorlag. Durch den sperrigen Liganden lag keine solch kinetisch stabile dative Al–O-Bindung (**68**: AN = 69.4) wie in **74** vor (AN = 78.7). Eine Gegenüberstellung des Silyl- (**78**: AN = 76.7) und Thiophensubstituenten (**80**: AN = 74.3) zeigte, dass das Thiophenfragment für einen leicht weniger sauren Charakter am Aluminiumatom sorgt. Die Resonanzstrukturen des Thiophenmoleküls verdeutlichten, dass das Schwefelatom relativ elektronenarm vorlag, die Kohlenstoffatome dafür aber sehr elektronenreich waren. Weiterhin zeigte auch der Silylsubstituent mit seinen σ -Donor-Eigenschaften eine effektive Orbitalüberlappung mit dem Aluminiumzentrum in der $\sigma(\text{Al-Si})$ -Bindung. Folglich kam es auch hier zu einer geringeren Lewis-Acidität am Aluminiumatom. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Substituenten bewirkte das

Bromatom mit seiner elektronenziehenden Eigenschaft eine erhöhte Lewis-Acidität. So stellt das Bromaluminafluoren (**74**) mit einer Akzeptorzahl von 78.7 die stärkste Lewis-Säure unter den verglichenen Aluminafluorenen dar. Bei der Abschätzung der Lewis-Säure mit der Gutmann-Beckett-Methode muss bedacht werden, dass auch sterische Faktoren eine Rolle bei der Bestimmung der Stärken der Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung spielen.

Eine erfolgreiche Adduktbildung, und damit die Entstehung der Verbindungen **83–86**, gelang durch äquimolare Umsetzung von CAAC^{Me} (1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-yliden), den *N*-heterocyclischen Carbenen 1,2-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes), 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (IiPr) und 4-(Dimethylamino)-pyridin mit **74** in Benzol (**Abbildung 47**). Bei dem Vergleich der strukturellen Daten mit dem Ether-koodinierten Aluminafluoren **74** war bei den Bindungslängen in der Fluoreneinheit kein Unterschied festzustellen. Lediglich die Auslenkung des Aluminiumatoms aus der AlC₄-Ebene war bei den basenstabilisierten Aluminafluorenen durch deren stärkere Al–C- (NHCs und CAAC^{Me}) bzw. Al–N-Bindung (DMAP) stärker ausgeprägt, wodurch eine deutlichere Pyramidalisierung des Aluminiumzentrums vorliegt. Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzerscheinungen konnten bei keiner der synthetisierten Verbindungen festgestellt werden.

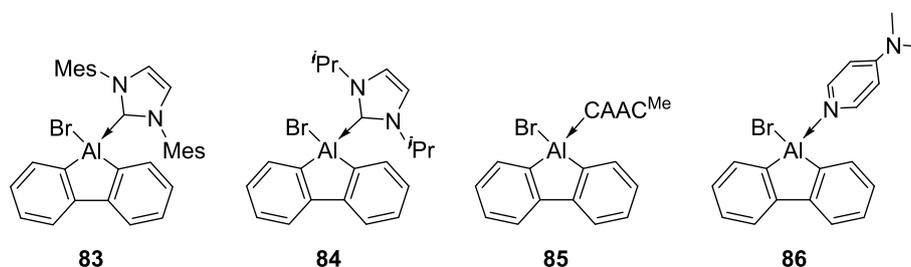
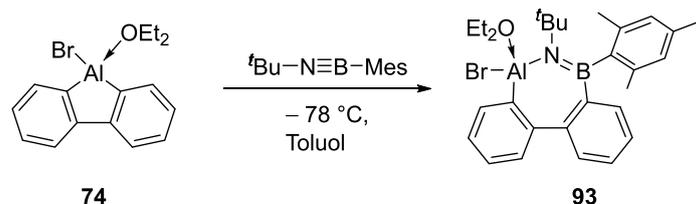


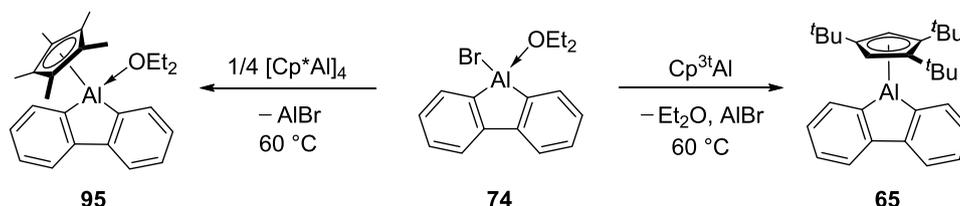
Abbildung 47 Darstellung der Lewis-Basen-Addukte **83–86** des Br-Aluminafluorens (**74**).

Um die Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Aluminafluorenen gegenüber den isosteren Iminoboranen durchzuführen, wurde Verbindung **74** mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran umgesetzt (**Schema 80**). Den strukturellen Beweis für die Insertion des Iminoborans **93** lieferte die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle.



Schema 80 Ringerweiterung des Aluminafluorens **74** zum Siebenring **93**.

Die Umsetzung des Bromaluminafluorens **74** mit Aluminium(I)-Verbindungen führte weder zu einer Reduktion des Fluorens, noch zu einer Adduktbildung. Stattdessen kam es zu einem Austausch der Substituenten. Durch Zugabe von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ wurde das Bromatom abgespalten, wodurch das ether-stabilisierte Cp^* -Aluminafluoren (**95**) entstand. Durch Umsetzung von Cp^{3t}Al mit dem Bromaluminafluoren **74** konnte das Cp^{3t} -Aluminafluoren (**65**) isoliert werden (**Schema 81**).



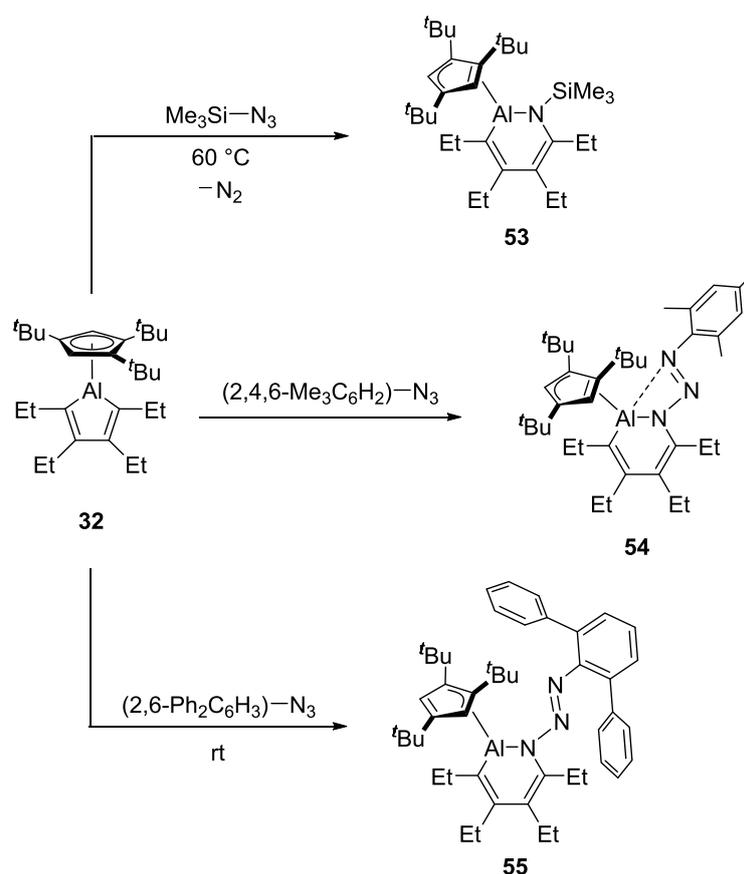
Schema 81 Austausch des Substituenten durch Zugabe von Aluminium(I)-Verbindungen zu **74**.

Neben dem Austausch der Substituenten war auch ein Tausch des Zentralatoms möglich. Durchführbar war dies beispielsweise ausgehend von Aluminafluorenen hin zu Borafluorenen, da diese aufgrund der stärkeren Bor-Kohlenstoff-Bindungen thermodynamisch begünstigt sind. Die Umsetzung von Duryldibromboran mit Br-Aluminafluoren (**74**) führte demnach unter Erhitzen auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ zum Durylborfluoren (**105**). In Anlehnung an den Aluminium-Bor-Austausch war ebenfalls eine Umwandlung von dem Ether-koordiniertem Bisbenzoberyllol (**106**) in das Bisbenzoaluminol **65** möglich (**Schema 82**).

IV Summary

Thus far, the preparation of alumoles has mainly been achieved by double salt elimination starting from tetraethyl-1,4-dilithiumbutadiene (**24**) with the corresponding dihalogenaluminum compounds. Aluminafluorenes can also be prepared in this way. In addition to the synthetic possibilities of aluminafluorenes, their reactivity towards Cp^{3t}-alumole **32** and other aluminafluorenes were investigated in this work.

While the reaction of **32** with trimethylsilylazide at 60 °C led to the formal insertion of the corresponding nitrene into the endocyclic Al–C bond with loss of dinitrogen, the N₃ unit of the azide remained intact when mesityl- or (2,6-diphenyl)phenylazide was added (**Scheme 1**). In this case, insertion of the γ -nitrogen atom occurred even at room temperature, and a color change from colorless to orange was observed in each case.

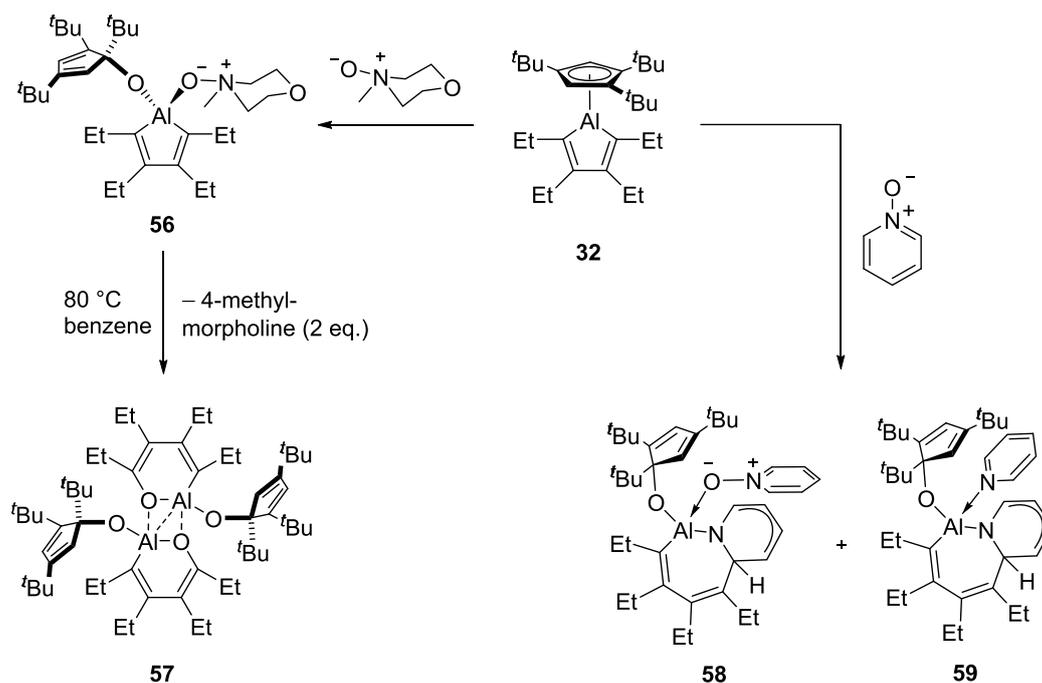


Scheme 1 Reactivity of Cp^{3t}-alumole **32** toward azides.

Computational studies indicate that a relatively high barrier must be overcome for nitrogen elimination, which is favored by 1,2-silyl group shifts in the silyl-containing

compounds. For this reason, only the kinetically stabilized product is observed for the aryl azides, the aryl groups of which are less prone to migration.

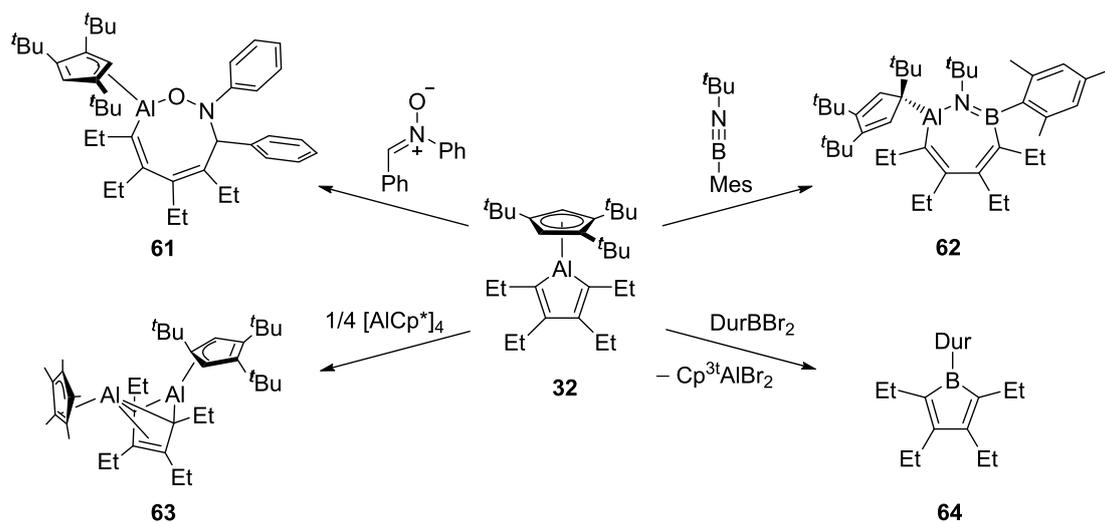
Furthermore, *N*-methylmorpholine-*N*-oxide was added to Cp^{3t}-alumole **32**. This led to adduct formation, with the oxygen atom of the *N*-oxide coordinating to the aluminum center. Furthermore, cleavage of the exocyclic aluminum-carbon bond occurred, into which an oxygen atom inserted. The desired six-membered ring could be obtained by subsequent heating of the solution. This resulted in cleavage of 4-methyl-morpholine and simultaneous insertion of the oxygen atom into the endocyclic Al–C bond. Compound **57** could be isolated as a dimer (**Scheme 2**). If pyridine-*N*-oxide was used instead, an oxygen atom was also inserted into the exocyclic Al–C bond and an *N*-oxide unit coordinated. A mixture of *N*-oxide- and pyridine-bound products was obtained. Separation or selective preparation of **58** and **59** has not been possible so far. In addition, the insertion of the N–C bond of pyridine into the ring was observed, dearomatizing the heterocycle.



Scheme 2 Reactivity of Cp^{3t}-alumole **32** towards *N*-oxides.

In addition, the preparation of the aluminum-containing eight-membered ring **61** was achieved by reacting Cp^{3t}-alumole **32** with *N*, α -diphenylnitrone (**Scheme 3**). In the reaction of the alumol with iminoborane, the structural data of **62** showed a convergence of the aluminum and boron atoms, which, however, was caused by steric effects (**Scheme 3**). Wiberg-Bond indices were used to rule out an electronic interaction between

the aluminium and boron atom. Upon reaction with the aluminum(I) tetramer $[\text{AlCp}^*]_4$, a formal [4+1] cycloaddition occurred, abolishing the alternating single and double bonds in the backbone (**Scheme 3**). Treatment of **32** with Al(I)Cp^{3t} did not result in any reaction. Furthermore, Cp^{3t} -alumole **32** was successfully used as a synthetic building block for the preparation of durylborole **64**, which is the first of its kind with ethyl groups in the backbone (**Scheme 3**).



Scheme 3 Reactivity studies of Cp^{3t} -alumole **32** toward a nitronium, iminoborane, an Al(I) compound, and a dihaloborane.

A total of five new aluminafluorenes were prepared (**Figure 1**). Three of these were prepared by a double salt elimination starting from 2,2'-dilithium biphenyl by reaction with aluminum tribromide, 1,2,4-tris(*tert*-butyl)cyclopentadienylaluminum dibromide and *tert*-butylaluminum dichloride. The fluorenes could be isolated in yields of 92% (Cp^{3t} -aluminafluorene, **65**), 23% (*t*Bu-aluminafluorene, **68**) and 53% (Br-aluminafluorene, **74**). *t*Bu-aluminafluorene (**68**) exhibits a dimeric structure in the solid state. The bromoaluminafluorene **74** is stabilized by the coordinating solvent diethyl ether. An ether-free synthesis was not possible and resulted only in decomposition of the starting compounds. Subsequent removal of the solvent was no longer possible. The remaining two aluminafluorenes could be obtained starting from the ether-coordinated bromoaluminafluorene **74** by addition of the corresponding lithium salt. In this way, the solvent-coordinated aluminafluorenes were synthesized in yields of 79% for the *tert*-butyldiphenylsilylaluminafluorene **78** and 44% for the thiophenylaluminafluorene **80**. **78** is tetrahydrofuran-coordinated, since the starting compound (*tert*-butyl(diphenyl)silyl)lithium was used in THF.

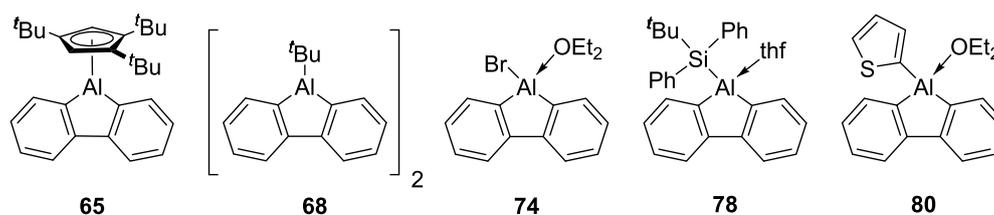


Figure 1 Representation of aluminafluorenes **65**, **68**, **74**, **78** and **80**.

The dimerization of **68** or base stabilization of the aluminafluorenes **74**, **78** and **80** was caused by the strong Lewis acidic character of the aluminum center. Quantification of Lewis acidity is possible, for example, using the Gutmann-Beckett method. In this method, the Lewis acid under investigation is reacted with OPEt_3 to form the Lewis acid-base adduct. Based on the chemical shift of triethylphosphine oxide in the ^{31}P NMR spectrum, the acceptor number (AN) can be calculated, allowing comparison of the compounds.

$\text{Cp}^{3\text{t}}$ -aluminafluorene (**65**) was the least Lewis acidic compound with an acceptor number of 68.3, which was evident from the monomeric structure. This was followed by $t\text{Bu}$ -aluminafluorene (**68**), which exists as a dimer at low temperatures and in the solid state, and forms a monomer-dimer equilibrium at room temperature in solution. Due to the bulky ligand, it does not form such a kinetically stable Al–O dative bond (**68**: AN = 69.4) like in **74** (AN = 78.7). A comparison of the silyl (**78**: AN = 76.7) and thiophene substituents (**80**: AN = 74.3) showed that the thiophene fragment provided a slightly less acidic character at the aluminum atom. The resonance structures of the thiophene molecule illustrate that the sulfur atom is relatively electron-poor, but the carbon atoms can be very electron-rich. Furthermore, the silyl substituent with its σ -donor properties also showed effective orbital overlap with the aluminum center in the $\sigma(\text{Al}-\text{Si})$ bond. Consequently, lower Lewis acidity at the aluminum atom occurs here as well. In contrast to the substituents described so far, the electron-withdrawing bromine substituent results in increased Lewis acidity. Thus, the bromoaluminafluorene (**74**) with an acceptor number of 78.7 represents the strongest Lewis acid among the aluminafluorenes described herein. When estimating Lewis acidity using the Gutmann-Beckett method, it must be remembered that steric factors also play a role in determining the strengths of the Lewis acid-base interaction.

Successful adduct formation, and hence the formation of compounds **83–86**, was achieved by equimolar reaction of CAAC^{Me} (1-(2,6-diisopropylphenyl)-3,3,5,5-tetramethylpyrrolidin-2-ylidene), the NHCs 1,2-dimesitylimidazol-2-ylidene (IMes) and

1,3-diisopropylimidazol-2-ylidene (*i*Pr), and 4-(dimethylamino)pyridine with **74** in benzene (**Figure 2**). When comparing the structural data with the ether-coordinated aluminafluorene **74**, no difference is observed in the bond lengths in the fluorene unit. However the distortion of the aluminum atom out of the AlC₄ plane is more pronounced in the base-stabilized aluminafluorene due to its stronger Al–C (NHCs and CAAC^{Me}) or Al–N (DMAP) bond, resulting in more significant pyramidalization of the aluminum center. Fluorescence or phosphorescence phenomena were not observed in any of the synthesized compounds.

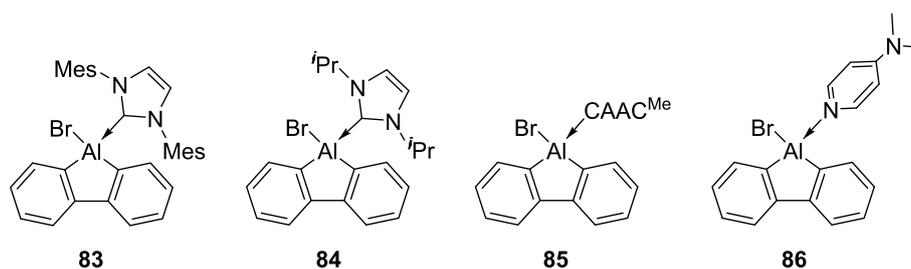
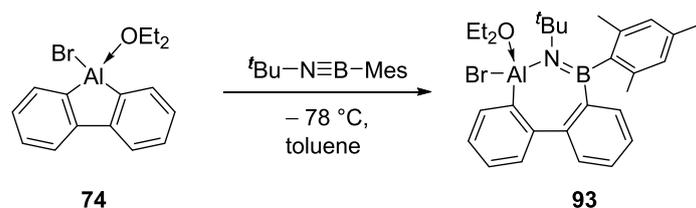


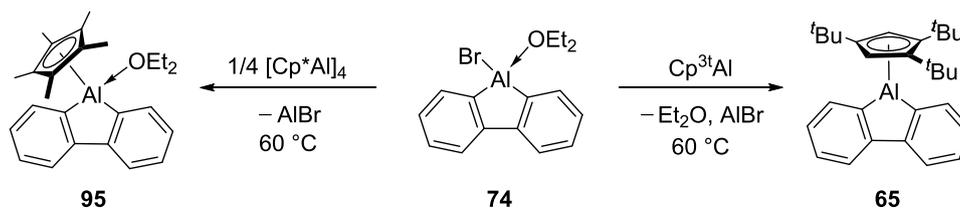
Figure 2 Representation of the Lewis base adducts **83–86** of the Br-aluminafluorene.

In order to probe the reactivity of aluminafluorenes toward the isosteric iminoboranes, compound **74** was reacted with (*tert*-butylimino)mesitylborane (**Scheme 4**). Structural evidence for the insertion of the iminoborane **93** was provided by single-crystal X-ray structural analysis.



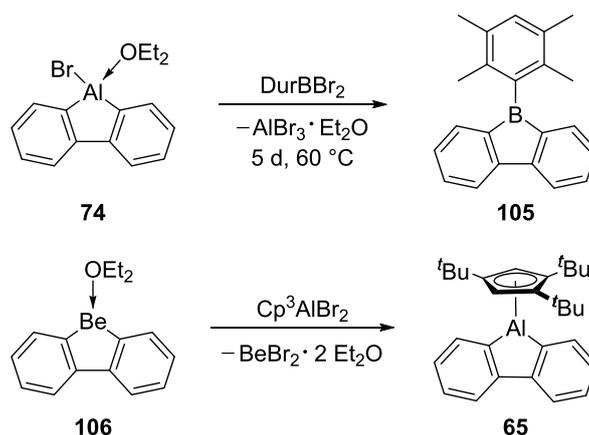
Scheme 4 Ring expansion of the aluminafluorene **74** to provide the seven-membered ring species **93**.

The reaction of bromoaluminafluorene **74** with aluminum(I) compounds led neither to a reduction of the fluorene nor to adduct formation. Instead, an exchange of substituents was observed. Addition of [Cp*Al]₄ led to substitution of the bromide at aluminium, giving rise to the ether-stabilized Cp*-aluminafluorene **95**. Accordingly, by combining the bromoaluminafluorene **74** with Cp^{3t}Al, the Cp^{3t}-aluminafluorene **65** was isolated (**Scheme 5**).



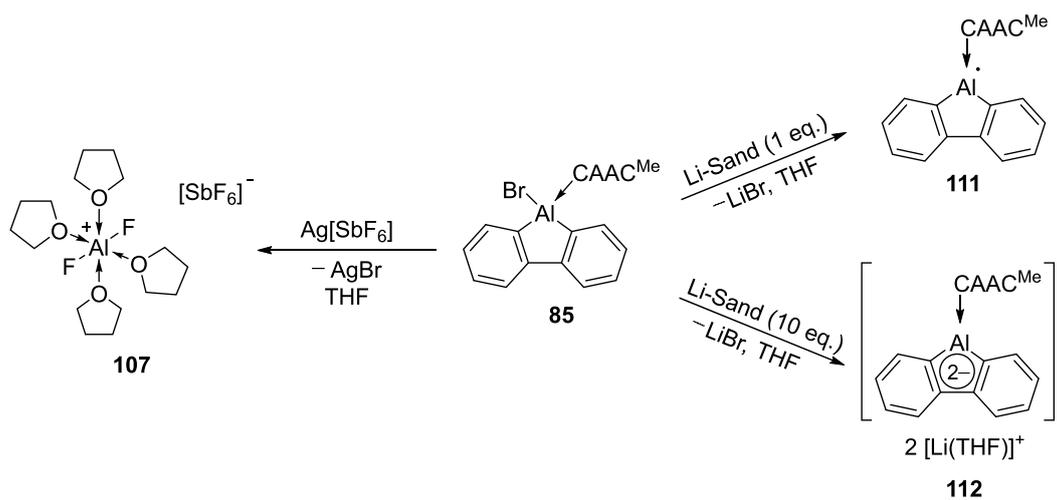
Scheme 5 Bromide substitution by addition of aluminum(I) compounds to **74**.

In addition to the exchange of the substituents, a substitution of the central heteroatom fragment was also possible. This is feasible, for example, starting from aluminafluorenes to form borofluorenes, since these are thermodynamically favored due to the stronger boron-carbon bonds. Accordingly, the reaction of duryldibromoborane with bromoaluminafluorene **74** led to durylborofluorene **105** when heated to 60 °C. Following the aluminum-boron exchange, a conversion from the ether-coordinated bisbenzoberyllol **106** to the bisbenzoalumol **65** was also possible (**Scheme 6**).



Scheme 6 Transmetalation reactions starting from aluminum- and beryllium-containing fluorenes.

Electrochemical examination of the aluminafluorenes showed that abstraction of the bromide at the aluminum center, and thus formation of an aluminafluorenium cation, was not possible. Instead, the aluminum difluoride cation **107** was formed, which was stabilized by four THF molecules (**Scheme 7**). A reduction was clearly more promising. Here, CV measurements of the CAAC^{Me}-stabilized bromoaluminafluorene revealed electron uptake via two independent electron transfer steps to form the alumole dianion **112** (**Scheme 7**). The experimental data for **112** are consistent with this, however, structural evidence has not yet been obtained.



Scheme 7 Redox behavior of CAAC^{Me}-stabilized bromoaluminafluorene **85**.

V Experimenteller Teil

1 Allgemeines

1.1 Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen wurden alle Experimente, sofern nicht anderweitig beschrieben, mit den gängigen Schlenk- und Kanülentechniken unter trockener Argonatmosphäre (Argon 5.0) oder in Glove-Boxen der Firmen *MBraun* bzw. *Inert* durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden über geeigneten Trocknungsmitteln (Pentan und Hexan über NaK-Legierung, Benzol und Toluol über Natrium, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/Benzophenon bzw. K/Benzophenon, Dichlormethan und Chloroform über P_2O_5) getrocknet, unter Argonatmosphäre destilliert und über Molekularsieb gelagert.

Deuterierte Lösungsmittel wurden in drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und über Molekularsieb gelagert.

1.2 Analysemethoden

Alle NMR-spektroskopischen Messungen wurden entweder auf einem Bruker Avance 400-Spektrometer (1H : 400.1 MHz, ^{11}B : 128.4 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 100.6 MHz, ^{27}Al : 104.3 MHz, $^{31}P\{^1H\}$: 162.0 MHz) oder Avance I 500 Spektrometer (1H : 500.1 MHz, ^{11}B : 160.5 MHz, $^{13}C\{^1H\}$: 125.8 MHz) durchgeführt. Die 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden bezüglich externem Trimethylsilan via Restprotonen im Solvens (1H) oder dem Solvens selbst ($^{13}C\{^1H\}$) kalibriert. Die ^{11}B -, ^{27}Al - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren wurden durch externes $BF_3 \cdot OEt_2$, $Al(NO_3)_3$, bzw. 85% H_3PO_4 kalibriert.

Die Verbrennungsanalysen (C, H, N, S) wurden mit einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH gemessen.

Die Bestimmungen einer hochauflösenden Masse wurde an einem HRMS-Gerät „Exactive Plus“ mit Orbitrap-Detektor von Thermo-Scientific durchgeführt. Als Ionenquelle fungierte eine LIFDI 700 Einheit der Firma Linden CMS.

IR-Spektren wurden an einem *JASCO FT/IR-6200 Typ A* Spektrometer aufgenommen.

Die EPR-spektroskopische Charakterisierung wurde auf einem X-Band Spektrometer (9.4 GHz; *ELEXSYS E580 CW/FT*) der Firma *Bruker* durchgeführt, welches mit einem Helium-

Kryostaten der Firma *Oxford Instruments* (ESR900) und einem *MercuryiTC* Temperaturregler ausgestattet ist. Zur Simulation der Spektren wurde die Software *MATLAB 8.0* und *EasySpin 4.5.1 toolbox* verwendet.

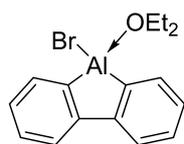
Die Kristalldaten wurden entweder mit einem Bruker Apex II Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor und einem Mehrspiegelmonochromator oder mithilfe eines Bruker D8-QUEST Diffraktometers mit CCD-Flächendetektor und Mehrspiegelmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt. Die jeweiligen Molekülstrukturen im Festkörper wurden mittels intrinsischer Phasenmethoden (ShelXT) gelöst,^[145] mit dem ShelXLSoftware-Paket verfeinert^[146] und durch Fouriertechniken erweitert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden idealisierten Positionen zugewiesen oder, wenn möglich, direkt gefunden. Die in den Veröffentlichungen verwendeten kristallographischen Daten wurden bei dem Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) hinterlegt und sind unter <http://www.ccdc.cam.ac.uk/pages/Home.aspx> abrufbar. Die Abbildungen der Festkörperstrukturen wurden mit der Pov-Ray-Software erstellt. Wichtige Daten und Parameter sowie CCDC-Nummern der veröffentlichten Verbindungen können den Tabellen in Kap. 3 entnommen werden.

1.3 Ausgangsverbindungen

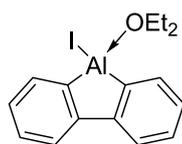
Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift oder in Anlehnung an diese dargestellt: BrAlC₄Et₄^[70], Cp₂ZrC₄Et₄^[147], I₂C₄Et₄^[148], Li₂C₄Et₄^[149], Cp^{3t}H^[150], Mg(Cp^{3t})₂^[151], Cp^{3t}AlBr₂^[152], Cp^{3t}AlC₄Et₄^[14], ^tBuAlCl₂^[153], MesN₃^[154], C₁₂H₈I₂^[112], C₁₂H₈Br₂^[155], C₁₂H₈Li₂^[112], Me₂SnC₄Et₄^[156], SC₄H₃Li^[157], Ph₂^tBuSiLi^[115], C₁₂H₈Zr(Cp)₂^[111].

AlBr₃ wurde käuflich erworben und durch Sublimation bei vermindertem Druck gereinigt. C₆H₂Br₂CCH₃N₃, N₃C₆H₃(C₆H₅)₂, ^tBuNBMes, KC₈, Li-Sand, IMes, IPr, CAAC^{Me}, (Cp*Al)₄, Cp^{3t}Al, AgSbF₆, NaBAR^F und DurBBr₂ wurden freundlicherweise von Mitgliedern des Arbeitskreises zur Verfügung gestellt.

Alle weiteren Chemikalien wurden kommerziell erworben und in der erhaltenen Reinheit eingesetzt.



74



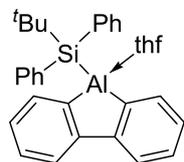
75



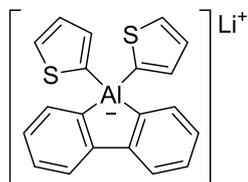
76



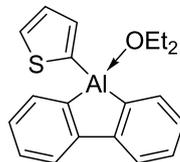
77



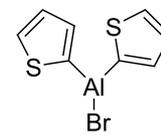
78



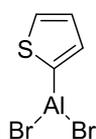
79



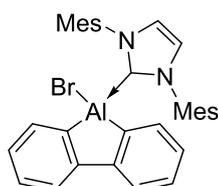
80



81



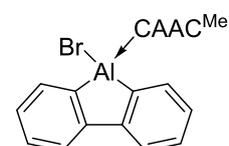
82



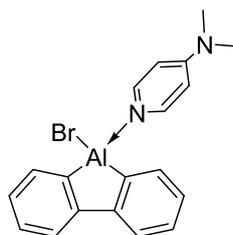
83



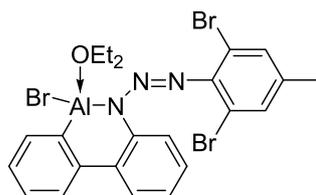
84



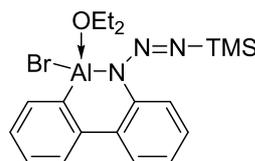
85



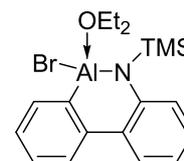
86



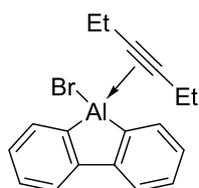
87



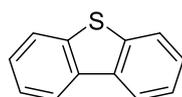
88



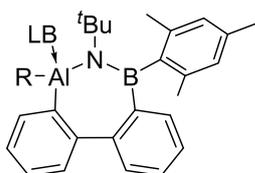
89



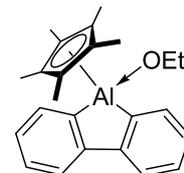
90



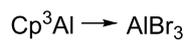
91



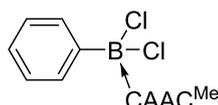
R, LB = Cp^{3t}, - (92),
Br, OEt₂ (93),
SC₄H₃, thf (94)



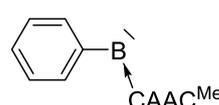
95



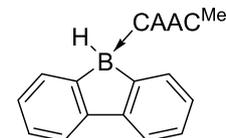
96



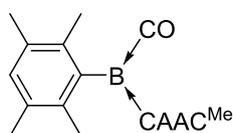
97



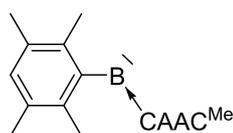
98



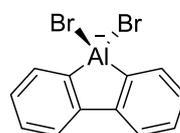
99



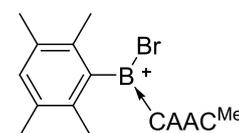
100

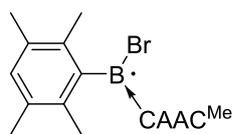


101



102

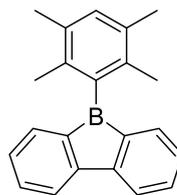




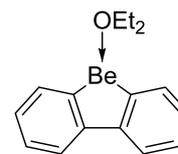
103



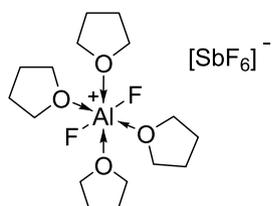
104



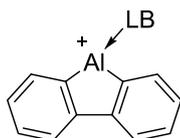
105



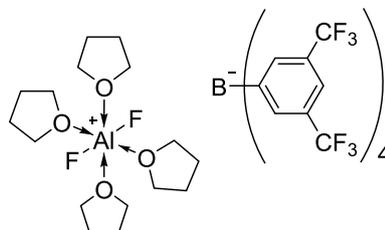
106



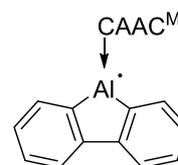
107



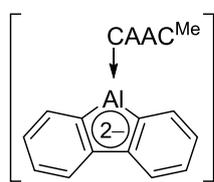
LB = OEt_2 (108)
CAAC^{Me} (109)



110

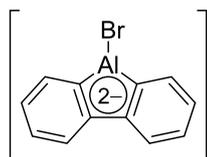


111



2 [Li(THF)]⁺

112



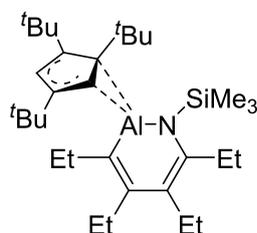
2 [Li(THF)]⁺

113

2 Synthese und Charakterisierung

2.1 Reaktivität der Aluminole

Reaktion von Cp^{3t}-Aluminol (32) mit Trimethylsilylazid (53)



Eine Lösung aus Trimethylsilylazid (8.14 mg, 70.6 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)tetraethylaluminol (30.0 mg, 70.6 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) gegeben. Die entstandene Lösung wurde 24 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei

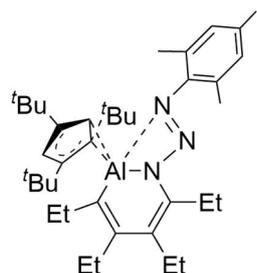
vermindertem Druck entfernt, wobei ein farbloser Feststoff erhalten wurde. Aus einer Pentanlösung konnten in der Kälte (−30 °C) farblose Kristalle gewonnen werden (22.0 mg, 43.0 μmol , 61%).

¹H-NMR (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.25 (s, 2H, Cp-H), 2.51–1.99 (m, 8H, CH_2CH_3), 1.48 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.06 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.03 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.28 (s, 9H, Si- CH_3) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 156.3 (C(CH_2CH_3), 149.4 (C(Cp)- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 142.2 (C(CH_2CH_3), 144.4 (C(CH_2CH_3), 125.0 (C(CH_2CH_3), 109.7 (C(Cp)-H), 104.7 (C(Cp)-H), 34.81 (C($\text{CH}_3)_3$), 33.5 (C($\text{CH}_3)_3$), 33.0 (C($\text{CH}_3)_3$), 31.8 (C($\text{CH}_3)_3$), 31.2 (CH_2CH_3), 26.1 (CH_2CH_3), 23.7 (CH_2CH_3), 22.4 (CH_2CH_3), 16.9 (CH_2CH_3), 16.0 (CH_2CH_3), 15.7 (CH_2CH_3), 14.4 (CH_2CH_3), 3.4 Si- CH_3) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{AlNSi}$ = 511.89: C 75.23, H 11.25, N 2.74; Anal. gefunden (%): C 74.29, H 11.66, N 2.63.

Reaktion von Cp^{3t}-Aluminol (32) mit Trimethylphenylazid (54)



Eine Lösung aus 2,4,6-Trimethylphenylazid (21.0 mg, 7.97 mmol, 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)tetraethylaluminol (7.97 mg, 49.5 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, wobei ein

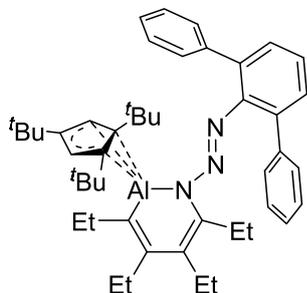
orangenes Öl erhalten wurde. Aus einer Toluollösung konnten in der Kälte ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) orangene Kristalle gewonnen werden (9.00 mg, 0.0154 mmol, 31%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.78\text{--}6.76$ (m, 2H, CH-Mesityl), 6.42 (br. s, 2H, Cp-H), 2.62–2.53 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.57 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, CH_2CH_3), 2.33 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Mesityl}$), 2.29–2.17 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Mesityl}$), 1.54 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.25 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.0$ ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 155.0 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 142.7 (NC-Mesityl), 141.6 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 135.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{-Mesityl}$), 134.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3\text{-Cp}$), 134.5 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 133.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{-Mesityl}$), 129.6 (CH-Mesityl), 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-Cp}$), 33.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-Cp}$), 32.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cp}$), 32.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{-Cp}$), 28.1 (CH_2CH_3), 26.0 (CH_2CH_3), 23.5 (CH_2CH_3), 23.3 (CH_2CH_3), 20.9 ($\text{CH}_3\text{-Mesityl}$), 19.6 ($\text{CH}_3\text{-Mesityl}$), 16.4 (CH_2CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 14.5 (CH_2CH_3), 13.3 (CH_2CH_3) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{AlN}_3 - \text{H}^+] = 586.46$; gefunden: 586.4669.

Reaktion von $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminol (32) mit 1-Azido-2,6-bis-(phenyl)benzol (55)



Eine Lösung aus 1-Azido-2,6-bis-(phenyl)benzol (19.2 mg, 70.6 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)tetraethylaluminol (30.0 mg, 70.6 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, wobei ein orangenes Öl erhalten wurde. Aus einer

Pentanlösung konnten in der Kälte ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) orange-gelbe Kristalle erhalten werden (49.2 mg, 51.7 μmol , 73%).

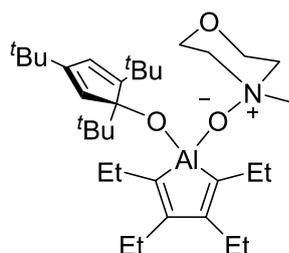
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.48$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, $o\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.26–7.22 (m, 4H, $m\text{-C}_6\text{H}_5$, 2H, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 6.22 (br. s, 2H, Cp-H), 2.51–2.41 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.28–2.04 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.25 (br. s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.14 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.99–0.94 (m, 6H, CH_2CH_3), 0.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 156.5$ ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 147.4 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 147.0 ($\text{NC-Ter}^{\text{Ph}}$), 142.5 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 142.0 ($\text{C-C}_6\text{H}_5$), 137.8 ($\text{C-C}_6\text{H}_3$), 131.4 ($m\text{-C}_6\text{H}_3$), 131.1 ($o\text{-C}_6\text{H}_5$), 129.8 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 128.3 ($m\text{-C}_6\text{H}_5$), 126.8 ($p\text{-C}_6\text{H}_5$), 125.5 ($p\text{-C}_6\text{H}_3$), 123.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

33.8 (C(CH₃)₃), 33.7 (C(CH₃)₃), 32.3 (C(CH₃)₃), 26.3 (CH₂CH₃), 26.1 (CH₂CH₃), 23.5 (CH₂CH₃), 22.9 (CH₂CH₃), 16.1 (CH₂CH₃), 15.5 (CH₂CH₃), 15.3 (CH₂CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₄₇H₆₂AlN₃ = 696.02: C 81.11, H 8.98, N 6.04; Anal. gefunden (%): C 80.81, H 9.19, N 6.30.

Reaktion von Cp^{3t}-Aluminol (32) mit *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (56)



Eine Lösung aus *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (8.28 mg, 70.6 μmol, 2.00 Äq.) in C₆D₆ (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von 1-(η⁵-1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)tetraethylaluminol (15.0 mg, 35.3 μmol, 1.00 Äq.) in C₆D₆ (0.3 mL) gegeben. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei vermindertem

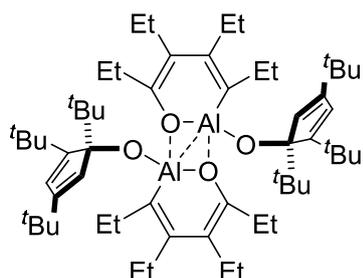
Druck entfernt, wobei ein weißer Feststoff erhalten wurden. Anschließend wurde Pentan zugegeben, wobei überschüssiges *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid als Feststoff in Pentan vorlag. Durch Filtration wurde dieses entfernt und das gewünschte Produkt als farblose Kristalle aus der Pentanlösung in der Kälte (−30 °C) erhalten (9.30 mg, 16.7 μmol, 47%).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.17 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Cp-*H*), 5.97 (d, ⁴J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, Cp-*H*), 4.08–4.01 (m, 2H, CH₂-Morpholin), 3.09–3.05 (m, 2H, CH₂-Morpholin), 2.75 (dd, ²J_{HH} = 11.9 Hz, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, CH₂-Morpholin), 2.68 (dd, ²J_{HH} = 12.0 Hz, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, CH₂-Morpholin), 2.67–2.48 (m, 6H, CH₂CH₃), 2.56 (s, 3H, CH₃-Morpholin), 2.42–2.32 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.86–1.79 (m, 2H, CH₂-Morpholin), 1.51 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.39 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.33 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.17 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.15 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 164.5 (CC(CH₃)₃-Cp), 153.2 (C(CH₂CH₃), 152.9 (C(CH₂CH₃), 149.6 (CC(CH₃)₃-Cp), 146.6 (C(CH₂CH₃), 133.6 (C(Cp)-H), 126.1 (C(Cp)-H), 95.7 (CC(CH₃)₃-Cp), 64.8 (CH₂-Morpholin), 64.8 (CH₂-Morpholin), 61.3 (CH₂-Morpholin), 61.2 (CH₂-Morpholin), 57.7 (CH₃-Morpholin), 39.0 (C(CH₃)₃-Cp), 34.8 (C(CH₃)₃-Cp), 32.9 (C(CH₃)₃-Cp), 32.0 (C(CH₃)₃-Cp), 29.3 (C(CH₃)₃-Cp), 29.0 (C(CH₃)₃-Cp), 25.8 (CH₂CH₃), 25.7 (CH₂CH₃), 21.5 (CH₂CH₃), 21.4 (CH₂CH₃), 17.7 (CH₂CH₃), 17.5 (CH₂CH₃), 15.8 (CH₂CH₃), 15.6 (CH₂CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₃₄H₆₀AlBrNO₃: C 73.21, H 10.84, N 2.51; gefunden (%): C 73.05, H 10.73, N 2.48.

Reaktion von **56** zu der dimeren Verbindung **57**



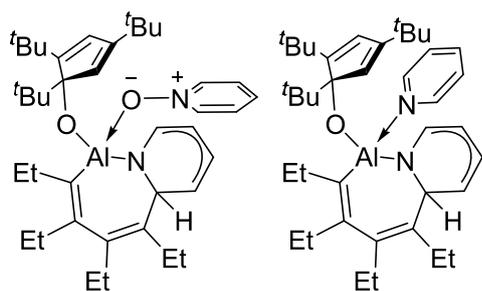
Eine Lösung aus **56** (15.0 mg, 26.9 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde auf 80 °C erhitzt. Nach 8 Stunden ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Das entstandene *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid konnte in Pentan ausgefällt werden. Aus dem Filtrat konnten in der Kälte (−30 °C) farblose Kristalle erhalten werden (19.9 mg, 21.8 μmol , 81%).

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): δ = 6.14 (2d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, 1H, Cp-*H*), 6.12 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, Cp-*H*), 5.87 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, Cp-*H*), 5.74 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, Cp-*H*), 5.72 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, Cp-*H*), 2.67–2.59 (m, 1H, CH_2CH_3), 2.57–2.48 (m, 1H, CH_2CH_3), 2.46–2.40 (m, 4H, CH_2CH_3), 2.38–2.19 (m, 10H, CH_2CH_3), 2.16–2.09 (m, 4H, CH_2CH_3), 2.08–2.00 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.55 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.52 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.39 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.27 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.26 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.24–1.21 (m, 6H, CH_2 -Pentan), 1.15 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.16–1.14 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.14 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.13 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.05–1.00 (m, 9H, CH_2CH_3), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, CH_3 -Pentan) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 163.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 163.5 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 163.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 151.4 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 151.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 150.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 149.3 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 149.3 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 149.2 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 146.0 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 146.0 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 145.9 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 132.2 ($\text{C}(\text{Cp})$ -H), 131.9 ($\text{C}(\text{Cp})$ -H), 131.8 ($\text{C}(\text{Cp})$ -H), 127.0 ($\text{C}(\text{Cp})$ -H), 126.8 ($\text{C}(\text{Cp})$ -H), 126.7 ($\text{C}(\text{Cp})$ -H), 123.8 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 123.6 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 95.7 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 95.7 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 38.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 38.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 38.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 34.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 34.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 34.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 33.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 32.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 32.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 29.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 28.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 28.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Cp), 28.25 (CH_2CH_3), 27.9 (CH_2CH_3), 27.9 (CH_2CH_3), 27.9 (CH_2CH_3), 26.0 (CH_2CH_3), 26.0 (CH_2CH_3), 26.0 (CH_2CH_3), 23.2 (CH_2CH_3), 23.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2 -Pentan), 22.6 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2CH_3), 17.0 (CH_2CH_3), 17.0 (CH_2CH_3), 17.0 (CH_2CH_3), 15.6 (CH_2CH_3), 15.5 (CH_2CH_3), 15.4 (CH_2CH_3), 15.0 (CH_2CH_3), 14.9 (CH_2CH_3), 14.8 (CH_2CH_3), 14.3 (CH_3 -Pentan), 14.0 (CH_2CH_3), 14.0 (CH_2CH_3), 13.9 (CH_2CH_3) ppm.

LIFDI-MS (*m/z*) berechnet für $[\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{Al}_2\text{O}_4 - \text{H}^+]$ = 912.7090; gefunden: 912.6699.

Reaktion von Cp^{3t}-Aluminol (32) mit Pyridin-*N*-Oxid (58 und 59)



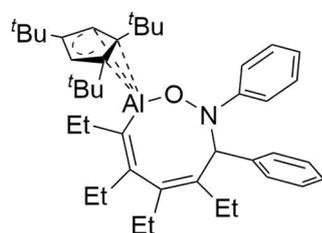
Eine Lösung aus Pyridin-*N*-oxid (6.72 mg, 70.6 μmol , 2.00 \AA q.) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)-tetraethylaluminol (15.0 mg, 35.3 μmol , 1.00 \AA q.) in C_6D_6 (0.3 mL) gegeben. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei

vermindertem Druck entfernt, wobei ein rotes Öl erhalten wurde. Aus einer Chloroformlösung konnten in der Kälte ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) rote Kristalle gewonnen werden (6.80 mg, 11.4 μmol , 32%).

58: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.03\text{--}8.01$ (m, 2H, pyCH (Lewis-base (LB))), 6.31–6.00 (m, 3H, pyCH (LB) u. 2H, CpH), 5.96 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, pyCH), 5.55–5.54 (m, 1H, pyCH), 4.90–4.86 (m, 1H, pyCH), 4.22–4.19 (m, 1H, pyCH), 3.24–3.19 (m, 1H, AlN-CH-C(CH_2CH_3)), 2.81–1.97 (m, 8H, CH_2CH_3), 1.56 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1.52–0.91 (m, 12H, CH_2CH_3), 1.42 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1.15 (s, 9H, C(CH_3)₃) ppm.

59: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.06\text{--}8.04$ (m, 2H, pyCH (LB)), 6.31–6.00 ((m, 3H, pyCH (LB) u. 2H, CpH), 5.70–5.68 (m, 1H, pyCH), 5.44 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1H, pyCH), 5.03–4.99 (m, 1H, pyCH), 4.56–4.53 (m, 1H, pyCH), 3.17–3.08 (m, 1H, AlN-CH-C(CH_2CH_3)), 2.81–1.97 (m, 8H, CH_2CH_3), 1.62 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1.52–0.91 (m, 12H, CH_2CH_3), 1.30 (s, 9H, C(CH_3)₃), 1.04 (s, 9H, C(CH_3)₃) ppm.

Reaktion von Cp^{3t}-Aluminol (32) mit Diphenylnitron (61)



Eine Lösung aus Diphenylnitron (6.97 mg, 35.3 μmol , 1.00 \AA q.) in C_6D_6 (0.3 mL) wurde zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-Tris(*tert*-butyl)cyclopentadienyl)-tetraethylaluminol (15.0 mg, 35.3 μmol , 1.00 \AA q.) in C_6D_6 (0.3 mL) gegeben. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei

vermindertem Druck entfernt, wobei ein rotes Öl erhalten wurde. Aus einer Toluollösung konnten in der Kälte ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) farblose Kristalle gewonnen werden (10.3 mg, 16.6 μmol , 47%).

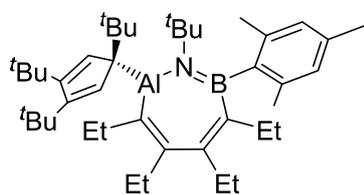
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.10\text{--}7.02$ (m, 7H, ArH), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 3H, ArH), 6.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3H, ArH), 6.58 (d, $^5J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 1H, CpH), 6.36 (d, $^5J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 1H,

CpH), 4.70 (s, 1H, NCHAr), 2.62–2.55 (m, 1H, CH₂CH₃), 2.39–2.32 (m, 1H, CH₂CH₃), 2.11–2.01 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.96–1.85 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.41 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.45–1.39 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.39 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.30 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.21 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.08 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.97–0.87 (m, 1H, CH₂CH₃), 0.78 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆): δ = 157.4 (C(CH₂CH₃), 155.4 (ArC), 148.5 (C(CH₂CH₃), 143.7 (ArC), 143.2 (C(CH₂CH₃, detektiert durch HMBC), 138.3 (C(CH₂CH₃), 131.5 (CC(CH₃)₃-Cp), 130.1 (CC(CH₃)₃-Cp), 129.2 (ArC-H), 128.1 (ArC-H), 125.8 (ArC-H), 125.1 (CC(CH₃)₃-Cp), 119.8 (ArC-H), 116.8 (ArC-H), 110.2 (C(Cp)-H), 109.1 (C(Cp)-H), 75.6 (NCHAr), 34.6 (C(CH₃)₃-Cp), 34.1 (C(CH₃)₃-Cp), 33.8 (C(CH₃)₃-Cp), 33.6 (C(CH₃)₃-Cp), 32.5 (C(CH₃)₃-Cp), 31.9 (C(CH₃)₃-Cp), 29.4 (CH₂CH₃), 27.7 (CH₂CH₃), 25.7 (CH₂CH₃), 23.7 (CH₂CH₃), 15.3 (CH₂CH₃), 15.0 (CH₂CH₃), 13.5 (CH₂CH₃), 13.4 (CH₂CH₃) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für [C₄₂H₆₀AlNO + 0.25 CH₂Cl₂]: C 78.90, H 9.48, N 2.18; gefunden (%): C 79.61, H 9.53, N 2.13.

Reaktion von Cp^{3t}-Aluminol (32) mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran (62)



In einem Schlenkrohr wurde 1-(η^5 -1,2,4-tris(*tert*-Butyl)cyclopentadienyl)-tetraethylaluminol (15.0 mg, 35.4 μ mol, 1.00 Äq.) in Toluol (4 mL) gelöst und auf -70 °C gekühlt. (*tert*-Butylimino)mesitylboran in Heptan (0.840 mol/L, 42.2 μ L, 35.4 μ mol, 1.00 Äq.) wurde zugetropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte durch Kristallisation bei -30 °C aus Pentan als farblose Kristalle (18.7 mg, 29.9 μ mol, 85%) gewonnen werden.

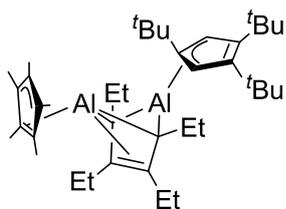
¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.85 (s, 1H, -CH^{Mes}), 6.75 (s, 1H, -CH^{Mes}), 6.66 (d, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 1H, CpH), 6.62 (d, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 1H, CpH), 2.62 (s, 3H, -CH₃^{Mes}), 2.48–2.43 (m, 1H, CH₂CH₃), 2.37–2.23 (m, 3H, CH₂CH₃), 2.19 (s, 3H, -CH₃^{Mes}), 2.17–2.12 (m, 3H, CH₂CH₃), 2.07 (s, 3H, -CH₃^{Mes}), 2.04–1.94 (m, 3H, CH₂CH₃), 1.57 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.37 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.18 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.09 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.07 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.58 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, C_6D_6): $\delta = 171.1$ ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 158.9 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 155.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 150.9 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 149.3 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 142.0 (BC^{Mes}), 140.0 ($\text{CCH}_3^{\text{Mes}}$), 137.90 ($\text{CCH}_3^{\text{Mes}}$), 136.3 ($\text{CCH}_3^{\text{Mes}}$), 133.3 (CH^{Cp}), 131.6 ($\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 122.1 (CH^{Cp}), 53.8 (NCCH_3), 35.6 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 34.9 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 34.1 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 34.1 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 33.8 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 33.7 ($\text{CC}(\text{CH}_3)_3^{\text{Cp}}$), 30.7 (NCCH_3), 26.9 (CH_2CH_3), 26.8 (CH_2CH_3), 25.3 ($\text{CCH}_3^{\text{Mes}}$), 24.4 (CH_2CH_3), 23.8 ($\text{CCH}_3^{\text{Mes}}$), 23.4 (CH_2CH_3), 21.3 ($\text{CCH}_3^{\text{Mes}}$), 16.1 (CH_2CH_3), 15.3 (CH_2CH_3), 14.9 (CH_2CH_3), 14.7 (CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 40.5$ ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{42}\text{H}_{69}\text{AlBN}$: C 80.61, H 11.11, N 2.24; gefunden (%): C 80.99, H 11.47, N 2.17.

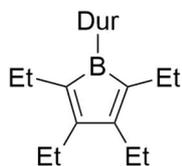
Reaktion von $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminol (32) mit $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (63)



$(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ (5.73 mg, 35.3 μmol , 1.00 Äq) wurde als Feststoff zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-tris(*tert*-Butyl)cyclopentadienyl)-tetraethylaluminol (15.0 mg, 35.3 μmol , 1.00 Äq.) in C_6D_6 (0.6 mL) gegeben. Die gelbe Suspension wurde zwei Stunden in ein Ultraschallbad gestellt bis $(\text{Cp}^*\text{Al})_4$ komplett aufgebraucht war und die Reaktionsmischung sich orange färbte. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, wobei ein orangefarbenes Öl erhalten wurde. Aus einer Pentanlösung konnten in der Kälte ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) rote Kristalle gewonnen werden. Eine vollständige Charakterisierung sowie Ausbeutebestimmung war bislang nicht möglich.

^{27}Al -NMR (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -161.8$ ppm.

Reaktion von $\text{Cp}^{3\text{t}}$ -Aluminol (32) mit DurBBr₂ zu Dur-Borol (64)



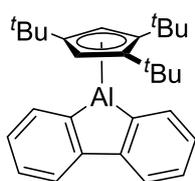
2,3,5,6-tetramethyl-phenylbordibromid (21.46 mg, 70.6 μmol , 1.00 Äq.) wurde zu einer Lösung von 1-(η^5 -1,2,4-tris(*tert*-Butyl)cyclopentadienyl)-tetraethylaluminol (30.00 mg, 70.6 μmol , 1.00 Äq.) in Benzol gegeben. Die Lösung wurde anschließend über Nacht auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte durch Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aus Pentan als rote Kristalle (13.01 mg, 42.2 μmol , 60%) gewonnen werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 6.87 (s, 1H, CH^{Dur}), 6.64 (s, 2H, CpH), 2.18 (s, 6H, CH₃^{Dur}), 2.11 (s, 6H, CH₃^{Dur}), 2.11–2.04 (m, 8H, CH₂CH₃), 1.41 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.01 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 0.90 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃) ppm.

¹¹B-NMR (160.5 MHz, C₆D₆): δ = 77.0 ppm.

2.2 Darstellung der Aluminafluorene

Darstellung von Cp^{3t}-Aluminafluoren (65)



A: 2,2'-Diiodobiphenyl (1.00 g, 2.46 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Diethylether (50 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde eine 1.6 M *n*BuLi-Lösung (3.08 mL, 4.93 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft und 50 min bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (75 mL) aufgenommen. Cp^{3t}AlBr₂ (1.24 g, 2.96 mmol, 1.20 Äq.) wurde ebenfalls in Hexan (75 mL) gelöst und bei 0 °C zu der Dilithiobiphenyl Lösung getropft. Die Lösung wurde bei RT 1 h gerührt. Die Suspension wurde eingeeengt, zentrifugiert und die Lösung abgenommen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt als leicht gelblicher Feststoff erhalten. Farblose Kristalle konnten aus einer Toluollösung in der Kälte (–30 °C) erhalten werden (939 mg, 2.28 mmol, 92%).

B: Bis(cyclopentadienyl)zirconium-2,2'-biphenyldiyl (20.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äq.) wurde in Benzol gelöst (20 mL) und mit Cp^{3t}AlBr₂ (52.1 mg, 124 mmol, 1.20 Äq.) umgesetzt. Die Lösung wurde auf 60 °C erhitzt. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten die Signale für Cp^{3t}-Aluminafluoren nachgewiesen werden.

C: Diethylether-substituiertes Bisbenzoberyllol (20.0 mg, 85.0 µmol, 1.00 Äq.) wurde in Benzol gelöst (0.7 mL) und mit Cp^{3t}AlBr₂ (35.7 mg, 85.0 µmol, 1.00 Äq.) umgesetzt. Die Bildung von Cp^{3t}-Aluminafluoren konnte bereits bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

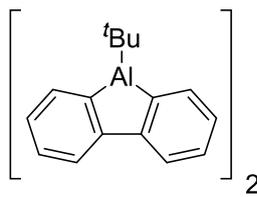
D: Br-Aluminafluoren als Diethylether-Addukt (10.0 mg, 30.0 µmol, 1.00 Äq.) wurde in Benzol (0.6 ml) gelöst und mit Cp^{3t}Al (10.4 mg, 40.0 µmol, 1.33 Äq.) versetzt und auf 60 °C erhitzt. Die Bildung von Cp^{3t}-Aluminafluoren konnte im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.85–7.84 (m, 2H, ArH), 7.74–7.73 (m, 2H, ArH), 7.29–7.24 (m, 4H, ArH), 6.86 (s, 2H, CpH), 1.42 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, C(CH₃)₃) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 151.0$ (ArC), 140.4, (br, ArC), 136.3 (ArC–H), 130.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ –Cp), 129.9 (ArC–H), 127.2 (ArC–H), 126.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$ –Cp), 121.3 (ArC–H), 109.0 ($\text{C}(\text{Cp})$ –H), 34.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{Al} = 412.60$: C 84.42, H 9.04; Anal. gefunden (%): C 84.09, H 9.25.

Darstellung von $t\text{Bu}$ -Aluminafluoren (9)



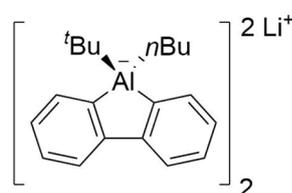
2,2'-Diiodobiphenyl (300 mg, 739 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Diethylether (10 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde eine 1.6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung (924 μL , 1.48 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft und 50 min bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (15 mL) aufgenommen. $t\text{BuAlCl}_2$ (137 mg, 887 μmol , 1.20 Äq.) wurde ebenfalls in Hexan (15 mL) gelöst und bei 0 °C zu der Dilithiobiphenyl Lösung getropft. Die Lösung wurde bei RT 1 h gerührt. Die Suspension wurde eingeengt, zentrifugiert und die Lösung abgenommen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt als leicht gelblicher Feststoff erhalten. Farblose Kristalle konnten aus einer Toluollösung in der Kälte (–30 °C) erhalten werden (41.0 mg, 739 μmol , 23%).

^1H -NMR (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.58$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.00$ Hz, ArH), 8.00–7.97 (m, 1H, ArH), 7.80–7.78 (m, 1H, ArH), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.80$ Hz, ArH), 7.37–7.33 (m, 2H, ArH), 7.31–7.27 (m, 1H, ArH), 7.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.21$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.21$ Hz, ArH), 0.57 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 165.0$ (ArC), 151.5 (ArC), 149.4 (ArC–H), 138.6 (ArC–H), 136.8 (ArC–H), 129.6 (ArC–H), 128.6 (ArC), 128.2, (ArC–H), 127.1 (ArC–H), 126.5 (ArC–H), 124.9 (ArC), 123.4 (ArC–H), 28.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 17.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{Al} = 241.10$: C 81.33, H 7.25; gefunden (%): C 81.41, H 7.37.

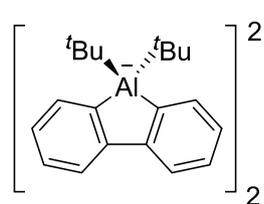
Darstellung des Aluminats 71



2,2'-Diiodobiphenyl (600 mg, 1.48 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Xylol (40 mL) gelöst und 1.6 M $n\text{BuLi}$ (1.85 mL, 2.96 mmol, 2.00 Äq.) wurde bei –78 °C langsam zugetropft. Die Suspension wurde 45 min bei –78 °C und anschließend weitere 30 min bei

Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von AlBr_3 (355 mg, 1.33 mmol, 0.90 Äq.) in Hexan (40 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Direkt danach wurde 1.9 M $t\text{BuLi}$ (780 μL , 1.48 mmol, 1.00 Äq.) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zum Ansatz getropft. Nach 30 min Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Ansatz aufgetaut und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan nachgewaschen (80 mL), dann in Benzol (350 mL) aufgenommen und filtriert. Benzol wurde im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten gelbe Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Eine vollständige Charakterisierung sowie die Bestimmung der Ausbeute war bislang nicht möglich.

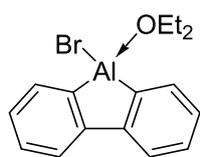
Darstellung des Aluminats 72



2,2'-Diiodobiphenyl (300 mg, 739 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Toluol (20 mL) gelöst und 1.9 M $t\text{BuLi}$ (1.56 mL, 2.96 mmol, 4.00 Äq.) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugetropft. Die Suspension wurde 45 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde eine Lösung von AlBr_3 (177 mg, 665 μmol , 0.90 Äq.) in Hexan (40 mL) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft. Direkt danach wurde 1.9 M $t\text{BuLi}$ (389 μL , 739 μmol , 1.00 Äq.) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zum Ansatz getropft. Nach 30 min Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Ansatz aufgetaut und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan nachgewaschen (2x 20 mL), dann in Benzol (150 mL) aufgenommen und filtriert. Benzol wurde im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in Toluol aufgenommen. Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnte das Produkt in Form gelber Kristalle aus der gesättigten Lösung erhalten werden (145 mg, 461 μmol , 62%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.62$ (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.30$ Hz, ArH), 7.37 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.29$ Hz, ArH), 6.60–6.53 (m, 8H, ArH), 1.23 (s (br.), 36H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 164.6$ (ArC, detektiert durch HMBC), 149.1 (ArC), 139.1 (ArC–H), 126.6 (ArC–H), 126.2 (ArC–H), 121.4 (ArC–H), 32.5 (CCH_3) ppm.

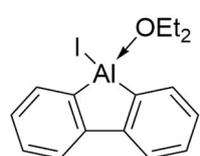
Darstellung von Br-Aluminafluoren (74)

2,2'-Dibromodibiphenyl (1.93 g, 6.17 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Diethylether (70 mL) gelöst und eine 1.6 M *n*BuLi-Lösung (7.71 mL, 12.3 mmol, 2.20 Äq.) wurde bei 0 °C langsam zugetropft. Die Suspension wurde 30 min bei 0 °C und anschließend weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde AlBr₃ (1.97 g, 7.37 mmol, 1.20 Äq.) in Hexan (50 mL) gelöst und langsam bei 0 °C zugetropft. Nach 30 min wurde der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in Benzol (350 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Benzol wurde im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in 1,2-Difluorbenzol aufgenommen. Nach zwei Tagen bei -30 °C konnte das Produkt in Form farbloser Kristalle (1.09 g, 3.27 mmol, 53%) aus der gesättigten Lösung erhalten werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.91 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.84 Hz, ArH), 7.74–7.72 (m, 2H, ArH), 7.33 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.58 Hz, ³J_{H-H} = 7.59 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.51 Hz, ArH), 7.26–7.23 (m, 2H, ArH), 3.36 (q, 4H, ³J_{H-H} = 7.59 Hz, O(CH₂CH₃)₂), 0.605 (t, 6H, ³J_{H-H} = 7.59 Hz, O(CH₂CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 151.0 (ArC), 142.4 (ArC, detektiert durch HMBC), 136.2 (ArC–H), 130.0 (ArC–H), 127.4 (ArC–H), 121.5 (ArC–H), 69.6 (O(CH₂CH₃)₂), 13.5 (O(CH₂CH₃)₂) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für [C₁₆H₁₈AlBrO–H⁺] = 533.0384; gefunden: 533.0378.

Darstellung von I-Aluminafluoren (75)

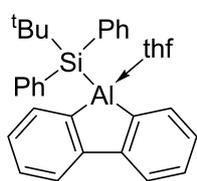
2,2'-Diiodobiphenyl (2.54 g, 6.26 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Diethyl-ether (70 mL) gelöst und eine 1.6 M *n*BuLi-Lösung (8.60 mL, 13.8 mmol, 2.20 Äq.) wurde bei 0 °C langsam zugetropft. Die Suspension wurde 30 min bei 0 °C und anschließend weitere 60 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde AlI₃ (3.06 g, 7.51 mmol, 1.20 Äq.) in Hexan (50 mL) gelöst und langsam bei 0 °C zugetropft. Nach 30 min wurde der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Im Anschluss daran wurde das Lösungsmittel im HV entfernt, der Rückstand in Benzol (350 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Benzol wurde im HV entfernt und der ölige Rückstand in 1,2-Difluorbenzol aufgenommen. Nach zwei Tagen bei -30 °C konnte das Produkt in Form farbloser Kristalle (1.08 g, 2.84 mmol, 45%) aus der gesättigten Lösung erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.89$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.83$ Hz, ArH), 7.72–7.71 (m, 2H, ArH), 7.33 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.74$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.75$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.51$ Hz, ArH), 7.26–7.23 (m, 2H, ArH), 3.38 (q, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.07$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 0.597 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.07$ Hz, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 151.4$ (ArC), 143.2 (ArC), 136.1 (ArC–H), 130.0 (ArC–H), 127.5 (ArC–H), 121.6 (ArC–H), 70.0 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 13.5 ($\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{AlIO}$: C 50.55, H 4.77; Anal. gefunden (%): C 50.38, H 4.81.

Darstellung von SiPh_2tBu -Aluminafluoren (75)

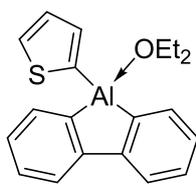


Br-Aluminafluoren als Diethylether-Addukt (1.0 g, 3.0 mmol, 1.00 Äq) wurde in THF (4 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine zuvor bereitete 0.7 M Lösung von *tert*-Butyldiphenylsilyllithium in THF (0.7 M, 4.2 ml, 3.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Nach 10 min wurde die braune Reaktionslösung aufgetaut und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Das Produkt konnte durch Kristallisation bei -30 °C aus Toluol als farbloser Feststoff (550 mg, 1.31 mmol, 44%) gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.85$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.76–7.74 (m, 4H, CH-Ph), 7.74–7.72 (m, 2H, ArH), 7.39–7.34 (m, 6H, CH-Ph), 7.31–7.28 (m, 2H, ArH), 7.15 (m, 2H, CH-Toluol), 7.18–7.14 (m, 2H, ArH), 7.13 (m, 2H, CH-Toluol), 3.75–3.73 (m, 4H, CH_2 -thf), 2.34 (s, 3H, CH_3 -Toluol), 1.70–1.67 (m, 4H, CH_2 -thf), 0.99 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152.4$ (ArC), 148.35 (ArC), 140.8 (C-Ph), 138.4 (C-toluene), 137.2 (ArC–H), 137.0 (CH-Ph), 129.4 (CH-Toluol), 128.8 (ArC–H), 128.5 (CH-toluene), 128.4 (CH-Ph), 128.0 (CH-Ph), 126.9 (ArC–H), 125.6 (CH-Toluol), 121.0 (ArC–H), 73.4 (CH_2 -thf), 29.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 25.6 (CH_2 -thf), 21.5 (CH_3 -Toluol) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $[\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{AlOSi} + 0.25 \text{C}_6\text{H}_6\text{CH}_3]$: C 78.95, H 7.32; gefunden (%): C 78.91, H 7.26.

Darstellung von SC₄-Aluminafluoren (79)

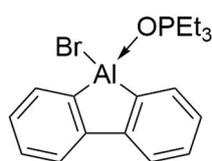
Br-Aluminafluoren als Diethylether-Addukt (214 mg, 643 μmol , 1.00 Äq) wurde in Hexan (15mL) aufgenommen. Lithium-thiophen-2-ylaluminiumbromid (57.9 mg, 643 μmol , 1.00 Äq.) wurde ebenfalls in Hexan (15 mL) gelöst und bei 0 °C hinzugetropft. Nach 10 Minuten wurde die Lösung aufgetaut und 1h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde eingeeengt, zentrifugiert und die Lösung abgenommen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt als weißer Feststoff erhalten. Farblose Kristalle konnten aus einer Toluollösung in der Kälte (–30 °C) isoliert werden (171 mg, 508 μmol , 79%).

¹H-NMR (500.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.86 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, ArH), 7.76 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.8$ Hz, ArH), 7.71 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz, CH-Thiophen), 7.53 (dd, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 0.6$ Hz, ArH), 7.33–7.29 (m, 3H, CH-Thiophen, ArH), 7.20–7.17 (m, 2H, ArH), 4.13 (q, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, O(CH₂CH₃)₂), 1.30 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, O(CH₂CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 152.32 (ArC), 145.44 (ArC), 141.36 (C-Thiophen, detektiert durch HMBC), 137.47 (CH-Thiophen), 136.65 (ArC–H), 131.30 (CH-Thiophen), 129.17 (ArC–H), 128.56 (CH-Thiophen), 126.99 (ArC–H), 121.06 (ArC–H), 69.64 (O(CH₂CH₃)₂), 14.12 (O(CH₂CH₃)₂)

152.3 (ArC), 145.4 (ArC), 141.4 (C-Thiophen, detektiert durch HMBC), 137.4 (CH-Thiophen), 136.7 (ArC–H), 131.3 (CH-Thiophen), 129.2 (ArC–H), 128.6 (CH-Thiophen), 127.0 (ArC–H), 121.1 (ArC–H), 69.6 (O(CH₂CH₃)₂), 14.1 (O(CH₂CH₃)₂) ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für [C₂₀H₂₁AlOS] = 336.1123; gefunden: 336.1119.

Darstellung von Br-Aluminafluoren (74) als OPET₃-Addukt

Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (23.7 mg, 71.1 μmol , 1.00 Äq.) wurde in C₆D₆ gelöst und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit Triethylphosphin-oxid (9.54 mg, 71.1 μmol , 1.00 Äq.) versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und in Dichlormethan gelöst. Bei –30 °C konnten farblose Einkristalle (20.8 mg, 52.9 μmol , 74%) erhalten werden.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 7.57 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, ArH), 7.26 (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, ArH), 7.13

(ddt, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, ArH), 2.02–1.94 (m, 6H, CH_2CH_3), 1.23–1.15 (m, 9H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 150.9$ (ArC), 146.1 (ArC, detektiert durch HMBC), 135.8 (ArC–H), 128.9 (ArC–H), 126.9 (ArC–H), 120.8 (ArC–H), 18.7 (CH_2CH_3), 18.0 (CH_2CH_3), 5.4 (CH_2CH_3), 5.4 (CH_2CH_3) ppm.

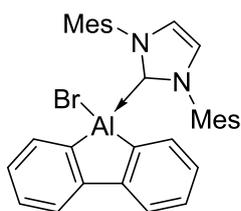
^{27}Al -NMR (104.3 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 127$ (s, br) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): 76.65 ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{AlBrOP}$: C 54.98, H 5.90; gefunden (%): C 55.01, H 5.89.

2.3 Reaktivität der Aluminafluorene

Darstellung von Br-Aluminafluoren (74) als IMes-Addukt (83)



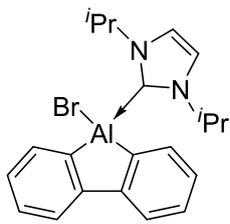
Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (15.0 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit IMes (17.9 mg, 58.5 μmol , 1.30 Äq.) versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert. Aus der gesättigten Benzol-Lösung konnten bei Raumtemperatur farblose Einkristalle (14.9 mg, 26.5 μmol , 59%) gewonnen werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.60$ – 7.57 (m, 2H, ArH), 7.11– 7.07 (m, 2H, ArH), 7.07 (s, 2H, $-\text{CH}^{\text{IMes}}$), 6.96– 6.92 (m, 4H, $-\text{CH}^{\text{Mes}}$), 6.76– 6.73 (m, 2H, ArH), 6.43– 6.26 (m, 2H, ArH), 2.41 (s, 6H, $-\text{CH}_3^{\text{Mes}}$), 1.91 (s, 12H, $-\text{CH}_3^{\text{Mes}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.6$ (C^{Carben} , detektiert durch HMBC), 151.2 (ArC), 146.2 (ArC, detektiert durch HMBC), 140.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)^{\text{Mes}}$), 136.3 (ArC–H), 135.6 ($-\text{C}(\text{CH}_3)^{\text{Mes}}$), 134.0 ($\text{N}-\text{C}^{\text{Mes}}$), 129.9 ($-\text{CH}^{\text{Mes}}$), 127.9 (ArC–H), 125.6 (ArC–H), 124.2 ($-\text{CH}^{\text{IMes}}$), 119.8 (ArC–H), 21.3 ($-\text{CH}_3^{\text{Mes}}$), 17.8 ($-\text{CH}_3^{\text{Mes}}$).

^{27}Al -NMR (104.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 106$ (s, br) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{AlBrN}_2$: C 70.34, H 5.72, N 4.97; gefunden (%): C 69.82, H 5.69, N 4.76.

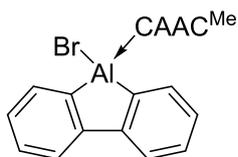
Darstellung von Br-Aluminafluoren (74) als *i*Pr-Addukt (84)

Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (15.0 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit *i*Pr (7.08 mg, 45.9 μmol , 1.02 Äq.) versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert. Durch Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte Benzol-Lösung des gewünschten Produkts konnten bei Raumtemperatur farblose Einkristalle (15.5 mg, 37.8 μmol , 84%) gewonnen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.88 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, ArH), 7.75–7.73 (m, 2H, ArH), 7.33 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.5$ Hz, ArH), 7.22 (ddd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 1.0$ Hz, ArH), 7.16 (s, 2H, CH^{iPr}), 5.36–5.29 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_2)^{\text{iPr}}$), 1.47 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 162.9 (C^{Carben}), 151.7 (ArC), 147.1 (ArC), 136.2 (ArC–H), 129.0 (ArC–H), 127.0 (ArC–H), 121.2 (ArC–H), 118.6 (N–HC=CH), 52.8 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 23.9 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{AlBrN}_2$: C 61.32.34, H 5.88, N 6.81; gefunden (%): C 61.18, H 5.92, N 6.79.

Darstellung von Br-Aluminafluoren (74) als CAAC^{Me}-Addukt (85)

Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (15.0 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in Benzol (0.6 mL) gelöst und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit CAAC^{Me} (12.8 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert. Durch Eindiffundieren von Hexan in eine gesättigte Benzol-Lösung des gewünschten Produkts konnten bei Raumtemperatur farblose Einkristalle (13.9 mg, 25.5 μmol , 57%) gewonnen werden.

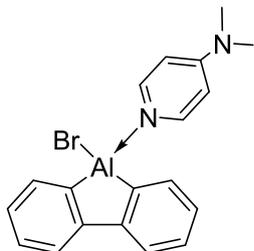
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.70 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, ArH), 7.53 (dd, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, *p*-Ar-H), 7.32 (s (br.), 2H, *m*-Ar-H), 7.15 (dd, 3H, $^3J = 7.5$ Hz, ArH), 6.92 (s (br.), 3H, ArH), 2.80 (s (br.), 2H, CH^{iPr}), 2.13 (s, 2H, CH_2), 1.70 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (s, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$), 1.08 (s, 6H, CH_3^{iPr}), 1.06 (zwei d, je 6H, $^3J = 6.6$ Hz, CH_3^{iPr}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, 298 K, C_6D_6): δ = 237.9 (Carben-C, detektiert durch HMBC), 151.2 (ArC^{FI}), 145.6 (*o*-Dipp-Cq), 136.5 (ArC^{FI}), 134.2 (*i*-Dipp-Cq), 130.8 (*p*-Dipp-CH), 128.5

(ArCH^{F1}), 126.5 (ArCH^{F1}), 126.5 (s, 4C, *m*-Dipp-CH), 84.0 (Cq(CH₃)₂), 56.9 (CH₂), 51.0 (Cq(CH₃)₂-CH₂), 30.0 (C(CH₃)₂), 29.3 (CH(CH₃)₂), 24.8 (CH(CH₃)₂) ppm.

LIFDI MS (m/z) berechnet für [C₃₂H₃₉AlBr] = 543.2076; gefunden: 543.2068.

Darstellung von Br-Aluminafluoren (74) als DMAP-Addukt (86)



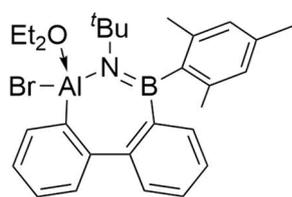
Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (15.0 mg, 45.0 μmol, 1.00 Äq.) wurde in C₆D₆ (0.6 mL) gelöst (0.6 mL) und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit DMAP (5.50 mg, 45.0 μmol, 1.00 Äq.) versetzt. Der dabei ausfallende Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert und in Dichlormethan gelöst. Aus einer gesättigten Lösung konnten bei -30 °C farblose Einkristalle (93%, 15.9 mg, 41.7 μmol) gewonnen werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.20–8.13 (m, 2H, CH^{-DMAP}), 7.77(d, 2H, ³J_{H-H} = 7.90 Hz, ArH), 7.56–7.54 (m, 2H, ArH), 7.21 (ddd, 2H, ³J_{H-H} = 7.70 Hz, ³J_{H-H} = 7.71 Hz, ⁴J_{H-H} = 1.42 Hz, ArH), 7.08–7.05 (m, 2H, ArH), 6.43 (d, 2H, ³J_{H-H} = 7.33 Hz, CH^{-DMAP}), 2.97 (s, 6H, N(CH₃)₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 156.4 (C(N(CH₃)₂), 151.5 (ArC), 146.6 (CH^{-DMAP}), 144.9 (ArC), 136.2 (ArC-H), 129.1 (ArC-H), 126.8 (ArC-H), 120.9 (ArC-H), 107.1 (CH^{-DMAP}), 39.7 (N(CH₃)₂) ppm.

Elementaranalyse berechnet (%) für C₁₉H₁₈AlBrN₂: C 59.86; H 4.76; N, 7.35, gefunden (%): C₁₉H₁₈AlBrN₂: C 59.49; H 5.07; N, 6.93.

Reaktion von Br-Aluminafluoren (74) mit (*tert*-Butylimino)mesitylboran (93)



Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (905 mg, 2.72 mmol, 1.00 Äq.) wurde in Toluol gelöst und auf -70 °C gekühlt. (*tert*-Butylimino)mesitylboran in Heptan (0.840 mol/L, 3.23 mL, 2.72 mmol, 1.00 Äq.) wurde zuge tropft. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt konnte durch Kristallisation bei -30 °C aus Difluorbenzol als farblose Kristalle (1.23 g, 2.30 mmol, 85%) gewonnen werden.

¹H-NMR (500.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (ddd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, ArH), 7.41–7.48 (m, 3H, ArH), 7.35 (ddd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁵J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, ArH), 7.26 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, ArH), 7.12–7.15 (m, 1H, ArH), 7.04–7.07 (m, 1H,

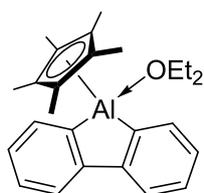
ArH), 6.75 (s, 1H, $-CH^{Mes}$), 6.46 (s, 1H, $-CH^{Mes}$), 3.84–3.92 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.70–3.76 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.64 (s, 3H, $-CH_3^{Mes}$), 2.17 (s, 3H, $-CH_3^{Mes}$), 1.55 (s, 3H, $-CH_3^{Mes}$), 1.29 (s, 9H, $NC(CH_3)_3$), 1.12 (t, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 151.1$ (ArC), 148.85 (ArC), 148.1 (BC^{Mes}), 148.0 (ArC), 142.9 (ArC), 137.7 ($-C(CH_3)^{Mes}$), 136.3 (ArC–H), 135.7 (ArC–H), 135.0 ($-C(CH_3)^{Mes}$), 134.4 ($-C(CH_3)^{Mes}$), 130.4 (ArC–H), 129.2 (ArC–H), 127.1 (ArC–H), 127.1 (ArC–H), 127.0 ($-CH^{Mes}$), 126.9 ($-CH^{Mes}$), 125.7 (ArC–H), 125.5 (ArC–H), 66.9 (CH_2CH_3), 56.5 ($C(CH_3)_3$), 34.0 ($(CH_3)_3$), 24.6 ($-C(CH_3)^{Mes}$), 22.2 ($-C(CH_3)^{Mes}$), 21.2 ($-C(CH_3)^{Mes}$), 12.7 (CH_2CH_3) ppm.

^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 43.7$ ppm.

LIFDI-MS (m/z) berechnet für $[C_{29}H_{38}AlBBrNO] = 533.2036$; gefunden: 533.2040.

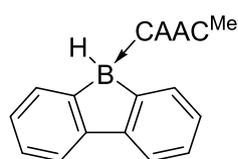
Darstellung von Cp*-Aluminafluoren (95)



A: 2,2'-Diiodobiphenyl (100 mg, 197 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Diethylether (10 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wurde eine 2.5 M *n*BuLi-Lösung (197 μ L, 492 μ mol, 2.00 Äq.) zugetropft und 50 min bei 0 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (15mL) aufgenommen. Cp*AlBr₂ (94.9 mg, 295 μ mol, 1.20 Äq.) wurde ebenfalls in Hexan (15 mL) gelöst und bei 0 °C zu der Dilithiobiphenyl Lösung getropft. Es wurde bei RT für 1h gerührt. Die Suspension wurde eingengt, zentrifugiert und die Lösung abgenommen. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Einkristalle konnten bislang nicht erhalten werden.

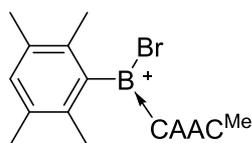
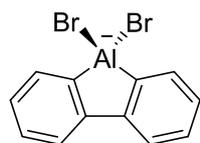
B: Diethylether-substituiertes Bisbenzoberyllol (20.0 mg, 85.0 μ mol, 1.00 Äq.) wurde in Benzol gelöst (0.6 mL) und mit Cp*AlBr₂ (27.4 mg, 85.0 μ mol, 1.00 Äq.) umgesetzt. Die Bildung von Cp*-Aluminafluoren konnte bereits bei Raumtemperatur im 1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.90$ (dd, 2H, $^3J_{H-H} = 8.21$ Hz, $^3J_{H-H} = 8.85$ Hz, ArH), 7.72 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 7.59$ Hz, ArH), 7.59 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 6.60$ Hz, ArH), 7.26–7.23 (m, 2H, ArH), 3.39 (q, 4H, $^3J_{H-H} = 7.04$ Hz, $O(CH_2CH_3)_2$), 1.90 (s, 15H, CH_3^{Cp*}), 0.99 (t, 6H, $^3J_{H-H} = 7.23$ Hz, $O(CH_2CH_3)_2$) ppm.

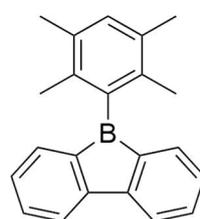
Darstellung von CAAC^{Me}-stabilisierten 9-H-Borafluoren (99)

97 (18.0 mg, 40.5 μmol , 1.20 Äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) vorgelegt und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit Kaliumgraphit (5.48 mg, 40.5 μmol , 2.40 Äq.) versetzt. Zu der Suspension wurde direkt danach diethylether-koordiniertes Br-Aluminafluoren (11.2 mg, 33.7 μmol , 1.00 Äq.) gegeben. Die Suspension wurde 2 h mit Ultraschall behandelt und im Anschluss daran 24 h bei 60 °C erhitzt. Der Ansatz wurde filtriert und C_6D_6 im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan gewaschen und in Toluol aufgenommen. Aus der gesättigten Toluol-Lösung konnten bei -30 °C farblose Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Eine Aufreinigung für ein aussagekräftiges ^1H -NMR-Spektrum war bisher nicht möglich.

^{11}B -NMR (128.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.34$ (d, $^1J_{\text{B-H}} = 86.9$ Hz) ppm.

Darstellung des Aluminats 102

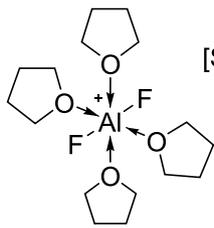
Diethylether-koordiniertes Br-Aluminafluoren (15.0 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in C_6D_6 (0.6 mL) vorgelegt und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit **100** (20.6 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) versetzt. Die hellgelbe Lösung wurde 8 h bestrahlt. Verbindung **102** wurde direkt in dem *J.-Young*-NMR-Röhrchen als rote Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten.

Darstellung von Durylborafluoren (105)

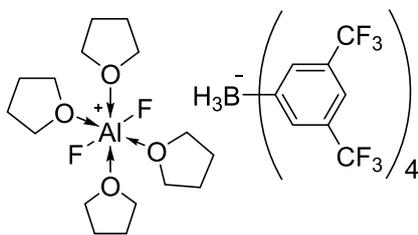
In einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen wurden Diethylether-koordiniertes Br-Aluminafluoren (30.0 mg, 90.0 μmol , 1.00 Äq.) und DurylBBr₂ (27.4 mg, 90.0 μmol , 1.00 Äq.) vorgelegt, in Benzol (0.6 ml) gelöst und 5 Tage auf 60 °C geheizt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand in Toluol gelöst. Bei -30 °C konnte das Produkt als intensiv gelber Feststoff erhalten werden.

^1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.24$ (s, 6H, Duryl-CH₃), 2.32 (s, 6H, Duryl-CH₃), 7.04 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH^{F1}), 7.25 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH^{F1}), 7.35 (s, 1H, Duryl-CH), 7.37 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH^{F1}), 7.52 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, CH^{F1}) ppm.

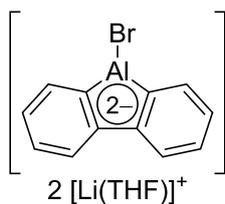
^{11}B -NMR (160.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 73.37$ ppm.

Darstellung des Aluminiumdifluorid-Kations 107

Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (30.0 mg, 90.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in THF (1 mL) gelöst und mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (30.9 mg, 90.0 μmol , 1.00 Äq.) versetzt. Dabei entsteht eine gelblich milchige Suspension. Der ausfallende Feststoff wurde von der Lösung abfiltriert. Aus dem Filtrat konnten in der Kälte farblose Einkristalle erhalten werden (20.4 mg, 41.7 μmol , 46%).

Darstellung des Aluminiumdifluorid-Kations 110

Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (56.4 mg, 169 μmol , 1.00 Äq.) wurde in THF (2 mL) gelöst und mit NaBAr^{F} (150 mg, 169 μmol , 1.00 Äq.) versetzt. Dabei entsteht eine Suspension. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff anschließend in 1,2-Difluorbenzol aufgenommen. Die dabei entstehende Suspension wurde über Celite filtriert. Aus dem Filtrat konnten in der Kälte farblose Einkristalle erhalten werden (132 mg, 118 μmol , 70%).

Versuch der Darstellung des Aluminafluorens-Dianions 113

Diethylether koordiniertes Br-Aluminafluoren (15.0 mg, 45.0 μmol , 1.00 Äq.) wurde in THF vorgelegt und in einem *J.-Young*-NMR-Röhrchen mit Lithiumsand (3.00 mg, 432 μmol , 9.60 Äq.) versetzt. Die Suspension wurde wenige Minuten kräftig durchmischt, wobei sich die Lösung erst orange, dann tiefviolett färbte. Nach Filtration konnten keine Einkristalle in THF für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Nach einigen Tagen konnte eine Entfärbung von violett zu orange beobachtet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, THF-d_8): δ = 7.66 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.65$ Hz, $-\text{CH}^{\text{Fl}}$), 7.27 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.58$ Hz, $-\text{CH}^{\text{Fl}}$), 6.91 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.54$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.51$ Hz, $-\text{CH}^{\text{Fl}}$), 6.70 (dd, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.04$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.15$ Hz, $-\text{CH}^{\text{Fl}}$) ppm.

3 Anhang zur Kristallstrukturanalyse

| Verbindung | 53 | 54 | 55 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | 1987121 | 1987117 | 1987120 |
| Empirische Formel | C ₃₂ H ₅₈ AlNSi | C ₃₈ H ₆₀ AlN ₃ | C ₄₇ H ₆₂ AlN ₃ |
| M [g/mol] | 511.86 | 585.87 | 695.97 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 105(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ | $P2_1/n$ | $P2_1/c$ |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 9.601(2) | 10.2360(15) | 19.5714(5) |
| b [Å] | 12.750(3) | 32.920(5) | 14.2192(3) |
| c [Å] | 13.314(2) | 10.7797(14) | 14.8360(4) |
| α [°] | 97.397(6) | 90 | 90 |
| β [°] | 93.793(15) | 105.178(5) | 96.3970(10) |
| γ [°] | 94.404(7) | 90 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 1606.7(6) | 3505.8(8) | 4103.00(18) |
| Z | 2 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.058 | 1.110 | 1.127 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.120 | 0.087 | 0.084 |
| $F(000)$ | 568 | 1288 | 1512 |
| Beugungsbereich | 2.967 bis 26.022° | 2.152 bis 26.020° | 2.319 bis 26.019° |
| Gemessene Reflexe | 35809 | 40576 | 86470 |
| Unabhängige Reflexe | 6282 | 6894 | 8083 |
| minimale/maximale Transmission | 0.7034/0.7456 | 0.6440/0.7454 | 0.7193/0.7454 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 6282 / 332 / 0 | 6894 / 395 / 0 | 8083 / 601 / 705 |
| GOF von F^2 | 1.033 | 1.031 | 1.281 |
| finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R ₁ = 0.0337, wR ² = 0.0871 | R ₁ = 0.0405, wR ² = 0.1037 | R ₁ = 0.1029, wR ² = 0.2254 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0360, wR ² = 0.0889 | R ₁ = 0.0465, wR ² = 0.1083 | R ₁ = 0.1059, wR ² = 0.2266 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.338 / -0.317 | 0.317 / -0.237 | 0.656 / -0.480 |

| Verbindung | 56 | 57 | 58 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | 2084218 | 2084217 | - |
| Empirische Formel | C ₃₄ H ₆₀ AlNO ₃ | C ₅₈ H ₉₈ Al ₂ O ₄ | C ₃₉ H ₅₉ AlCl ₀ N ₂ O ₂ |
| M [g/mol] | 557.81 | 913.32 | 614.86 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | triklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ | <i>C</i> 2/ <i>c</i> |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 20.5142(11) | 10.3237(16) | 22.347(13) |
| <i>b</i> [Å] | 11.6374(5) | 10.969(2) | 19.632(9) |
| <i>c</i> [Å] | 14.3998(7) | 13.631(2) | 18.300(4) |
| α [°] | 90 | 69.689(8) | 90 |
| β [°] | 93.907(2) | 83.282(7) | 96.77(2) |
| γ [°] | 90 | 74.821(6) | 90 |
| Volumen [Å ³] | 3429.7(3) | 1396.6(4) | 7972(6) |
| Z | 4 | 1 | 8 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.080 | 1.086 | 1.025 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.090 | 0.094 | 0.082 |
| <i>F</i> (000) | 1232 | 504 | 2688 |
| Beugungsbereich | 2.252 bis 25.027° | 2.038 bis 25.350° | 2.358 bis 25.399° |
| Gemessene Reflexe | 110862 | 37881 | 52503 |
| Unabhängige Reflexe | 6040 | 5068 | 7247 |
| minimale/maximale Transmission | 0.6184/0.7465 | 0.6840/0.7465 | 0.6095/0.7452 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 6040 / 496 / 558 | 5068 / 302 / 0 | 7247 / 410 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.062 | 1.137 | 1.014 |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0630, wR ² = 0.1451 | R ₁ = 0.0783, wR ² = 0.1530 | R ₁ = 0.0565, wR ² = 0.1233 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0769, wR ² = 0.1539 | R ₁ = 0.1034, wR ² = 0.1631 | R ₁ = 0.0812, wR ² = 0.1344 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.354 / -0.384 | 0.542 / -0.473 | 0.270 / -0.403 |

| Verbindung | 59 | 61 | 62 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | - | 2084216 | 2084215 |
| Empirische Formel | C ₃₉ H ₅₉ AlN ₂ O | C ₄₂ H ₆₀ AlNO | C ₄₂ H ₆₉ AlBN |
| M [g/mol] | 598.86 | 621.89 | 625.77 |
| Temperatur [K] | 296(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> $\bar{1}$ |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 16.673(3) | 10.154(4) | 9.255(3) |
| <i>b</i> [Å] | 12.568(2) | 35.675(14) | 13.353(3) |
| <i>c</i> [Å] | 17.687(3) | 10.784(4) | 17.129(5) |
| α [°] | 90 | 90 | 83.886(6) |
| β [°] | 91.857(5) | 111.840(9) | 83.022(11) |
| γ [°] | 90 | 90 | 71.208(7) |
| Volumen [Å ³] | 3704.1(11) | 3626(2) | 1984.1(9) |
| Z | 4 | 4 | 2 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.074 | 1.139 | 1.047 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.085 | 0.088 | 0.079 |
| <i>F</i> (000) | 1312 | 1360 | 692 |
| Beugungsbereich | 1.222 bis 27.101° | 2.422 bis 26.371° | 2.081 bis 26.022° |
| Gemessene Reflexe | 55306 | 63976 | 68687 |
| Unabhängige Reflexe | 8175 | 7422 | 7759 |
| minimale/maximale Transmission | 0.5221/0.7456 | 0.6758/0.7454 | 0.7036/0.7383 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 8175 / 401 / 1 | 7422 / 419 / 0 | 7759 / 425 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.060 | 1.050 | 1.021 |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0815, wR ² = 0.1836 | R ₁ = 0.0505, wR ² = 0.1079 | R ₁ = 0.0455, wR ² = 0.1097 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.1144, wR ² = 0.2019 | R ₁ = 0.0814, wR ² = 0.1204 | R ₁ = 0.0579, wR ² = 0.1185 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.844 / -0.396 | 0.297 / -0.297 | 0.494 / -0.302 |

| Verbindung | 63 | 65 | 66 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | - | 2088758 | - |
| Empirische Formel | C ₃₉ H ₆₄ Al ₂ | C ₂₉ H ₃₇ Al | C ₂₉ H ₆₁ AlBr ₃ LiN ₄ |
| M [g/mol] | 586.86 | 412.56 | 739.46 |
| Temperatur [K] | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | triklin | triklin |
| Raumgruppe | $P \bar{1}$ | $P \bar{1}$ | $P \bar{1}$ |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| a [Å] | 10.628(2) | 11.460(3) | 9.988(4) |
| b [Å] | 10.9406(19) | 13.928(4) | 10.542(4) |
| c [Å] | 16.922(4) | 17.400(4) | 18.639(9) |
| α [°] | 98.294(9) | 105.12(2) | 85.563(12) |
| β [°] | 100.824(10) | 93.95(2) | 88.688(17) |
| γ [°] | 109.297(6) | 111.893(12) | 78.629(12) |
| Volumen [Å ³] | 1778.3(6) | 2444.4(11) | 1918.2(14) |
| Z | 2 | 4 | 2 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.096 | 1.121 | 1.280 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.106 | 0.096 | 3.199 |
| $F(000)$ | 648 | 896 | 768 |
| Beugungsbereich | 2.318 bis 26.371° | 2.105 bis 26.502° | 2.080 bis 25.736° |
| Gemessene Reflexe | 35613 | 58594 | 56645 |
| Unabhängige Reflexe | 7245 | 10092 | 7259 |
| minimale/maximale Transmission | 0.7087/0.7454 | 0.6832/0.7454 | 0.5532/0.7453 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 | Full-matrix least-squares on F^2 |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 7245 / 468 / 276 | 10092 / 569 / 0 | 7259 / 361 / 333 |
| GOF von F^2 | 1.064 | 1.045 | 1.130 |
| finale R-Werte [$I > 2\sigma(I)$] | R ₁ = 0.0376, wR ² = 0.0913 | R ₁ = 0.0497, wR ² = 0.1174 | R ₁ = 0.0799, wR ² = 0.2516 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0424, wR ² = 0.0943 | R ₁ = 0.0665, wR ² = 0.1257 | R ₁ = 0.1010, wR ² = 0.2648 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.332 / -0.235 | 0.682 / -0.364 | 2.525 / -1.386 |

| Verbindung | 68 | 71 | 72 |
|---|--|---|---|
| CCDC-Nummer | 2088757 | - | - |
| Empirische Formel | C ₃₂ H ₃₄ Al ₂ | C ₄₀ H ₅₂ Al ₂ Li ₂ | C ₄₀ H ₅₂ Al ₂ Li ₂ |
| M [g/mol] | 472.55 | 600.65 | 600.65 |
| Temperatur [K] | 95(2) | 100(2) | 103(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | triklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 1 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 1 |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 8.6539(19) | 9.719(2) | 9.1050(15) |
| <i>b</i> [Å] | 8.928(2) | 18.802(4) | 10.3455(17) |
| <i>c</i> [Å] | 8.996(4) | 10.3252(19) | 10.8349(19) |
| α [°] | 81.732(8) | 90 | 77.539(4) |
| β [°] | 72.45(3) | 103.932(12) | 67.204(4) |
| γ [°] | 83.028(9) | 90 | 74.989(4) |
| Volumen [Å ³] | 653.5(4) | 1831.3(7) | 901.1(3) |
| Z | 1 | 2 | 1 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.201 | 1.089 | 1.107 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.130 | 0.104 | 0.106 |
| <i>F</i> (000) | 252 | 648 | 324 |
| Beugungsbereich | 2.313 bis 26.369° | 2.303 bis 30.528° | 2.713 bis 26.368° |
| Gemessene Reflexe | 5089 | 44960 | 8544 |
| Unabhängige Reflexe | 2641 | 5596 | 3671 |
| minimale/maximale Transmission | 0.7132/0.7455 | 0.6677/0.7461 | 0.6397/0.7454 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 2641 / 157 / 0 | 5596 / 303 / 0 | 3671 / 205 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.067 | 1.250 | 1.050 |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0297, wR ² = 0.0798 | R ₁ = 0.0686, wR ² = 0.1544 | R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.1034 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0320, wR ² = 0.0817 | R ₁ = 0.0719, wR ² = 0.1560 | R ₁ = 0.0543, wR ² = 0.1096 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.339 / -0.170 | 0.910 / -0.414 | 0.383 / -0.213 |

| Verbindung | 74 | 75 | 78 |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | 2088754 | - | 2088751 |
| Empirische Formel | C ₁₆ H ₁₈ AlBrO | C ₁₆ H ₁₈ AlIO | C ₇₀ H ₇₅ Al ₂ O ₂ Si ₂ |
| M [g/mol] | 333.19 | 380.18 | 1058.44 |
| Temperatur [K] | 105(2) | 103(2) | 100(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | triklin |
| Raumgruppe | C2/c | C2/c | P 1 |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 25.3861(8) | 25.876(5) | 10.039(2) |
| <i>b</i> [Å] | 7.1604(3) | 7.1325(12) | 13.899(2) |
| <i>c</i> [Å] | 18.1719(6) | 18.226(5) | 22.275(6) |
| α [°] | 90 | 90 | 104.494(13) |
| β [°] | 108.6420(10) | 108.174(16) | 94.867(17) |
| γ [°] | 90 | 90 | 98.565(13) |
| Volumen [Å ³] | 3129.89(19) | 3196.0(13) | 2951.4(11) |
| Z | 8 | 8 | 2 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.414 | 1.580 | 1.191 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 2.673 | 2.049 | 0.135 |
| <i>F</i> (000) | 1360 | 1504 | 1130 |
| Beugungsbereich | 2.430 bis 26.371° | 1.657 bis 26.021° | 2.385 bis 26.372° |
| Gemessene Reflexe | 27716 | 27266 | 65778 |
| Unabhängige Reflexe | 3194 | 3153 | 11953 |
| minimale/maximale Transmission | 0.6263/0.7454 | 0.6510/0.7454 | 0.7124/0.7454 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3194 / 202 / 422 | 3153 / 231 / 174 | 11953 / 691 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.089 | 1.036 | 0.998 |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0557, wR ² = 0.1314 | R ₁ = 0.0547, wR ² = 0.1404 | R ₁ = 0.0373, wR ² = 0.1095 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0653, wR ² = 0.1382 | R ₁ = 0.0852, wR ² = 0.1598 | R ₁ = 0.0431, wR ² = 0.1146 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 1.455 / -1.115 | 2.039 / -0.984 | 0.631 / -0.502 |

| Verbindung | 80 | 83 | 84 |
|---|---|--|--|
| CCDC-Nummer | 2088750 | 2088753 | 2088752 |
| Empirische Formel | C ₂₀ H ₂₁ AlOS | C ₃₃ H ₃₂ AlBrN ₂ | C ₂₁ H ₂₄ AlBrN ₂ |
| M [g/mol] | 336.41 | 563.49 | 411.31 |
| Temperatur [K] | 103(2) | 100(2) | 103(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | Orthorhombisch | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | <i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 7.1151(11) | 8.523(3) | 8.3702(2) |
| <i>b</i> [Å] | 15.212(3) | 19.290(7) | 23.2949(6) |
| <i>c</i> [Å] | 16.066(3) | 8.998(3) | 20.4550(5) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 90 | 105.63(2) | 98.1890(10) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 1739.0(5) | 1424.6(9) | 3947.71(17) |
| Z | 4 | 2 | 8 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.285 | 1.314 | 1.384 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 0.238 | 1.498 | 2.133 |
| <i>F</i> (000) | 712 | 584 | 1696 |
| Beugungsbereich | 2.678 bis 26.369° | 2.111 bis 26.019° | 2.458 bis 26.371° |
| Gemessene Reflexe | 24794 | 26986 | 28141 |
| Unabhängige Reflexe | 3531 | 2888 | 8050 |
| minimale/maximale Transmission | 0.4385/0.7454 | 0.3957/0.5068 | 0.4959/0.5662 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 3531 / 210 / 0 | 2888 / 175 / 0 | 8050 / 459 / 0 |
| GOF von <i>F</i> ² | 0.966 | 1.114 | 1.070 |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0425, wR ² = 0.0928 | R ₁ = 0.0339, wR ² = 0.0994 | R ₁ = 0.0321, wR ² = 0.0818 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0658, wR ² = 0.1023 | R ₁ = 0.0376, wR ² = 0.1018 | R ₁ = 0.0392, wR ² = 0.0853 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.946 / -0.336 | 0.950 / -0.671 | 0.890 / -0.669 |

| Verbindung | 85 | 86 | 93 |
|---|--|--|---|
| CCDC-Nummer | 2088759 | 2088755 | 2088760 |
| Empirische Formel | C ₃₂ H ₃₉ AlBrN | C ₁₉ H ₁₈ AlBrN ₂ | C ₆₁ H ₇₉ Al ₂ B ₂ Br ₂ N ₂ O ₂ |
| M [g/mol] | 544.53 | 381.24 | 1107.66 |
| Temperatur [K] | 296(2) | 103(2) | 103(2) |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 | MoK α 0.71073 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 10.4798(12) | 8.4472(3) | 15.9465(6) |
| <i>b</i> [Å] | 15.3785(17) | 14.5331(5) | 17.2519(7) |
| <i>c</i> [Å] | 17.510(2) | 14.8704(6) | 21.7463(9) |
| α [°] | 90 | 90 | 90 |
| β [°] | 90.889(2) | 105.110(2) | 102.646(2) |
| γ [°] | 90 | 90 | 90 |
| Volumen [Å ³] | 2821.7(6) | 1762.43(11) | 5837.4(4) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.282 | 1.437 | 1.260 |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 1.508 | 2.383 | 1.461 |
| <i>F</i> (000) | 1144 | 776 | 2324 |
| Beugungsbereich | 1.762 bis 26.370° | 2.530 bis 26.372° | 1.309 bis 26.372° |
| Gemessene Reflexe | 38353 | 18017 | 43399 |
| Unabhängige Reflexe | 5761 | 3600 | 11918 |
| minimale/maximale Transmission | 0.4058/0.5626 | 0.6656/0.7454 | 0.6227/0.7451 |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 5761 / 324 / 0 | 3600 / 210 / 0 | 11918 / 686 / 113 |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.030 | 1.098 | 1.026 |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0426, wR ² = 0.1070 | R ₁ = 0.0342, wR ² = 0.0757 | R ₁ = 0.0553, wR ² = 0.1386 |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0651, wR ² = 0.1187 | R ₁ = 0.0488, wR ² = 0.0819 | R ₁ = 0.0816, wR ² = 0.1549 |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 0.737 / -0.667 | 0.396 / -0.499 | 1.213 / -0.673 |

| Verbindung | 102 | | |
|---|--|--|--|
| CCDC-Nummer | - | | |
| Empirische Formel | C ₄₂ H ₅₂ AlBr ₃ N | | |
| M [g/mol] | 848.36 | | |
| Temperatur [K] | 296(2) | | |
| Strahlung, λ [Å] | MoK α 0.71073 | | |
| Kristallsystem | monoklin | | |
| Raumgruppe | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | | |
| Abmessungen der Einheitszelle | | | |
| <i>a</i> [Å] | 10.6559(6) | | |
| <i>b</i> [Å] | 23.8721(14) | | |
| <i>c</i> [Å] | 15.8757(9) | | |
| α [°] | 90 | | |
| β [°] | 96.991(2) | | |
| γ [°] | 90 | | |
| Volumen [Å ³] | 4008.4(4) | | |
| Z | 4 | | |
| Berechnete Dichte [Mg·m ⁻³] | 1.406 | | |
| Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹] | 3.071 | | |
| <i>F</i> (000) | 1736 | | |
| Beugungsbereich | 1.548 bis 26.372° | | |
| Gemessene Reflexe | 61451 | | |
| Unabhängige Reflexe | 8199 | | |
| minimale/maximale Transmission | 0.3227/0.5626 | | |
| Verfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares on <i>F</i> ² | | |
| Daten / Parameter / Einschränkungen | 8199 / 445 / 0 | | |
| GOF von <i>F</i> ² | 1.024 | | |
| finale R-Werte [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0435, wR ² = 0.1027 | | |
| R-Werte (alle Daten) | R ₁ = 0.0707, wR ² = 0.1141 | | |
| maximale/minimale Restelektronendichte [e·Å ⁻³] | 1.061 / -0.992 | | |

VI Literaturverzeichnis

- [1] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [2] R. Debar, *Die Aluminium-Industrie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1925**.
- [3] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2004**.
- [4] Ulrich Knorra, *Lightweight Des* **2012**, 5, p. 3.
- [5] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [6] W. Kaminsky, *Macromolecules* **2012**, 45, 3289–3297.
- [7] G. Fink, R. Mülhaupt und H. H. Brintzinger, *Ziegler catalysts*, Springer, Berlin, **1995**.
- [8] R. Polster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 654, 20–23.
- [9] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, p. 507.
- [10] D. J. Brauer, C. Krüger, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1979**, 34, 1293–1297.
- [11] J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1501–1502.
- [12] H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, C29-C31.
- [13] T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10031–10034.
- [14] R. Drescher, S. Lin, A. Hofmann, C. Lenczyk, S. Kachel, I. Krummenacher, Z. Lin, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 5559–5564.
- [15] a) W. Ma, C. Yu, T. Chen, L. Xu, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1160–1192; b) M. Zhao, Y. Huang, Y. Peng, Z. Huang, Q. Ma, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 6267–6295.
- [16] a) P. J. Fagan, W. A. Nugent, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1880–1889; b) X. Yan, C. Xi, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 935–946.
- [17] H. Braunschweig, I. Krummenacher, J. Wahler in *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, **2013**, 1–53.
- [18] H. Braunschweig, T. Kupfer, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 10903–10914.
- [19] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6317–6318.
- [20] M. Cyrański, T. Krygowski, A. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1333–1338.
- [21] J. Eisch, N. Hota, S. Kozima, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4575–4577.
- [22] P. Fagan, W. Nugent, J. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1880–1889.
- [23] C. Fan, W. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2955–2958.
- [24] A. Fukazawa, J. L. Dutton, C. Fan, L. G. Mercier, A. Y. Houghton, Q. Wu, W. E. Piers, M. Parvez, *Chem. Sci.* **2012**, 3, p. 1814.
- [25] J. Eisch, J. Galle, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4436–4437.
- [26] J. Eisch, J. Galle, B. Shafii, A. Rheingold, *Organometallics* **1990**, 9, 2342–2349.
- [27] H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9858–9861.
- [28] P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6074–6092.
- [29] R. Burford, B. Li, M. Vasiliu, D. Dixon, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 7823–7827.

- [30] G. Herberich, Buller, B. Hessner, W. Oschmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 253–259.
- [31] A. Hofmann, *Dissertation*, Würzburg, **2019**.
- [32] S. Yruegas, C. D. Martin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18358–18361.
- [33] J. H. Barnard, P. A. Brown, K. L. Shuford, C. D. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12083–12086.
- [34] a) J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985–9991; b) H. Braunschweig, I. Krummenacher, L. Mailänder, F. Rauch, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 14513–14515.
- [35] S. Yruegas, D. C. Patterson, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6658–6661.
- [36] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **2014**.
- [37] J. Eisch, R. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 257–260.
- [38] H. Hoberg, R. Krause-Göing, R. Mynott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, p. 123.
- [39] T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8148–8150.
- [40] N. Tokitoh, T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2016**, *191*, 584–587.
- [41] T. Agou, T. Wasano, T. Sasamori, J.-D. Guo, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9568–9571.
- [42] J. Li, P. Wu, W. Jiang, B. Li, B. Wang, H. Zhu, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10027–10031.
- [43] R. Köster, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1993**, *126*, 1107–1114.
- [44] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *148*, 137–146.
- [45] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 1–10.
- [46] X. Su, T. A. Bartholome, J. R. Tidwell, A. Pujol, S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 4147–4192.
- [47] K. R. Bluer, L. E. Laperriere, A. Pujol, S. Yruegas, V. A. K. Adiraju, C. D. Martin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2917–2927.
- [48] E. Clar, *Polycyclic hydrocarbons*, Academic Press, London, New York, **1964**.
- [49] H. Jiao, P. v. R. Schleyer, Y. Mo, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7075–7083.
- [50] R. Köster, G. Benedikt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 323–324.
- [51] a) M. Urban, K. Durka, P. Górka, G. Wiosna-Sałyga, K. Nawara, P. Jankowski, S. Luliński, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8642–8663; b) A. Iida, A. Sekioka, S. Yamaguchi, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, p. 1461.
- [52] a) Chung, T.-C. US Patent 6420502, **2002**; b) Chung, T.-C. US Patent 6515088, **2003**; c) M. Müller, C. Maichle-Mössmer, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9380–9383; d) S. Biswas, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4499–4506.
- [53] C. K. Narula, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 131–134.
- [54] a) A. Wakamiya, K. Mishima, K. Ekawa, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2008**, 579–581; b) M. F. Smith, S. J. Cassidy, I. A. Adams, M. Vasiliu, D. L. Gerlach, D. A. Dixon, P. A. Rupar, *Organometallics* **2016**, *35*, 3182–3191.

- [55] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.
- [56] Y. Shoji, N. Shigeno, K. Takenouchi, M. Sugimoto, T. Fukushima, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13223–13230.
- [57] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808–6811.
- [58] W. Zhang, G. Li, L. Xu, Y. Zhuo, W. Wan, N. Yan, G. He, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4444–4450.
- [59] P. E. Romero, W. E. Piers, S. A. Decker, D. Chau, T. K. Woo, M. Parvez, *Organometallics* **2003**, *22*, 1266–1274.
- [60] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, B. Twamley, B. Schiemenz, *Organometallics* **2001**, *20*, 844–849.
- [61] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564–565.
- [62] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, G. Frenking, S. Pan, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3850–3854.
- [63] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [64] K. Wentz, A. Molino, S. Weisflog, A. Kaur, D. Dickie, D. Wilson, R. J. Gilliard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**.
- [65] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, A. Kaur, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12512–12516.
- [66] J. Eisch, W. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2976–2983.
- [67] T. Matsumoto, H. Takamine, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1658–1660.
- [68] T. Matsumoto, K. Tanaka, K. Tanaka, Y. Chujo, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8697–8707.
- [69] R. Drescher, *Masterarbeit*, Würzburg, **2017**.
- [70] T. Wasano, T. Agou, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 8148–8150.
- [71] T. Takahashi, Y. Ura, Y. Li, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, M. Kotora, *Heterocycles* **2000**, *52*, p. 1171.
- [72] a) Z. X. Giustra, S.-Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1184–1194; b) G. Bélanger-Chabot, H. Braunschweig, D. K. Roy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4353–4368; c) P. G. Campbell, A. J. V. Marwitz, S.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6074–6092; d) J. J. Eisch, M. E. Healy, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4221–4222.
- [73] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1135–1141.
- [74] S. Chen, B. Li, X. Wang, Y. Huang, J. Li, H. Zhu, L. Zhao, G. Frenking, H. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13633–13637.
- [75] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [76] a) J. H. Barnard, S. Yruegas, K. Huang, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9985–9991; b) X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126–131; c) H. Braunschweig, C. Hörl, L. Mailänder, K. Radacki, J. Wahler, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9858–9861.
- [77] a) S. A. Couchman, T. K. Thompson, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11724–11726; b) H. Braunschweig, M. A. Celik, T. Dellermann, G. Frenking, K. Hammond, F. Hupp, H. Kelch, I. Krummenacher, F. Lindl, L. Mailänder, J. H. Müssig, A. Ruppert, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8006–8013.

- [78] a) P. W. Moore, P. M. Mirzayans, C. M. Williams, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3567–3571;
b) A.-K. C. Schmidt, C. B. W. Stark, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4164–4167.
- [79] L. Deng, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4320–4323.
- [80] R. Köster, A.-A. Pourzal, *Synthesis* **1973**, *1973*, 674–676.
- [81] R. Köster, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**.
- [82] S. Yow, A. E. Nako, L. Neveu, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Organometallics* **2013**, *32*, 5260–5262.
- [83] C. Böker, M. Noltemeyer, H. Gornitzka, B. O. Kneisel, M. Teichert, R. Herbst-Irmer, A. Melier, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 565–579.
- [84] C. Schnitter, H. W. Roesky, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1952–1955.
- [85] B. Fang, L. Zhang, G. Hou, G. Zi, D.-C. Fang, M. D. Walter, *Organometallics* **2015**, *34*, 5669–5681.
- [86] S. K. Mellerup, L. Häfele, A. Lorbach, X. Wang, S. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3851–3854.
- [87] W. You, X. Yan, Q. Liao, C. Xi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3930–3933.
- [88] Y. Zhang, J. Wei, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10695–10700.
- [89] J. A. Dean, N. A. Lange, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [90] E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1766–1770.
- [91] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3811–3827.
- [92] P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schüfer, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1089–1102.
- [93] F. Zettler, H. Hess, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2269–2273.
- [94] M. R. Churchill, A. H. Reis, *Dalton Trans.* **1972**, 1317–1320.
- [95] A. Hofmann, C. Pranckevicius, T. Tröster, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3625–3629.
- [96] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 564–565.
- [97] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnoekel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402–2408.
- [98] J. D. Gordon, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Commun.* **2001**, 75–76.
- [99] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1729–1731.
- [100] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421–3428.
- [101] C. Fan, W. E. Piers, M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2955–2958.
- [102] C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4099–4102.
- [103] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2981.
- [104] X. Su, J. J. Baker, C. D. Martin, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 126–131.
- [105] S. Ramakrishnan, T. C. Chung, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 1–9.

- [106] L. O. Khafizova, L. I. Khusainova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Org. Chem.* **2012**, *48*, 755–760.
- [107] L. I. Khusainova, L. O. Khafizova, T. V. Tyumkina, U. M. Dzhemilev, *Russ. J. Org. Chem.* **2014**, *50*, 309–313.
- [108] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1951–1954.
- [109] H. Braunschweig, V. Dyakonov, J. O. C. Jimenez-Halla, K. Kraft, I. Krummenacher, K. Radacki, A. Sperlich, J. Wahler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2977–2980.
- [110] J. J. Eisch, W. C. Kaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1501–1502.
- [111] C. L. Hilton, B. T. King, *Organometallics* **2006**, *25*, 4058–4061.
- [112] R. Narayan, A. P. Antonchick, *2,2'-Diiodobiphenyl*, 1–6.
- [113] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528–1532.
- [114] J. Tian, D. Sang, *Arkivoc* **2015**, *2015*, 446–493.
- [115] P. Cuadrado, A. M. González, B. González, F. J. Pulido, *Synth. Commun.* **1989**, *19*, 275–283.
- [116] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [117] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257.
- [118] M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. Sukumar Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631.
- [119] P. Bag, A. Porzelt, P. J. Altmann, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14384–14387.
- [120] C. J. Berger, G. He, C. Merten, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1475–1486.
- [121] M. Melaimi, R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10046–10068.
- [122] Y.-R. Luo, *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- [123] T. A. Bartholome, K. R. Bluer, C. D. Martin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6319–6322.
- [124] S. Yruegas, J. J. Martinez, C. D. Martin, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6808–6811.
- [125] C. Chen, C. Xi, Y. Liu, X. Hong, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5373–5376.
- [126] T. Saito, T. Yamaji, K. Hayamizu, M. Yanagisawa and O. Yamamoto, can be found under <https://sdfs.db.aist.go.jp>.
- [127] M. Schäfer, J. Schäfer, R. D. Dewhurst, W. C. Ewing, M. Krahfuß, M. W. Kuntze-Fechner, M. Wehner, C. Lambert, H. Braunschweig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8603–8609.
- [128] K. Tamagawa, T. Iijima, M. Kimura, *J. Mol. Struct.* **1976**, *30*, 243–253.
- [129] Y.-R. Luo, *Int. J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 453–466.
- [130] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2938–2940.
- [131] P. A. Chase, W. E. Piers, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12911–12912.
- [132] T. E. Field-Theodore, D. J. D. Wilson, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8035–8041.
- [133] D. K. Roy, T. Tröster, F. Fantuzzi, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, K. Radacki, C. Pranckevicius, B. Engels, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**.
- [134] T. Tröster, *Masterarbeit*, Würzburg, **2019**.
- [135] F. Endres, *Bachelorarbeit*, Würzburg, **2020**.

- [136] A. V. Korolev, E. Ihara, I. A. Guzei, V. G. Young, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8291–8309.
- [137] C. K. Narula, H. Noeth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532–2539.
- [138] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, A. Kaur, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12512–12516.
- [139] A. Dimitrov, D. Heidemann, E. Kemnitz, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10807–10814.
- [140] N. C. Means, C. M. Means, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1466–1468.
- [141] R. J. Wehmschulte, M. A. Khan, B. Twamley, B. Schiemenz, *Organometallics* **2001**, *20*, 844–849.
- [142] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, J. Wahler, K. Radacki, T. Kupfer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12229–12233.
- [143] H. Braunschweig, C.-W. Chiu, K. Radacki, T. Kupfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2041–2044.
- [144] W. Yang, K. E. Krantz, L. A. Freeman, D. A. Dickie, A. Molino, G. Frenking, S. Pan, D. J. D. Wilson, R. J. Gilliard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3850–3854.
- [145] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [146] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [147] P. Fagan, W. Nugent, J. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1880–1889.
- [148] E. Negishi, S. Holmes, J. Tour, J. Miller, F. Cederbaum, D. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336–3346.
- [149] L. Liu, W.-X. Zhang, Q. Luo, H. Li, Z. Xi, *Organometallics* **2010**, *29*, 278–281.
- [150] E. V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 457–460.
- [151] P. Duval, C. Burns, D. Clark, D. Morris, B. Scott, J. Thompson, E. Werkema, L. Jia, R. Andersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357–3361.
- [152] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421–3428.
- [153] H. Lehmkuhl, O. Olbrysch, H. Nehl, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, *1973*, 708–714.
- [154] J. Li, C. Nie, Y. Qiao, J. Hu, Q. Li, Q. Wang, X. Pu, L. Yan, H. Qian, *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, *178*, 433–445.
- [155] T. K. Dougherty, K. S. Y. Lau, F. L. Hedberg, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5273–5280.
- [156] T. Takahashi, Y. Ura, Y. Li, F.-Y. Tsai, K. Nakajima, M. Kotora, *Heterocycles* **2000**, *52*, p. 1171.
- [157] T. Seki, K. Kobayashi, H. Ito, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6700–6703.